



IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- Mathematical modeling of physical and chemical processes in porous media in solving the problems of nanocomposite materials and water-filling
 - Research on the impact of nano carbon fillers on the morphology of epoxy binder
 - Production method of nanostructured wood-polymer composition with microwave application
 - Potentiometric method for assessing the pozzolanic activity of highly dispersed materials
-
- Математическое моделирование физико-химических процессов в пористых средах при решении задач создания нанокомпозиционных материалов и влагонаполнения
 - Исследование влиянияnanoуглеродных наполнителей на морфологию эпоксидного связующего
 - Способ производства наноструктурированной древесно-полимерной композиции с СВЧ – применением
 - Потенциометрический метод оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL
PROPERTY (CHINA)



NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

ISSN 2075-8545 (online)

«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

EXECUTIVE EDITORIAL SECRETARY – Vladimir I. VEDENYAPIN, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.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 – Zhanna V. PISARENKO, Dr. Sci. (Econ.), Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.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

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

Wenlong BAI, Ph.D., Beijing Institute of Intellectual Property, Beijing, China

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 «NanoStroitelstvo», 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., Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Vice Rector for Research, Saint Petersburg, Russian Federation

Leonid M. LYNKOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarusian 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. Grebenchikov 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., Associate Professor, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Department of General Civil Engineering, Szczecin, Poland

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

Rongming WANG, Ph.D., Prof., Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Mathematics and Physics University of Science and Technology Beijing, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Beijing, China

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 № ФС77 – 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 № 4 (Vol. 15) is 30.08.2023

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL PROPERTY
(CHINA)

CONTENTS

PUBLISHER INFORMATION	295
CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE	
<i>Kuzina V.V., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Koshev A.N.</i>	
Mathematical modeling of physical and chemical processes in porous media in solving the problems of nanocomposite materials and water-filling.....	298
<i>Slavcheva G.S., Razov I.O., Solonina V.A., Panchenko Y.F.</i>	
Justification of the criteria requirements for fillers in mixtures for 3D construction printing.....	310
<i>Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Buryanov A.F., Lukyanova N.A., Inozemtsev A.S., Inozemtsev S.S.</i>	
Formation of porous structures in production technology of construction materials based on building gypsum plaster	319
DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS	
<i>Ilyina V.N., Ilyin S.V., Khalikova G.R., Gafarova V.A., Kuzeev I.R.</i>	
Research on the impact of nano carbon fillers on the morphology of epoxy binder	328
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
<i>Wuhan University of Technology.....</i>	337
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
<i>Boev E.V., Kasyanova L.Z., Islamutdinova A.A., Aminova E.K.</i>	
Production method of nanostructured wood-polymer composition with microwave application.....	342
RESEARCH RESULTS OF SCIENTISTS AND SPECIALISTS	
<i>Sokolova Y.V., Ayzenshtadt A.M., Frolova M.A., Shinkaruk A.A., Makhova T.A.</i>	
Potentiometric method for assessing the pozzolanic activity of highly dispersed materials	349
<i>Dorogaya E.S., Suleymanov R.R., Kuzina E.V., Yurkevich M.G., Bakhmet O.N.</i>	
On the possibility of utilizing sodium lignosulfonate as a nano-organic foundation for creating soil-like bodies in the purposes of technogenic-degraded land rehabilitation.....	359
<i>Rada A.O., Kuznetsov A.D., Zverev R.E., Timofeev A.E.</i>	
Automation of monitoring construction works based on laser scanning from unmanned aerial vehicles.....	373
PUBLISHING ETHICS	
AUTHOR GUIDELINES.....	387

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 научно-технических 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, высокоеффективном 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, д-р 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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИИ – ВЕДЕНИЯПИН Владимир Иванович, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.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 – ПИСАРЕНКО Жанна Викторовна, д-р экон. наук, профессор кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.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

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

БАЙ Вэньлун, д-р философии, Пекинский институт интеллектуальной собственности, г. Пекин, Китай

ФИГОВСКИЙ Олег Львович, д-р техн. наук, Израильский исследовательский центр Polymate, Nanotech Industries, Inc., г. Дейли-Сити, Калифорния, США; г. Мигдал-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, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, проректор по научной работе, г. Санкт-Петербург, 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 Негеве, 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, Институт 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, доктор наук, Западно-Поморский технологический университет, факультет гражданского и экологического строительства, факультет общего гражданского строительства, г. Щецин, Польша

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 (Научно-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

ВАН ЖУНМИН, д-р философии, профессор, Пекинский Центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Школа математики и физики Пекинского университета науки и технологий, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, г. Пекин, Китай

СЮЙ 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 № 4, Том 15, 2023: 30.08.2023 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)



ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	295
СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	
Кузина В.В., Самченко С.В., Козлова И.В., Кошев А.Н. Математическое моделирование физико-химических процессов в пористых средах при решении задач создания нанокомпозиционных материалов и влагонаполнения.....	298
Славчева Г.С., Разов И.О., Солонина В.А., Панченко Ю.Ф. Обоснование критериальных требований к наполнителям в составах смесей для строительной 3D-печати	310
Курмангалиева А.И., Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Стешенко А.Б., Бурьянин А.Ф., Лукьянова Н.А., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. Формирование пористых структур в технологии производства строительных материалов на основе строительного гипса.....	319
РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Ильина В.Н., Ильин С.В., Халикова Г.Р., Гафарова В.А., Кузеев И.Р. Исследование влияния наноуглеродных наполнителей на морфологию эпоксидного связующего	328
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	
Уханьский технологический университет	337
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	
Боев Е.В., Касьянова Л.З., Исламутдинова А.А, Аминова Э.К. Способ производства наноструктурированной древесно-полимерной композиции с СВЧ – применением	342
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ	
Соколова Ю.В., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Шинкарук А.А., Махова Т.А. Потенциометрический метод оценки пуццолановой активности высокодисперсных материалов	349
Дорогая Е.С., Сулейманов Р.Р., Кузина Е.В., Юркевич М.Г., Бахмет О.Н. О возможности использования лигносульфоната натрия в качестве наноорганической основы для создания почвоподобных тел в целях рекультивации техногенно-деградированных земель	359
Рада А.О., Кузнецов А.Д., Зверев Р.Е., Тимофеев А.Е. Автоматизация мониторинга строительных работ на основе лазерного сканирования с беспилотных воздушных судов	373
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ.....	387

Mathematical modeling of physical and chemical processes in porous media in solving the problems of nanocomposite materials and water-filling

Valentina V. Kuzina^{1*} , Svetlana V. Samchenko² , Irina V. Kozlova² , Alexander N. Koshev¹ 

¹ Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

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

* Corresponding author: e-mail: kuzina-vv@rambler.ru

ABSTRACT: Introduction. The complexity and laboriousness of system studies of physical and chemical processes in the volume and at the interface of the porous medium determines the need to apply mathematical modeling. This allows not only to identify and study the determining physical and chemical processes in a porous medium, but also to solve the problems of optimization and optimal control of processes and regimes by selecting the most favorable conditions. **Methods and Materials.** The method of mathematical modeling is used to study the processes, including the creation of composite and nanocomposite materials, as well as the moistening and moisture absorption in porous materials. In this context, the porous material is treated as a pseudo-homogeneous medium with averaged physical and technological parameters. **Results.** The mathematical models of physical and chemical processes in the porous medium have been developed, the boundary conditions have been formulated, physical and effective constants have been determined. The processes in porous medium during metallization of carbon-graphite fibrous material, moistening of compacted textile material by an air flow, and moisture absorption by porous construction materials have been studied. **Discussion.** The adequacy of mathematical models to real physical and chemical processes is discussed. The results of calculations obtained by modeling equations implemented in the form of computer computational algorithms and experiments are compared. **Conclusions.** The effectiveness of the method for studying physical-chemical processes in a porous medium and for calculating optimal values of technological parameters has been established.

ACKNOWLEDGEMENTS. The research was carried out with the financial support of Moscow State University of Civil Engineering. (Contract No. PSUAC/K-23 dated 05.06.2023) within the 2023 competition for basic and applied research (R&D) by scientific teams of organizations – members and strategic partners of the Industry Consortium “Construction and Architecture” in order to implement the Development Program of Moscow State University of Civil Engineering and Architecture for 2021–2030 as part of the Strategic Academic Leadership the “Priority-2030”.

KEYWORDS: porous media, creation of composite and nanocomposite materials, mathematical modeling; moisture absorption and humidification processes

FOR CITATION: Kuzina V.V., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Koshev A.N. Mathematical modeling of physical and chemical processes in porous media in solving the problems of nanocomposite materials and water-filling. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(4): 298–309. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-298-309>. – EDN: HJIEDH.

INTRODUCTION

The concept of «porous medium» (PM) usually corresponds to a certain volume of space, in which there are both solid substance, usually called the matrix or solid phase, and voids – pores filled with air, gas or liquid of different nature. The main characteristics of PM are its porosity – the ratio of the pore volume to the total volume of the area and the reaction surface – the area of

the solid phase in a unit volume of the porous medium. When solving scientific and technological problems that involve the study of processes in porous media, both the properties of the porous materials that compose them and the mechanisms of physical and chemical homogeneous reactions in the volume and heterogeneous ones at the phase interface are used.

In most cases, to solve various scientific, materials science, technological and engineering problems, experimen-

tal studies of the macrokinetics of processes and the development of scientific and technological recommendations for the use of processes in porous materials are required. However, the complexity and labor intensity of systematic experimental studies of processes in PS determine the need for modeling, in particular, mathematical modeling of physical and chemical reactions in porous materials. Mathematical modeling makes it possible not only to identify and study the determining physical and chemical processes in the pores and on the solid phase of the porous medium, but also to solve the problems of optimization and optimal process control by selecting the most favorable conditions and modes of solving technological problems.

The aim of the work is mathematical modeling of processes: 1) creation of composite and nanocomposite materials; 2) moisture absorption in porous materials; 3) moistening of porous materials.

To create composite materials in various industries (aviation, space, engineering, medical, chemical, etc.) carbon fiber materials (CFM) are widely used, representing a volumetric-porous medium with different technological properties. Usage of CFM for the above tasks is connected with deposition of metals, alloys or their compounds on the surface of their constituent fibers. One of the promising methods for this is electrochemical, which allows controlling current and hydrodynamic regimes of electrolysis, electrolyte composition and design of the electrode system. At the same time the problem of uniform deposition of metal or CFM coating by metal with certain profile along the material thickness is solved. Obviously, an effective solution is to use methods of mathematical modeling and optimization of metal deposition processes in a flow-through three-dimensional electrode (FTE) based on CFM.

The problems of moisture absorption and moistening of porous materials arise in the implementation of various technological processes in materials science, industrial and construction ecology. As in the previous case, effective methods for calculating optimal conditions of physical-chemical processes of moisture-moisture absorption are methods of mathematical modeling of processes in porous media, based on physical-chemical theory of porous media, modern numerical methods and computational technologies.

The task of mathematical modeling of relative humidity distribution of conditioned air in porous media, in particular in the volume of compactly formed textile semifinished products, is actual both for development of theoretical positions and for improvement of technological processes of moisture absorption-moistening of materials. Significance of solution of scientific and technological problems of dampening-damping of various materials is determined by the necessity of improvement of physical and mechanical properties of dampened fibers, such as tensibility, elasticity, etc. As it is noted in literary sources, research of moisture absorption-wetting

processes, including by methods of mathematical modeling, promotes development of theoretical positions and allows to determine technological parameters providing the greatest efficiency of process [1–7].

METHODS AND MATERIALS

Mathematical models of physical and chemical processes in volumetric-porous pseudo-homogeneous media

When building mathematical models of processes in PS, we will use the idea of Academician B.Y. Zel'dovich [8], when a porous medium is represented as a pseudo-homogeneous one, in each elementary volume of which a kinetic reaction corresponding to a certain physical and chemical process takes place. Naturally, kinetic and other parameters, such as diffusion coefficient, adsorption rate constant, specific reaction surface, porosity coefficient, etc., should have some averaged values under this approach. At the same time, on the basis of theoretical ideas about the description of electrode, diffusion and hydrodynamic processes in porous media, we will give mathematical statements in the form of boundary value problems for systems of differential equations and methods of their solutions for specific technological problems.

Electrochemical metallization of carbon-graphite fibrous materials.

When creating composite and nanocomposite materials based on CFM, it is necessary to organize the process of electrochemical coating of the solid phase – porous material, ensuring uniform deposition on the carbon-graphite filaments that make up the FTE, or deposition of a certain profile along the electrode thickness. To determine the most favorable electrodeposition conditions, the use of mathematical modeling makes it possible to set and solve the optimization and optimal control of the metallization process [9].

In most electrochemical systems, the theoretical laws of migration and convection of charged particles described by systems of partial differential equations are realized [10, 11]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \bullet (z_i u_i F C_i \nabla E + C_i v), \quad (1)$$

where z_i , C_i , u_i are the charge, concentration and mobility of the i -th electroactive component in the pseudo-homogeneous medium; ∇E is the gradient of the electric field potential; v is the vector of the convective solution transfer rate; t – current process time; F – Faraday number, $\nabla \bullet$ – vector divergence.

The system of differential equations (1) can be transformed taking into account pseudo-homogeneity of the medium, when in each point of the electrode space there is a reaction of metal ion deposition on the solid phase of

the medium and, as a result, there is no electro-neutrality of the solution, which is inherent to homogeneous electrochemical systems in the absence of reactions in the electrolyte volume. This entails the inequality to zero of the derivatives of the concentrations of electroactive substances (metal ions that precipitate) at any point with coordinate x along the FTE thickness, $\partial C_i / \partial x \neq 0$. Let us also consider that for most CFM metallization problems it is sufficient to consider an electrolyte with one component, the coating metal, $i = 1$, and the case where the metallization process can be modeled by a one-dimensional stationary differential equation, assuming that the same electrochemical processes occur in all sections of the FTE horizontal and vertical planes, and that the dependence of metal concentration in the FTE volume on time changes slowly during deposition and, in first approximation, these changes can be neglected. Under such conditions, in accordance with the rules for constructing mathematical models of processes in FTE described, for example, in [12], eventually, the differential relation (1) can be transformed to the following system of ordinary differential and algebraic equations:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = -\frac{\kappa_l \frac{d\kappa_T}{dx}}{\kappa_s(\kappa_s + \kappa_l)} \frac{dE}{dx} + S_v(x) \left(\frac{1}{\kappa_s} + \frac{1}{\kappa_l} \right) J_S(x), \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{S_v}{vZF} J_S(x) \quad (3)$$

with boundary conditions:

$$C(0) = C_0, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(0) = \frac{1}{\kappa_s} J, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(L) = \frac{1}{\kappa_l} J, \quad (4)$$

$$J(x) = j_0 \frac{\exp(\alpha zF((E-\phi_R)/RT)) - \exp((\alpha-1)zF(E-\phi_R)/RT)}{1 + j_0 \exp(\alpha zF(E-\phi_R)/RT)/zFK_m C}, \quad (5)$$

where J – the overall current density fed to the FTE, C_0 – metal concentration at the electrode inlet, κ_s, κ_l – the exchange current density, j_0 , α , ϕ_R – respectively, exchange current density, transfer coefficient and equilibrium potential of the electrochemical reaction; R – universal gas constant; T – absolute process temperature; K_m – mass transfer coefficient.

Depending on the selected modes of deposition of metallic sludge on CFM, some electrochemical parameters of the process and the system can be dependent on both the process time and the coordinate on the thickness of the electrode. These are such values as the specific electrical conductivity of the solid phase of the system – CFM, the specific reaction surface and the porosity factor of the electrode material. Calculation methods for the above dynamic parameters were developed by us and published, for example, in the monograph [11].

Note that the specific reaction surface, considered as a function of the electrode thickness coordinate $S_v = S_v(x)$, can be selected as the controlling action when setting the

problem of optimal control of metallization of the CFM. This is due, firstly, to the significant influence of S_v value on the resulting process parameters, such as the uniformity of deposit distribution, or the total amount of deposited metal and, secondly, to the possibility of ensuring the necessary specific surface area of FTE in different vertical sections of the electrode due to artificial compression-expansion of the cathode material (CFM) [9]. With this approach, the problem (2)–(5) can be transformed to the form necessary for realization of L.S. Pontryagin's maximum principle [12, 13], application of which allows to calculate the most effective, according to the given uniformity criterion, distribution $S(x)$.

Moistening of a porous material with moist air.

When building a mathematical model of the process of humidification of porous material by conditioned air flow, taking into account the assumptions accepted earlier, we will assume that in each elementary volume of porous space, taken as a point in the volume of medium, there is a reaction of moisture adsorption, which has its microscopic regularities.

Obviously, the most important driving forces of wet air penetration to the internal, hard-to-reach areas of the porous material are the forced air flow and the diffusion mechanism. In this case, consideration of the microscopic reaction rate of moistening of the medium should be made in accordance with the theory and practice of dependence of moisture content of the material on the relative air humidity and thermal conductivity of the medium.

Based on the law of conservation of matter, in each point of the considered medium, the change of humidity ϕ in time t obeys the equation [14]:

$$\frac{d\phi}{dt} = -\nabla \bullet (j_{con} + j_{dif}) + j_{sou}. \quad (6)$$

Here $j_{con} = \phi \bullet \vec{w}$ is the forced air flow conditioned by the presence of the initial velocity of air supply into the PM; $\vec{w} = (w_1, w_2, w_3)$ – vector of velocity of conditioned air through the PM; $j_{dif} = D \nabla(\phi)$ – the flow due to moisture diffusion; D – averaged diffusion coefficient; $j_{sou} = kF_s f(\phi)$ – negative source caused by moisture loss from humidifying air due to moisture adsorption in each point of the pseudo-homogeneous medium volume; k – adsorption rate constant per unit surface; F_s – specific surface per unit volume of PM.

The source density of moisture absorption from humidifying air $f(\phi)$ obviously depends on the mechanism of material moistening and is determined by the form of moisture bonding with a moist material [7, 14]. Many models exist to describe such a mechanism, for example [3], which, however, describe particular physical and chemical processes and are inconvenient in mathematical modeling. We have developed an original approach to the description of the moisture adsorption curve in the form of a functional dependence $f(\phi)$, presented below.

Modeling of the moisture adsorption curve.

The adsorption curve in this case represents the dependence of the equilibrium moisture content $W(x)$ in any point of pseudohomogeneous medium on the relative air humidity $\phi(x)$. Experimentally obtained adsorption curves are shown in Fig. 1.

The analysis of the curves presented in Fig. 1 makes it possible to identify two sections for the description of the experimental dependence by the analytical function: at $0 < \phi(x) < \phi_c$ (60–70%) – the section convex downward, and at $\phi_c < \phi(x) < 100\%$ – the section convex upward; ϕ_c is a certain averaged constant that has a certain value for each type of porous material. At each of the selected sections, let us establish an analytical dependence of the equilibrium moisture content on the air flow humidity $W = \phi(x)$ and use the following reasoning.

In the first segment of the curve, the growth rate of adsorbed moisture volume is proportional both to its value at a given moisture content W and to the difference $(W_M - W)$, where W_M is the limiting moisture content of the porous material. This is conditioned by the fact that, first, precipitated moisture molecules create additional adsorption centers which promotes acceleration of moistening, and second, by possibility of growth of W up to the point of W_M saturation. The result of the above reasoning is the equation

$$dW/d\phi = kW(W_M - W),$$

where k is a coefficient of proportionality.

Knowing the initial equilibrium moisture content of fibers W_n , it is not difficult to obtain the solution of this equation:

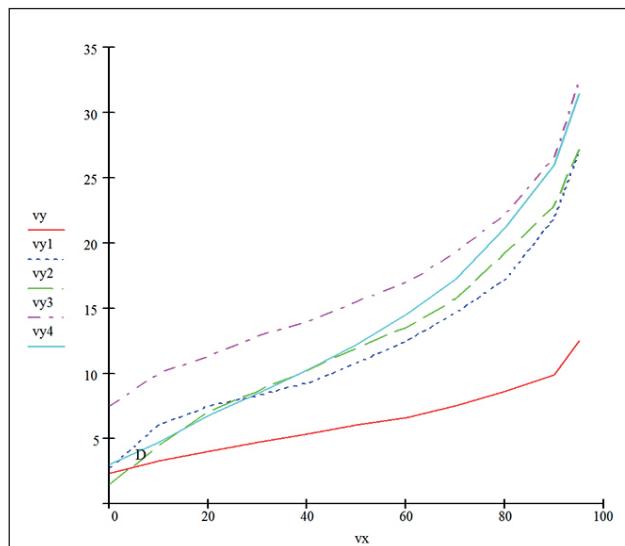


Fig. 1. Dependence of equilibrium moisture content of fibers $W = \phi(x)$: vy4 – viscose, vy3 – yarn, vy2 – wool, vy1 – roving, vy – kapron

$$W = \frac{W_n}{1 + (W_n/W_M - 1) \cdot \exp(-k\phi)}. \quad (7)$$

In the second section at $\phi \geq \phi_c$ the mechanism of moisture filling of the capillary-porous medium has a monomolecular and then a capillary character [13], which determines the exponential growth of W with increasing ϕ :

$$W = k_2 \cdot \exp(k_1(\phi - \phi_c)), \quad (8)$$

where k_1 , k_2 and ϕ_c are some effective parameters whose value can be determined by the method of least squares for each specific porous material. Combining curves (9) and (10) leads to a description of the dependence of W on ϕ as an algebraic function

$$W = k_2 \exp(k_1(\phi - \phi_c)) + \frac{W_M}{1 + (W_M/W_n - 1) \exp(-k\phi)}. \quad (9)$$

The theoretical and experimental curves corresponding to the data in Fig. 1 are shown in Fig. 2.

Parameters of curves (11), calculated by the method of least squares, are given in table 1.

Mathematical model of moisture distribution in the volume of porous medium.

Equation (6), taking into account representations (7), (8), in the expanded form looks as follows:

$$\frac{d\phi}{dt} = - \left(w_1 \frac{d\phi}{dx} + w_2 \frac{d\phi}{dy} + w_3 \frac{d\phi}{dz} \right) - D \left(\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{d^2\phi}{dz^2} \right) + kF_s f(\phi). \quad (10)$$

Let us also assume that the flow of conditioned air through the porous medium boundary allows us to simplify equation (10) to one-dimensional. This is possible, for example, when the lines of air flow through the flat boundary of the porous medium are parallel or when equation (10) can be written in cylindrical or spherical coordinates, which is often realized in real humidification technologies. The assumptions made do not limit the generality of the mathematical model, but allow avoiding cumbersome transformations when describing the solution of the problem.

Within the framework of the accepted assumptions, equation (10) is transformed to the form:

$$\frac{d\phi}{dt} = -w \frac{d\phi}{dx} - \phi \frac{dw}{dx} - D \frac{d^2\phi}{dx^2} + kF_s f(\phi). \quad (11)$$

The initial condition for problem (10) is obvious:

$$\phi(0, x) = \phi_0. \quad (12)$$

It is also obvious that at the point $x = 0$ (at the border of the porous medium – surface), through which humidification is carried out, the humidity corresponds to the humidity of conditioned air supplied to the technological zone – ϕ_1 :

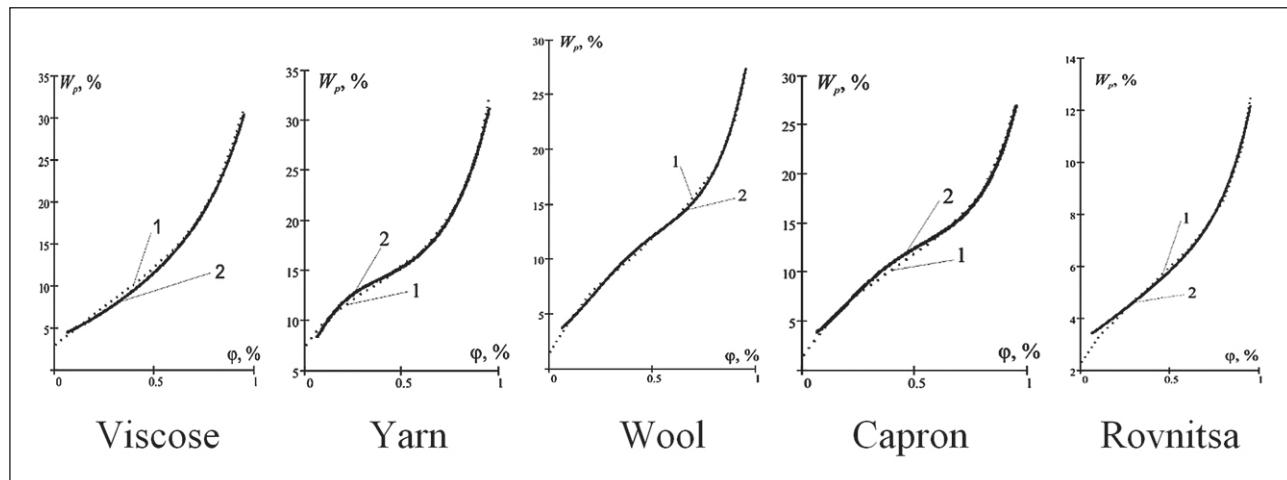


Fig. 2. Adsorption curves: 1 – experimental, 2 – calculated

Table 1

Type of material	W_n	W	k_2	k_1	k	ϕ_c	S^2
Viscose	14.9	3.5	3	4.4	3.3	0.55	2.5
Yarn	13	6	3	4.5	10	0.55	1.8
Wool	13	2.7	2	6.6	6.5	0.65	1.9
Rovnitsa	13	2.7	2	6.5	7	0.65	2.4
Capron	8.5	31	0.9	5.95	23	0.66	0.84

$$\phi(t,0) = \phi_i. \quad (13)$$

To solve problems (11)–(13) it is necessary to know the boundary condition for the derivative $d\phi(0)/dx$ at $x = 0$. Let us isolate an elementary volume in a porous medium of unit cross-sectional area and small thickness V_m and consider the change in the moisture content of air as it passes through a porous medium of a given volume.

The relative humidity of air $\phi(x)$ in this volume will change as it moves through the medium. Thus, after passing through the thickness of the medium for a distance Δ_x the air humidity will change to Φ_Δ due to moisture sorption, hence

$$\phi_0 - \phi_\Delta = (Q_p^0 - Q_p^\Delta) / Q_{max},$$

where Q_p^0, Q_p^Δ are amount of water vapor in a unit volume of moist air, respectively, before and after moistening the volume V_m of the PM; Q_{max} – the maximum amount of water vapor per unit volume of moist air. Consequently, the value $V_{max} (\phi_0 - \phi_\Delta) \cdot V_m / V_e$ is equal to the amount of moisture adsorbed in the pores of the medium volume V_m (V_e – unit volume).

At each point of the porous medium the moisture is deposited according to the law of adsorption, i.e. the

adsorption curve, which depends on the physical and chemical characteristics of the medium: $W(x) = f(\phi(x))$, where $W(x)$ is the specific moisture content of the solid component of the PM at point x . Then the amount of adsorbed moisture in the volume V_m of the medium will be $\rho S_m \int_0^{\Delta x} (f(\phi(x)) - W_0) dx$, where S_m – is the area occupied by the solid phase, ρ is the density of the PM, W_0 is the specific moisture content of the material before wetting. Thus, we obtain:

$$Q_{max} (\phi_0 - \phi_\Delta) \cdot (V_m / V_e) = \rho S_m \int_0^{\Delta x} (f(\phi(x)) - W_0) dx.$$

Let's divide both parts of this equality by Δ_x and pass to the limit at $\Delta_x \rightarrow 0$. In this case it is logical to assume that after the limit transition the area V_m will represent a part of the unit surface S_m corresponding to the pore area, i.e. $\varepsilon \cdot S_e$, where ε is the porosity coefficient. Respectively, S_m is a part of the unit surface occupied by the solid phase of the medium, i.e. $S_m = (1-\varepsilon) \cdot S_e$. We obtain the condition for the derivative function $\phi(x)$ at $x = 0$:

$$\frac{d\phi}{dx}(0) = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho}{Q_{max}} (f(\phi(0)) - W_0). \quad (14)$$

Thus, mathematical model of humidification of porous material at influence of humid air blown through it

in general statement represents non-stationary boundary problem for partial derivative equation (10)–(14).

Proceeding from real technological conditions of the considered process of moistening of porous material, it is possible to assume that in a number of cases, dependence of humidity of fibers on time in the thickness of medium can be considered as piecewise constant, since change of moisture absorption conditions occurs slowly enough and, consequently, for large time intervals, the process of moisture distribution in the PM has quasi-stationary character, therefore, in each of such intervals $d_\phi/d_t = 0$ and equation (11) is transformed to stationary form:

$$D \frac{d^2\phi}{dx^2} + w \frac{d\phi}{dx} + \phi \frac{dw}{dx} = k \cdot F_s \cdot f(\phi). \quad (15)$$

Equation (14) with initial conditions (12), (14) is a Cauchy problem for the ordinary differential equation [15] and can be solved in different ways, for example, by finite-difference ones.

In accordance with representation of fibers humidity dependence on time in the form of piecewise constant function, the whole time interval of process $[0, T]$ is divided into subintervals by T_i points, and in each of subintervals $[T_i, T_{i+1}]$ there are specific values of physical parameters of PM, which correction is necessary for each next subinterval because of material properties change as a result of moisture deposition by medium volume m on solid fibers, their swelling and, consequently, fibers radius increase, which, in its turn, leads to and Using classical expressions for determining the specific reaction surface of the fiber material and its porosity, as well as the measured average fiber radius d and the density of the wetting liquid ρ :

$$\varepsilon_m = \varepsilon - \frac{m}{\rho V}, \quad F_{S,m} = \frac{4(1-\varepsilon)}{d} \sqrt{1 + \frac{m}{\rho V(1-\varepsilon)}}, \quad v_m = \frac{v}{\varepsilon_m}. \quad (16)$$

For calculations using equations (12), (13), (15), (16) the Runge-Kutta method with automatic selection of the integration step was used.

Moisture absorption in lime composites.

The penetration of humid air to the internal parts of the porous composite is carried out mainly by the diffusion mechanism. Air movement due to forced or natural convection seems to be less important in this case because of the sufficient density of the material and its porosity, which is less than 50% of the total volume of the material.

The mechanism of the reaction of moisture absorption, as in the case of moistening of porous fiber material, is determined by the moisture adsorption curve, the concrete form of which depends, of course, on the material properties. In this case, the mathematical model of the adsorption curve, the method of modeling and all the conclusions concerning its properties made above are also true for the process under consideration.

Similarly, as it was done for the previous problem, the mathematical description of adsorption patterns of moisture absorption of the curve of dependence of equilibrium moisture content of material W on relative air humidity ϕ is obtained:

$$W = \begin{cases} \frac{W_H}{W_M + (1 - \frac{W_H}{W_M})e^{-kW_M(\phi - \phi_0)}}, & \phi < \phi_c, \\ W_M e^{k_2(\phi - \phi_c)}, & \phi \geq \phi_c. \end{cases} \quad (17)$$

Here W_H – initial value of moisture content; W_M – maximum possible moisture content of the material; k_1, k_2 and ϕ_c – operating parameters, whose value is determined by mathematical processing of experimental curves using the least squares method.

As before, we will assume that the process of moisture absorption, in first approximation, is one-dimensional in spatial coordinates, and we will study its regularities using a one-dimensional mathematical model.

Based on the basic equation of moisture mass transfer in porous media (10), taking into account assumptions and equations made, mathematical description of the process of moisture absorption can be written in the following form

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - k S f(\phi). \quad (18)$$

Here: D is effective diffusion coefficient; S is specific surface area per unit volume of material; k is some constant; $0 \leq x \leq L$, L is thickness of porous material.

The solution of equation (18) is obtained using the source function [16], it is assumed that outside the wetted material array $x \leq 0$ and $x \geq L$, $f(x) = 0$:

$$\phi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta) G(x, \theta, t) d\theta, \quad G(x, \theta, t) = \frac{e^{-kSt}}{2\sqrt{Dt\pi}} e^{-\frac{(x-\theta)^2}{4Dt}}. \quad (19)$$

When the humidification process can be considered stationary, equation (18) is simplified:

$$D \frac{d^2 \phi}{dx^2} - k S f(\phi) = 0. \quad (20)$$

If the initial air humidity $\phi \geq \phi_c$ is significant, only the second part of the adsorption curve (convex upward) can be considered

$$k S f(\phi) = W_M e^{k_2(\phi - \phi_c)},$$

which allows us to write the equation for calculating the moisture content of the porous medium as

$$D \frac{d\phi^2}{dx^2} - W_M e^{k_2(\phi - \phi_c)} = 0. \quad (21)$$

The solution of the differential equation (21) is not difficult and represents the following system of algebraic expressions:

$$\begin{cases} c_1 = \frac{L^2 \frac{W_M}{2D} - \frac{1}{(k_2)^2} [e^{-k_2(\phi_L - \phi_C)} - e^{-k_2(\phi_0 - \phi_C)}]}{\phi_L - \phi_0}; \\ c_2 = -\frac{e^{-k_2(\phi_L - \phi_C)}}{(k_2)^2} - \frac{\phi_0 - \phi_C}{\phi_L - \phi_0} \left[L^2 \frac{W_M}{2D} - \frac{1}{(k_2)^2} [e^{-k_2(\phi_L - \phi_C)} - e^{-k_2(\phi_0 - \phi_C)}] \right]; \\ \frac{W_M}{W(x) \cdot (k_2)^2} - \frac{c_1}{k_2} \ln \frac{W_M}{W(x)} + c_2 = x^2 \frac{W_M}{2D}. \end{cases} \quad (22)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Metallization of carbon-graphite fibers.

In order to improve the properties of composite and nanocomposite materials created on the basis of CFM, mathematical modeling and optimization of metal deposition processes in FTE were performed.

Verification of the obtained models was based on the experimental studies performed by V.K. Varentsov [17, 18] suggesting modification of surface properties of CFM of a certain grade in order to obtain uniform precipitation during metallization of the material by electrochemical method. Woven, nonwoven, and combined carbon materials differing in specific conductivity, reaction surface, and porosity were used [19–22]. Electrochemical modification of CFMs was carried out in solutions of various electrolytes by anodic polarization or sequentially by cathodic-anodic polarization, or by various combinations thereof. It was shown that as a result of electrochemical treatment, the hydrophilic properties of the material significantly improve, which is due to an increase in the number of surface oxygen-containing groups.

Deposition of metals on pre-treated electrochemical materials allows to calculate the optimal modes of elec-

trodeposition, which makes it possible to obtain uniformly distributed metal precipitations over the thickness of the electrode, improve structure, morphology and composition of precipitations, hence, the properties of the composite material (Fig. 3).

As an illustration of efficiency of using mathematical modeling when solving the problems of determining the effective technological regimes of metallization of CFM was chosen the problem of coating CFM brand VVP-66-95 with silver electroplating from sulfuric acid thiourea solution. The results of calculations of metal distribution on FTE thickness by mathematical model (2)–(5) and, for comparison, experimental data of silver distribution are shown in Fig. 4.

As an illustration of the efficiency of using the method of mathematical modeling when solving problems on determining the effective technological regimes of metallization of CFM was selected the task of coating CFM brand VVP-66-95 with silver electroplating precipitate from sulfuric acid thiourea solution with the following parameters of the electrochemical system: electrode thickness – 1 cm; current density – 0.2 A/m², solution flow rate – 0.56 cm/sec; specific surface area – 255 cm²/cm³, specific electrical conductivity – 0.03 S/cm, porosity – 0.95; specific electrical conductivity of solution – 0.1 S/cm; electrolysis time – 60 min; composition of electrolyte: H₂SO₄ – 0.5 mol/liter, thiourea – 50 g/liter, silver – 76 mg/liter. Results of calculations of metal distribution on FTE thickness by mathematical model (2)–(5) and, for comparison, experimental data of silver distribution are shown in Fig. 4.

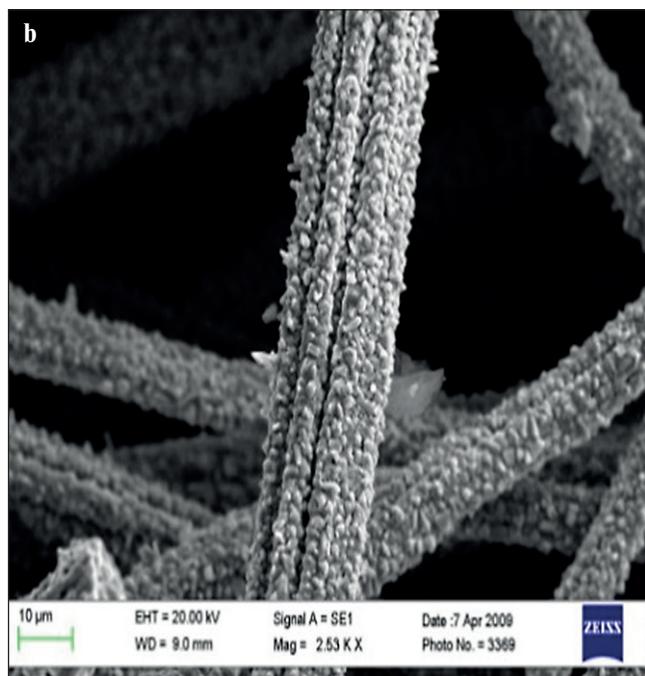
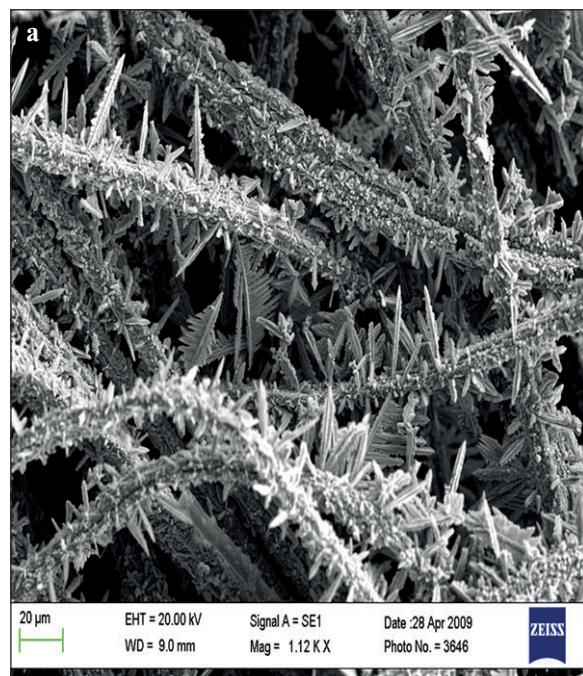


Fig. 3. Microphotographs of copper precipitation on the initial (a) and electrochemically modified (b) CFM

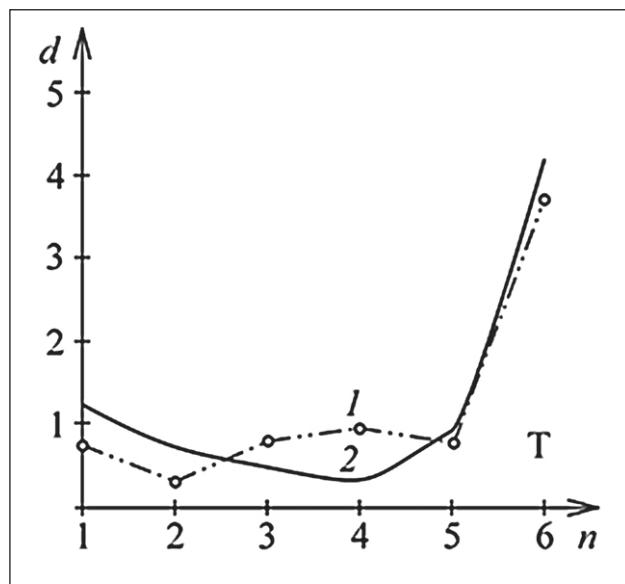


Fig. 4. Distribution of silver deposit by electrode thickness: 1 – experiment, 2 – calculation; d – ratio of metal mass to CFM mass; n – layer number; T – back side of electrode

Let's emphasize that nanosized particles of metals can be electrolytically deposited on the surface of CFM fibers, which makes it possible to obtain dense coatings of carbon-graphite fibers with a given profile. As an illustration, here are photos of platinum precipitation morphology on carbon-graphite filaments, Fig. 5.

The correspondence of the presented in Fig. 4 experimental and calculated curves of silver distribution over the thickness of the FTE with cathode from the selected FCM confirms the effectiveness of the above mathematical models and calculation algorithms used by

us, described above and in our other works, for example [9, 11, 13, etc.]. It is reasonable to conduct numerical experiments to study the processes of metal electrodeposition when creating composite materials with a certain morphology and distribution of metal precipitation on the surface of FCM fibers.

Forced humidification of compactly formed textile fibers.

Representation of a wetted material as a limited PM with basic effective characteristics distributed over its volume allowed to develop a mathematical model in the form of a boundary problem of mathematical physics, which allows calculating the distribution of relative humidity in the porous medium volume during its moistening by a moist air flow.

To illustrate the efficiency of the algorithm, Fig. 6 shows the results of calculating the change of relative humidity in the volume of a PM under the linear law of change in the velocity of humidifying air $w(x) = \gamma x + \mu$.

The results of calculations and experimental data show their sufficient correlation. Both from calculations and from experiments, it follows that an increase in the velocity of humidifying air contributes to a more uniform distribution of moisture in the volume of the humidified material. At the same time, it is obvious that increasing the intensity of blowing wet air through a compactly formed textile material requires either increasing the capacity of the ventilation device or increasing the porosity of the material.

Moisture absorption in porous building materials.

Fig. 7 shows calculated (curves) and experimental (points) data of moisture absorption for two porous materials: foamed vermiculite sand (1) and aluminosilicate ash microspheres (2). For the numerical implementation of the mathematical model (22), the following param-

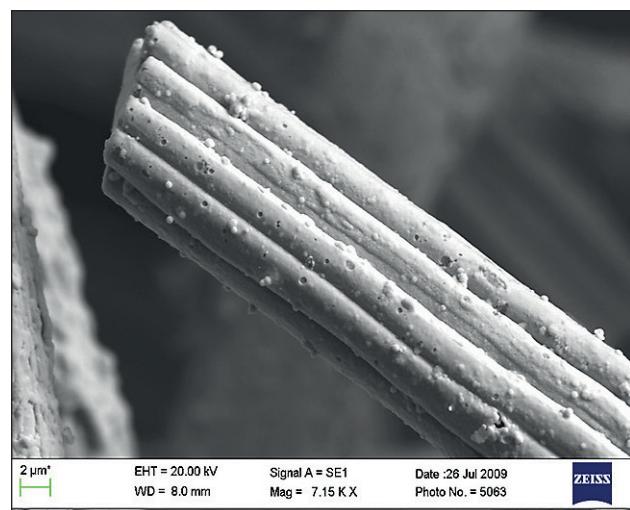
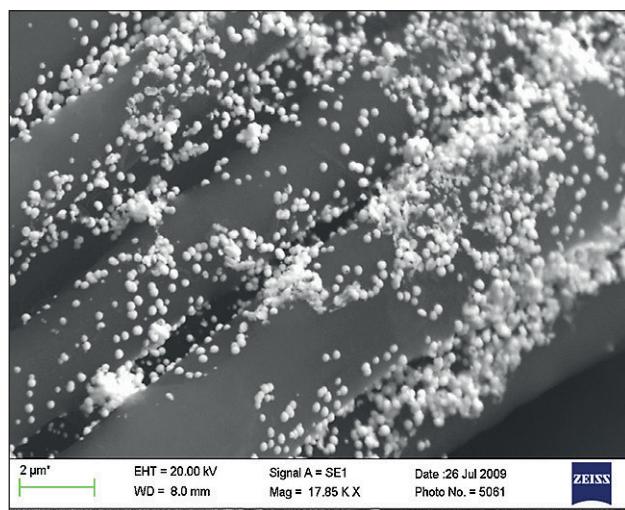


Fig. 5. Microphotographs of platinum sediments on CFM

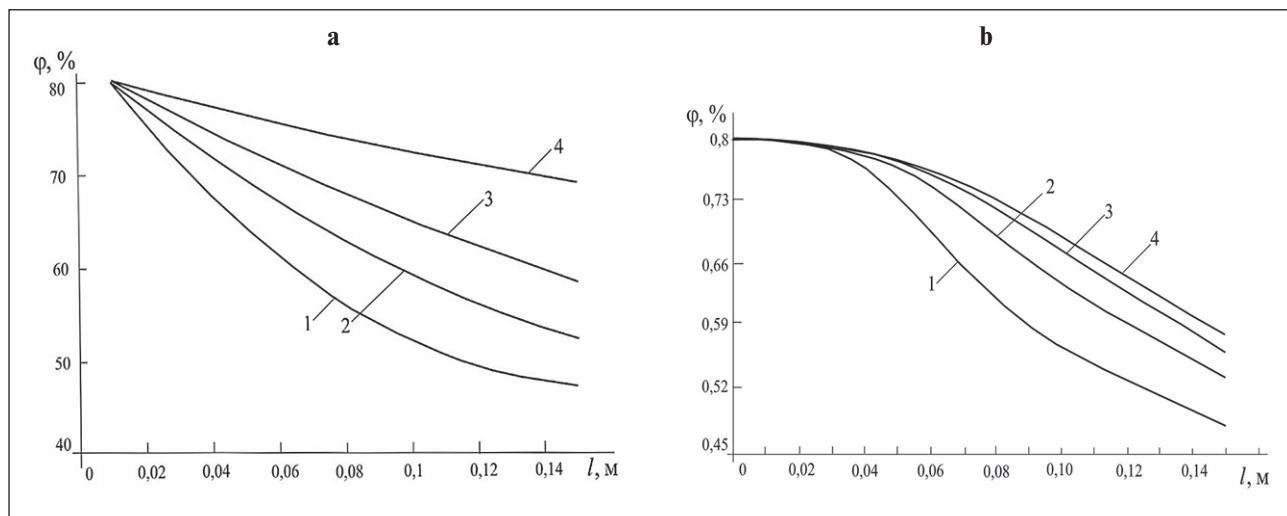


Fig. 6. Effect of initial air flow velocity v on the distribution of relative humidity in the volume of PM, taking into account the linear velocity drop in the volume of the medium: a – calculated, b – experimental curves (1) – (4), respectively, at $v = 2, 4, 6, 8$ m/s

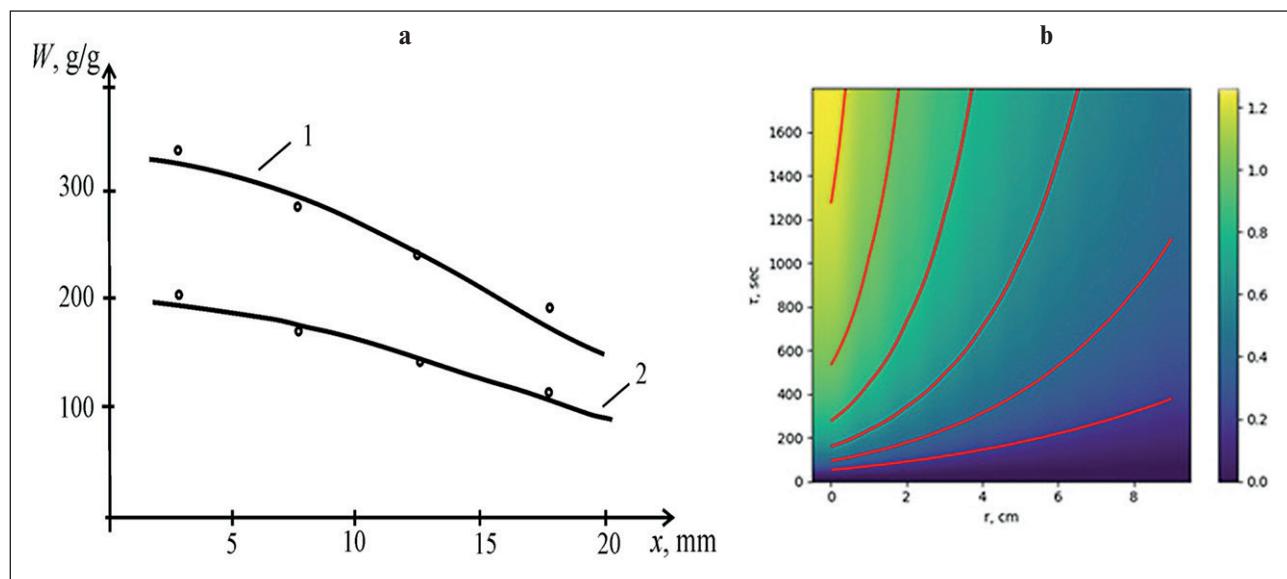


Fig. 7. Distribution of moisture content in the finishing coating: a – calculation in blown vermiculite sand (curve 1), in ash microspheres of aluminosilicate (2); points – experiment; b – moisture distribution in the volume of porous material with the process time.

eter values found from experimental adsorption curves were used: $k_2 = 0.016$, $L = 2$ cm, $(0) = 100$, $\phi(L) = 50$ and diffusion coefficients $D_1 = 7.67 \times 10^{-5}$ and $D_2 = 3.43 \times 10^{-5}$ cm²/sec for the corresponding curves [23].

The calculated and experimental curves presented in Fig. 7a, show good agreement, and, consequently, the effectiveness of the mathematical model. Fig. 7b allows us to conclude about sufficient difficulties of the process penetration into the material thickness even at significantly long wetting time.

Analyzing the results of calculations, we can conclude that, apparently, the diffusion coefficient value significantly affects the moistening process of a porous material and can be used as a measure of the possible moisture content of the composite.

It should be noted that for the calculations, computer programs were developed using the mathematical environment MathCAD and the Python programming language with the libraries/modules Numpy, Scipy and Matplotlib.

CONCLUSION

Thus, the research presented in this paper utilizes methods of mathematical modeling of physical and chemical processes in PM based on theoretical ideas about electrode, diffusion, migration, adsorption processes and their distribution in pseudo-homogeneous systems. On the basis of representation of porous material in the form of pseudo-homogeneous medium characterized by averaged physical and technological parameters as well as on the basis of physical and mathematical description of processes in PM mathematical models are constructed and boundary conditions for calculation of physical and chemical processes distribution in the considered porous medium at solution of problems 1) metallization of carbon-graphite material when creating composite and nanocomposite materials on its basis; 2) moistening of fibrous material by a forced flow of conditioned air; 3) moisture absorption by porous building materials.

Some characteristics of PM and kinetic parameters available in description of mathematical models (for example, specific reaction surface, material porosity coefficient) can change during both metallization and moisture absorption-humidification processes of porous material, and both towards increase and towards decrease of their values. Other dynamic characteristics of processes, such as linear velocity of electrolyte or humidifying air through PM, etc., may also change. Necessary correction expressions of technological

and kinetic parameters in the process of physical and chemical reactions in PM are given in each case under consideration.

The paper provides a mathematical description of the dependence of the equilibrium moisture content of the porous material of lime composite on the relative humidity of air in the form of adsorption curves of moisture in the studied material; built a mathematical model of the moistening of dry construction mixture on the basis of the representation of some elementary volume of lime composite in the form of volume – porous medium with averaged physical and chemical parameters. A comparison of theoretical and experimental curves is presented, their good correspondence is shown.

The calculations and some analysis of the influence of the main parameters of the processes of metallization of CFM, moistening of compactly formed textile material, and the process of moisture absorption in the lime composite on the distribution of processes in the volume of the PM that constitutes the reaction pseudohomogeneous region have been performed.

The presented mathematical models for the given values of the parameters of the processes involved in the relations determined experimentally or by calculation quite adequately describe regularities of physical and chemical reactions distribution in the considered PM, and can be used for theoretical investigations of regularities, as well as for calculation of optimum values of technological parameters of the processes under consideration.

REFERENCES

1. Aristov Yu.I., Mezentsev I.V., Mukhin V.A. Investigation of moisture exchange in the flow of air through a fixed adsorbent layer. *Engineering Physical Journal*. 2005; 78(2): 44–50.
2. Gamayunov N.I., Pletnev L.V. Machine Modeling of Moisture Transfer Process in Capillary-Porous Bodies. *Materials of II All-Union Conference on Application of Mathematical Methods and Computers in Soil Science, Pushchino*, 17–19 November, 1983: 109–110.
3. Amirkhanov I.V., Pavlusova E., et al. Numerical solution of an inverse problem for the moisture transfer coefficient in a porous material (in Russian). *Materials and Structures*. 2007.
4. Mendes N., Winkelmann F.C. et al. Moisture effects on conduction loads. *Energy and Buildings*. 2003; 35:631–644.
5. Fanga X., Athienitis A.K., Fazio P.P. Methodologies for shortening test period of coupled heat-moisture transfer in building envelopes. *Applied Thermal Engineering*. 2009; 29: 787–792.
6. Steeman M., Janssens A. et al. On coupling 1D non-isothermal heat and mass transfer in porous materials with a multizone building energy simulation model. *Building and Environment*. 2010; 45: 865–877.
7. Lykov A.V. *Heat and Mass Transfer*. M.: Energia; 1972.

8. Zeldovich Y.B. To the theory of reaction on porous or powdered material. *Journal of Physical Chemistry*. 1939; 13: 163.
9. Varentsov V.K., Koshev A.N., Varentsova V.I. *Modern problems of electrolysis and optimization problems of processes in reactors with three-dimensional carbon electrodes*. Penza: Penza State University of Architecture and Civil Engineering; 2015.
10. Newman J. *Electrochemical systems*. M.: Mir; 1977.
11. Varentsov V.K., Koshev A.N., Varentsova V.I., Kuzina V.V. *Oxidation-reduction processes on flowing three-dimensional electrodes. Mathematical Modelling. Theory. Experiment: monography*. Penza: Penza State University of Architecture and Civil Engineering; 2020.
12. Moiseev N.N. *Elements of the Theory of Optimal Systems*. M.: Nauka; 1975.
13. Koshev A.N., Varentsov V.K., Sukhov I.F. Calculation of Effective Electrical Conductivity Profile of Electrochemical Reactor with Three-Dimensional Flow Electrodes. *Theoretical Foundations of Chemical Technology*. 2014; 48(2): 195–202.
14. Brunauer S. *Adsorption of Gases and Vapors. Vol. 1. Physical Adsorption*. Moscow: IL; 1948.
15. Elsholz L.E. *Differential equations and calculus of variations*. Moscow: Nauka; 1969.
16. Budak B.M., Samarsky A.A., Tikhonov A.N. *Collection of problems in mathematical physics*. 4th edition revised. M.: FIZMATLIT; 2004.
17. Varentsov V.K., Varentsova V.I. Electrodeposition of metals and their oxides on electrochemically modified three-dimensional carbon materials. *Physicochemistry of surface and protection of materials*. 2017; 53(6):616–622.
18. Varentsov V. K., Varentsova V. I. Electrolysis in electrolyte solutions – an effective way to modify the properties of carbon fiber materials. *Chemistry for sustainable development*. 2000; 3: 353–362.
19. Konkin A.A. *Carbon and other heat-resistant fibrous materials*. Moscow: Chemistry; 1974.
20. Fialkov A.S. *Carbon. Interlayer compounds and composites based on it*. Moscow: Aspect Press; 1997.
21. Varentsov V.K. Electrolysis with volumetric-porous flow electrodes in hydrometallurgy of noble metals. *Izvestiya SO AS USSR. Ser. of Chemical Sciences*. 1984; 17 (6): 106–120.
22. Varentsov V.K., Varentsova V.I. Electrolysis with flowing carbon-graphite electrodes in solving the extraction of precious metals from waste jewelry. *Chemistry for sustainable development*. 2004; 3: 293–303.
23. Koshev A.N., Loganina V.I. et al. Regularities of mass transfer in the finishing layer on the basis of a heat-insulating dry construction mixture in the process of moistening. *Regional architecture and construction*. 2018; 1: 136–141.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentina V. Kuzina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of Information and Computer Systems Department, Penza State University of Architecture and Civil Engineering, Penza, Russia, kuzina-vv@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4511-7176>

Svetlana V. Samchenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Construction Materials Science, Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Irina V. Kozlova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor, Department of Construction Materials Science, Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Alexander N. Koshev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Professor, Department of Information and Computing Systems, Penza State University of Architecture and Civil Engineering, Penza, Russia, ankoshev@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3057-4980>

CONTRIBUTIONS OF THE AUTHORS

Valentina V. Kuzina – Mathematical modeling, development of computer programs, carrying out calculations; revision of the text; conclusions.

Svetlana V. Samchenko – development of methodology of theoretical and experimental part of research; setting of calculation tasks, analysis of results.

Irina V. Kozlova – development of methodology of theoretical and experimental parts of researches; statement of calculation tasks, analysis of results.

Alexander N. Koshev – scientific supervision; formulation of the task of mathematical modeling; development of modeling methodology; development of computer programs, text writing; final conclusions.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 07.06.2023; approved after reviewing 30.06.2023; accepted for publication 10.07.2023.

Математическое моделирование физико-химических процессов в пористых средах при решении задач создания нанокомпозиционных материалов и влагонаполнения

Валентина Владимировна Кузина^{1*} , Светлана Васильевна Самченко² , Ирина Васильевна Козлова² , Александр Николаевич Кошев¹ 

¹ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: kuzina-vv@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Сложность и трудоемкость системных экспериментальных исследований физико-химических процессов в объеме и на поверхности раздела фаз пористой среды определяют необходимость применения математического моделирования. Это позволяет не только выявить и исследовать определяющие физико-химические процессы в пористой среде, но и решать задачи оптимизации и оптимального управления процессами и режимами посредством выбора наиболее благоприятных условий. **Материалы и методы.** Методом математического моделирования исследуются физико-химические процессы: 1) создание композиционных и нанокомпозиционных материалов; 2) увлажнение пористых материалов; 3) влагопоглощение в пористых материалах. Пористый материал рассматривается как псевдооднородная среда с усредненными физическими и технологическими параметрами. **Результаты.** Для всех рассматриваемых задач разработаны математические модели и сформулированы краевые условия для расчета распределения физико-химических процессов в объеме пористой среды. Для каждой конкретной задачи и каждого конкретного материала определяются физические и эффективные константы. Исследуются физико-химические процессы в пористой среде при металлизации углеррафитового волокнистого материала, увлажнении компактно сформированного текстильного материала принудительным потоком кондиционированного воздуха и процессы поглощения влаги пористыми строительными материалами. **Обсуждение.** Обсуждается адекватность математических моделей реальным физико-химическим процессам. Сравниваются результаты расчетов, полученных по моделирующим уравнениям, реализованным в виде компьютерных вычислительных алгоритмов и экспериментов. **Выводы.** Установлено, что приведенный метод математического моделирования и полученные зависимости являются эффективным инструментом для исследования процессов распределения физико-химических реакций в пористой среде и могут быть использованы для теоретических исследований закономерностей и для расчета оптимальных значений технологических параметров. Показана работоспособность использования математических методов для определения эффективных технологических режимов металлизации углеррафитового волокнистого материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пористая среда, создание композиционных и нанокомпозиционных материалов, математическое моделирование; процессы влагопоглощения и увлажнения.

БЛАГОДАРНОСТИ. Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов и стратегических партнеров Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № ПГУАС/К-23 от 05.06.2023) в целях выполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кузина В.В., Самченко С.В., Козлова И.В., Кошев А.Н. Математическое моделирование физико-химических процессов в пористых средах при решении задач создания нанокомпозиционных материалов и влагонаполнения // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 298–309. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-298-309>. – EDN: HJEDH.

ВВЕДЕНИЕ

Понятие «пористая среда» (ПС), как правило, соответствует некоторому объему пространства, в котором присутствуют как твердая субстанция, называемая обычно матрицей или твердой фазой, так и пустоты – поры, заполненные воздухом, газом или жидкостью разной природы. Основными характеристиками ПС являются: ее пористость – отношение объема пор к общему объему области – и реакционная поверхность – площадь твердой фазы в единичном объеме пористой среды. При решении научных и технологических задач, предполагающих исследование процессов в пористых средах, используются как свойства составляющих их пористых материалов, так и механизмы физико-химических гомогенных реакций в объеме и гетерогенных – на поверхности раздела фаз.

В большинстве случаев для решения различных научных, материаловедческих, технологических и инженерных задач требуются экспериментальные исследования макрокинетики процессов и разработка на их основе научных и технологических рекомендаций по использованию процессов в пористых материалах. Однако сложность и трудоемкость системных экспериментальных исследований процессов в ПС определяют необходимость моделирования, в частности, математического моделирования физико-химических реакций в пористых материалах. Математическое моделирование позволяет не только выявить и исследовать определяющие физико-химические процессы в порах и на твердой фазе пористой среды, но и решать задачи по оптимизации и оптимальному управлению процессами посредством выбора наиболее благоприятных условий и режимов решения технологических задач.

Целью работы является математическое моделирование процессов: 1) создания композиционных и нанокомпозиционных материалов; 2) влагопоглощения в пористых материалах; 3) увлажнения пористых материалов.

Для создания композиционных материалов в различных отраслях промышленности (авиационной, космической, машиностроительной, медицинской, химической и др.) широко используются углеродные волокнистые материалы (УВМ), представляющие собой объемно-пористую среду с различными технологическими свойствами. Использование УВМ для перечисленных задач связано с осаждением на поверхность составляющих их волокон металлов, сплавов или их соединений. Одним из перспективных методов для этого является электрохимический, позволяющий управлять токовым и гидродинамическим режимами электролиза, составом электролита, конструкционным оформлением электродной системы. При этом решается задача нанесения равномерного осадка

металла или покрытия УВМ металлом с определенным профилем по толщине материала. Очевидно, что эффективным решением является использование методов математического моделирования и оптимизации процессов осаждения металлов в проточном трехмерном электроде (ПТЭ) на основе УВМ.

Задачи влагопоглощения и увлажнения пористых материалов возникают при реализации различных технологических процессов в материаловедении, в промышленной и строительной экологии. Как и в предыдущем случае, эффективными методами расчета оптимальных условий физико-химических процессов увлажнения-влагопоглощения являются методы математического моделирования процессов в пористых средах, опирающиеся на физико-химическую теорию пористых сред, современные численные методы и вычислительные технологии.

Задача математического моделирования распределения относительной влажности кондиционированного воздуха в пористой среде, в частности, в объеме компактно сформированного текстильного полуфабриката, является актуальной как для разработки теоретических положений, так и для совершенствования технологических процессов влагопоглощения-увлажнения материалов. Значимость решения научных и технологических задач увлажнения – влагопоглощения различных материалов определяется необходимостью улучшения физико-механических свойств увлажняемых волокон, таких как разрывность, упругость и прочее. Как отмечается в литературных источниках, исследование процессов влагопоглощения-увлажнения, в том числе и методами математического моделирования, способствует развитию теоретических положений и позволяет определять технологические параметры, обеспечивающие наибольшую эффективность процесса [1–7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Математические модели физико-химических процессов в объемно-пористых псевдогомогенных средах

При построении математических моделей процессов в ПС будем использовать идею академика Б.Я. Зельдовича [8], когда пористая среда представляется как псевдооднородная, в каждом элементарном объеме которой протекает кинетическая реакция, соответствующая определенному физико-химическому процессу. Естественно, кинетические и другие параметры, например, такие как коэффициент диффузии, константа скорости адсорбции, удельная реакционная поверхность, коэффициент пористости и прочие при таком подходе должны иметь некоторые усредненные значения. При этом,

исходя из теоретических представлений об описании электродных, диффузионных и гидродинамических процессов в пористых средах, приведем математические постановки в виде краевых задач для систем дифференциальных уравнений и методы их решений для конкретных технологических задач.

Электрохимическая металлизация углеррафитовых волокнистых материалов

При создании композитных и нанокомпозитных материалов на основе УВМ необходима организация процесса нанесения электрохимического покрытия твердой фазы – пористого материала, обеспечивающего равномерный осадок на углеррафитовых нитях, составляющих проточный трехмерный электрод (ПТЭ), или осадок определенного профиля по толщине электрода. Для определения наиболее благоприятных условий электроосаждения использование математического моделирования позволяет ставить и решать задачи оптимизации и оптимального управления процессом металлизации [9].

В большинстве электрохимических систем реализуются теоретические законы миграции и конвекции заряженных частиц, описываемые системами дифференциальных уравнений в частных производных [10, 11]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \bullet (z_i u_i F C_i \nabla E + C_i v), \quad (1)$$

где z_i , C_i , u_i – заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента в псевдогомогенной среде; ∇E – градиент потенциала электрического поля; v – вектор скорости конвективного переноса раствора; t – текущее время процесса; F – число Фарadays; $\nabla \bullet$ – дивергенция вектора.

Система дифференциальных уравнений (1) может быть преобразована с учетом псевдогомогенности среды, когда в каждой точке электродного пространства протекает реакция осаждения ионов металла на твердой фазе среды и, как следствие, не наблюдается электронейтральность раствора, присущая для гомогенных электрохимических систем при отсутствии реакций в объеме электролита. Это влечет за собой неравенство нулю производных от концентраций электроактивных веществ (ионов осаждающихся металлов) в любой точке с координатой x по толщине ПТЭ, $\partial C_i / \partial x \neq 0$. Учтем также, что для большинства задач металлизации УВМ достаточно рассмотреть электролит с одним компонентом – металлом покрытия, $i = 1$, а также случай, когда процесс металлизации можно моделировать одномерным стационарным дифференциальным уравнением, полагая, что во всех сечениях ПТЭ горизонтальными и вертикальными плоскостями происходят одни и те же электрохимические процессы,

а также зависимость концентрации металла в объеме ПТЭ от времени меняется медленно в процессе осаждения и, в первом приближении, этими изменениями можно пренебречь. В таких условиях, в соответствии с правилами построения математических моделей процессов в ПТЭ, описанными, например, в работе [9], в конечном итоге дифференциальное соотношение (1) может быть преобразовано к следующей системе обыкновенных дифференциальных и алгебраических уравнений:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = -\frac{\kappa_l \frac{dk_T}{dx}}{\kappa_s(\kappa_s + \kappa_l)} \frac{dE}{dx} + S_v(x) \left(\frac{1}{\kappa_s} + \frac{1}{\kappa_l} \right) J_S(x), \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{S_v}{v z F} J_S(x) \quad (3)$$

с граничными условиями:

$$C(0) = C_0, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(0) = \frac{1}{\kappa_s} J, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(L) = \frac{1}{\kappa_l} J, \quad (4)$$

$$J(x) = j_0 \frac{\exp(\alpha z F((E - \phi_R)/RT)) - \exp((\alpha - 1)z F(E - \phi_R)/RT)}{1 + j_0 \exp(\alpha z F(E - \phi_R)/RT)/z F K_m C}, \quad (5)$$

где J – габаритная плотность тока, подаваемого на ПТЭ; S_v – удельная реакционная поверхность; C_0 – концентрация металла на входе в электрод; κ_s , κ_l – удельные электропроводности твердой и жидкой фаз; j_0 , α , ϕ_R – соответственно плотность тока обмена, коэффициент переноса и равновесный потенциал электрохимической реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура процесса; K_m – коэффициент массопереноса.

В зависимости от выбранных режимов нанесения металлического осадка на УВМ, некоторые электрохимические параметры процесса и системы могут быть зависимы как от времени процесса, так и от координаты по толщине электрода. Это такие величины, как удельная электропроводность твердой фазы системы – углеррафитового волокнистого материала, удельной реакционной поверхности и коэффициента пористости материала электрода. Методы расчета перечисленных динамических параметров разработаны нами и опубликованы, например, в монографии [11].

Относительно удельной реакционной поверхности необходимо особо заметить следующее. Зависимость $S_v = S_v(x)$, рассматриваемая как функция от координаты по толщине электрода, может быть выбрана в качестве управляющего воздействия при постановке задачи оптимального управления металлизацией УВМ. Это обусловлено, во-первых, существенным влиянием величины S_v на результирующие показатели процесса, такие как равномерность распределения осадка или общее количество осажденного металла и, во-вторых, возможностью обеспечить необходимую удельную поверхность ПТЭ в раз-

личных вертикальных сечениях электрода за счет искусственного сжатия-растяжения материала катода (УВМ) [9]. При таком подходе задача (2)–(5) может быть преобразована к виду, необходимому для реализации принципа максимума Л.С. Понtryгина [12, 13], применение которого позволяет рассчитывать наиболее эффективное, по заданному критерию равномерности, распределение $S_v(x)$.

Увлажнение пористого материала влажным воздухом

При построении математической модели процесса увлажнения пористого материала кондиционированным воздушным потоком с учетом принятых ранее допущений будем считать, что в каждом элементарном объеме пористого пространства, принимаемом за точку в объеме среды, происходит реакция адсорбции влаги, которая имеет свои микроскопические закономерности.

Кроме того, допустим, что температура воздуха во всех точках технологической зоны процесса увлажнения материала одинакова. Это естественно в случае, когда подаваемый кондиционированный воздух не меняет температуру с течением времени, что часто реализуется в рамках технологических требований реальных процессов увлажнения пористых материалов. В случае если перепады температур в различных областях увлажняемого материала существенны, предлагаемый подход к математическому описанию изучаемого процесса не меняется, добавляются уравнения теплопередачи и сохранения тепла, что приводит к усложнению математической модели, но не меняет принципов моделирования и расчета.

Очевидно, важнейшими движущими силами проникновения влажного воздуха к внутренним, труднодоступным участкам пористого материала являются принудительный поток воздуха и диффузионный механизм. При этом учет скорости микроскопической реакции увлажнения среды должен производиться в соответствии с теорией и практикой зависимости влагосодержания материала от относительной влажности воздуха и теплопроводности среды.

Исходя из закона сохранения вещества, в каждой точке рассматриваемой среды изменение влажности ϕ во времени t подчиняется уравнению [14]:

$$\frac{d\phi}{dt} = -\nabla \cdot (j_{con} + j_{dif}) + j_{sou}. \quad (6)$$

Здесь $j_{con} = \phi \cdot \vec{w}$ – принудительный поток воздуха, обусловленный наличием начальной скорости подачи воздуха в пористую среду; $\vec{w} = (w_1, w_2, w_3)$ – вектор скорости движения кондиционированного воздуха сквозь пористую среду; $j_{dif} = D\nabla(\phi)$ – поток, обусловленный диффузией влаги; D – усредненный коэффициент диффузии; $j_{sou} = kF_s f(\phi)$ – от-

рицательный источник, вызванный потерей влаги из увлажняющего воздуха за счет адсорбции влаги в каждой точке объема псевдооднородной среды; k – константа скорости адсорбции на единицу поверхности; F_s – удельная поверхность единицы объема пористой среды.

Поскольку рассматривается псевдооднородная модель пористой среды, то значение D , естественно, не является истинным коэффициентом диффузии влаги в однородной среде, а представляет собой некоторый рабочий параметр, позволяющий с определенной степенью точности описывать процесс диффузии влаги в пористой среде.

Плотность источника поглощения влаги из увлажняющего воздуха $f(\phi)$, очевидно, зависит от механизма увлажнения материала и определяется формой связи влаги с влажным материалом [7, 14]. Для описания такого механизма существует множество моделей, например [3], которые описывают частные физико-химические процессы и неудобны при математическом моделировании. Нами разработан оригинальный подход к описанию кривой адсорбции влаги в виде функциональной зависимости $f(\phi)$, представленный ниже.

Моделирование кривой адсорбции влаги

Адсорбционная кривая в рассматриваемом случае представляет зависимость равновесной влажности волокон $W(x)$ в любой точке псевдогомогенной среды от относительной влажности воздуха $\phi(x)$. Экспериментально полученные адсорбционные кривые изображены на рис. 1.

Анализ вида кривых, представленных на рис. 1, позволяет выделить для описания экспериментальной зависимости аналитической функцией два участка: при $0 < \phi(x) < \phi_c$ (60–70%) – участок выпуклостью вниз и при $\phi_c < \phi(x) < 100\%$ – участок выпуклостью вверх; ϕ_c – некоторая усредненная константа, имеющая определенное значение для каждого вида пористого материала. На каждом из выделенных участков установим аналитическую зависимость равновесного влагосодержания от влажности воздушного потока, при этом используем следующие рассуждения.

На первом участке кривой скорость роста объема адсорбированной влаги пропорциональна как ее значению при данной влажности W , так и разности $(W_M - W)$, где W_M – предельное влагосодержание пористого материала. Это обусловлено тем, что, во-первых, осажденные молекулы влаги создают дополнительные центры адсорбции, что способствует ускорению увлажнения, а во-вторых, возможности роста W до точки насыщения W_M . Итогом приведенных рассуждений является уравнение:

$$dW/d\phi = kW(W_M - W),$$

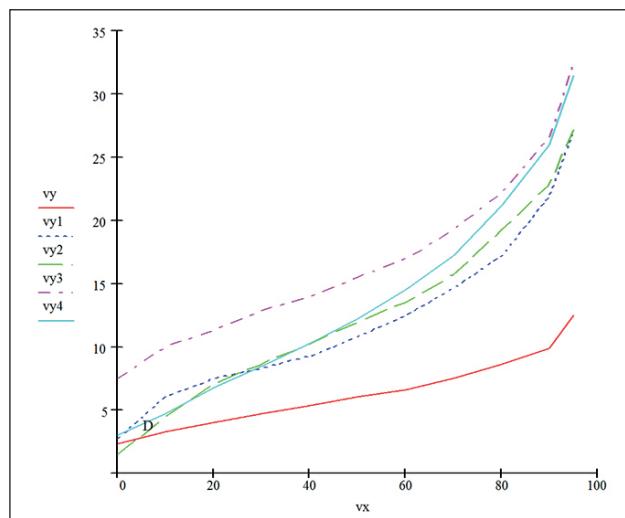


Рис. 1. Зависимость равновесной влажности волокон: vy4 – вискоза, у3 – пряжа, vy2 – шерсть, vy1 – ровница, vy – капрон

где k – некоторый коэффициент пропорциональности.

Зная начальную равновесную влажность волокон W_n , нетрудно получить решение этого уравнения:

$$W = \frac{W_n}{1 + (W_n/W_M - 1) \cdot \exp(-k\phi)}. \quad (7)$$

На втором участке изменения ϕ при $\phi \geq \phi_c$ механизм влагонаполнения капилярнопористой среды имеет мономолекулярный, а затем и капиллярный характер [13], что определяет экспоненциальный рост W при возрастании ϕ :

$$W = k_2 \cdot \exp(k_1(\phi - \phi_c)), \quad (8)$$

где k_1, k_2 и ϕ_c – некоторые эффективные параметры, значение которых можно определить методом наименьших квадратов для каждого конкретного

пористого материала. Объединение кривых (7) и (8) приводит к описанию зависимости W от ϕ в виде алгебраической функции

$$W = k_2 \exp(k_1(\phi - \phi_c)) + \frac{W_M}{1 + (W_M/W_n - 1) \exp(-k\phi)}. \quad (9)$$

Соответствующие данным рис. 1 теоретические и экспериментальные кривые приведены на рис. 2.

Параметры кривых (9), рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Математическая модель распределения влажности в объеме пористой среды

Уравнение (6) с учетом представлений (7), (8) в развернутом виде выглядит следующим образом:

$$\frac{d\phi}{dt} = - \left(w_1 \frac{d\phi}{dx} + w_2 \frac{d\phi}{dy} w_3 \frac{d\phi}{dz} \right) - D \left(\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{d^2\phi}{dz^2} \right) + k F_s f(\phi). \quad (10)$$

Будем считать также, что поток кондиционированного воздуха через границу пористой среды позволяет упростить уравнение (10) до одномерного. Это возможно, например, когда линии движения воздуха, проходящего через плоскую границу пористой среды, параллельны или когда уравнение (10) можно записать в цилиндрических или сферических координатах, что часто реализуется в реальных технологиях увлажнения. Сделанные предположения не ограничивают общности математической модели, но позволяют избежать громоздких преобразований при описании решения задачи.

В рамках принятых допущений уравнение (10) преобразуется к виду:

$$\frac{d\phi}{dt} = -w \frac{d\phi}{dx} - \phi \frac{dw}{dx} - D \frac{d^2\phi}{dx^2} + k F_s f(\phi). \quad (11)$$

Начальное условие для задачи (10) очевидно:

$$\phi(0, x) = \phi_0. \quad (12)$$

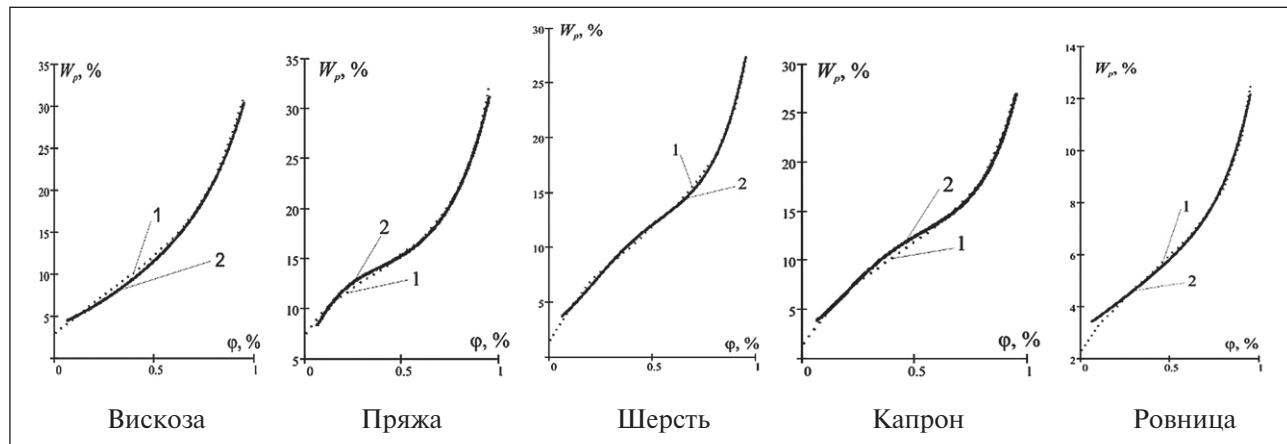


Рис. 2. Адсорбционные кривые: 1 – экспериментальные, 2 – расчетные

Таблица 1

Вид материала	W_n	W	k_2	k_1	k	ϕ_c	S^2
Вискоза	14,9	3,5	3	4,4	3,3	0,55	2,5
Пряжа	13	6	3	4,5	10	0,55	1,8
Шерсть	13	2,7	2	6,6	6,5	0,65	1,9
Ровница	13	2,7	2	6,5	7	0,65	2,4
Капрон	8,5	31	0,9	5,95	23	0,66	0,84

Очевидно также, что в точке $x = 0$ (на границе пористой среды – поверхности), через которую осуществляется увлажнение, влажность соответствует влажности подаваемого в технологическую зону кондиционированного воздуха – ϕ_1 :

$$\phi(t,0) = \phi_1. \quad (13)$$

Для решения задачи (11)–(13) необходимо знать граничное условие для производной $d\phi(0)/dx$ в точке $x = 0$. Выделим элементарный объем в пористой среде единичной площади сечения и малой толщины V_m и рассмотрим изменение влагосодержания воздуха при прохождении его сквозь пористую среду заданного объема.

Относительная влажность воздуха в этом объеме $\phi(x)$ будет меняться по мере движения сквозь среду. Так, после прохода в толщу среды на расстояние Δ_x влажность воздуха изменится до Φ_Δ за счет сорбции влаги, следовательно,

$$\phi_0 - \phi_\Delta = (Q_p^0 - Q_p^\Delta)/Q_{max},$$

где Q_p^0, Q_p^Δ – количество водяного пара в единице объема влажного воздуха, соответственно, до и после увлажнения объема V_m пористой среды; Q_{max} – максимальное количество водяного пара в единице объема влажного воздуха. Следовательно, величина $V_{max}(\phi_0 - \phi_\Delta) \cdot V_m/V_e$ равна количеству влаги, адсорбированной в порах среды объема V_m (V_e – единичный объем).

В каждой точке пористой среды влага осаждается согласно закону адсорбции, то есть кривой адсорбции, зависящей от физико-химических характеристик среды: $W(x) = f(\phi(x))$, где $W(x)$ – удельное влагосодержание твердой составляющей пористой среды в точке x . Тогда количество адсорбированной влаги в объеме V_m среды будет равно $\rho S_m \int_0^{\Delta x} (f(\phi(x)) - W_0) dx$, где S_m – площадь, занятая твердой фазой, ρ – плотность пористого материала, W_0 – удельное влагосодержание материала до увлажнения. Таким образом, получаем:

$$Q_{max}(\phi_0 - \phi_\Delta) \cdot (V_m/V_e) = \rho S_m \int_0^{\Delta x} (f(\phi(x)) - W_0) dx.$$

Поделим обе части этого равенства на Δ_x и перейдем к пределу при $\Delta_x \rightarrow 0$. При этом логично положить, что после предельного перехода область V_m

будет представлять собой часть единичной поверхности S_m , соответствующей площади пор, т.е. $\varepsilon \cdot S_e$, где ε – коэффициент пористости. А S_m , соответственно, является частью единичной поверхности, занятой твердой фазой среды, т.е. $S_m = (1-\varepsilon) \cdot S_e$. В результате получим условие для производной функции $\phi(x)$ в точке $x = 0$

$$\frac{d\phi}{dx}(0) = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho}{Q_{max}} (f(\phi(0)) - W_0). \quad (14)$$

Таким образом, математическая модель увлажнения пористого материала путем воздействия про-дуваемого сквозь него влажного воздуха в общей постановке представляет собой нестационарную краевую задачу для уравнения в частных производных (10)–(14).

Исходя из реальных технологических условий рассматриваемого процесса увлажнения пористого материала, можно предположить, что в ряде случаев зависимость влажности волокон от времени в толщине среды можно считать кусочно-постоянной, так как изменение условий влагопоглощения про-исходит достаточно медленно, и, следовательно, для больших промежутков времени процесс распространения влаги в объеме пористой среды носит квазистационарный характер, следовательно, в каждом из таких промежутков $d_\phi/d_t = 0$, и уравнение (11) преобразуется к стационарной форме:

$$D \frac{d^2\phi}{dx^2} + W \frac{d\phi}{dx} + \phi \frac{dw}{dx} = k \cdot F_s \cdot f(\phi). \quad (15)$$

Уравнение (14) с начальными условиями (12), (14) представляет собой задачу Коши для обыкновенного дифференциального уравнения [15] и может быть решено различными способами, например, конечно-разностными.

В соответствии с представлением зависимости влажности волокон от времени в виде кусочно-постоянной функции, весь временной интервал про-цесса $[0, T]$ разбивается на подинтервалы точками T_i , и в каждом из подинтervалов $[T_i, T_{i+1}]$ используются специфические значения физических параметров пористой среды, коррекция которых необходима для каждого следующего подинтервала из-за изменения

свойств материала в результате осаждения влаги объемом m на твердые волокна объема среды, их разбухание и, как следствие, увеличение радиуса волокон, что, в свою очередь, приводит к изменению пористости ε_m , реакционной поверхности среды $F_{S,m}$ и линейной скорости движения воздуха v_m . Используя классические выражения для определения удельной реакционной поверхности волокнистого материала и ее пористости, а также измеряемого среднего радиуса волокна d и плотности увлажняющей жидкости ρ :

$$\varepsilon_m = \varepsilon - \frac{m}{\rho V}, \quad F_{S,m} = \frac{4(1-\varepsilon)}{d} \sqrt{1 + \frac{m}{\rho V(1-\varepsilon)}}, \quad v_m = \frac{v}{\varepsilon_m}. \quad (16)$$

Для проведения расчетов по уравнениям (12), (13), (15), (16) использовался метод Рунге-Кутта с автоматическим выбором шага интегрирования.

Влагопоглощение в известковых композитах

Проникновение влажного воздуха к внутренним участкам пористого композита осуществляется, в основном, диффузионным механизмом. Движение воздуха, обусловленное принудительной или естественной конвекцией, в данном случае, по-видимому, менее существенно из-за достаточной плотности материала и его пористости, составляющей менее 50% от общего объема материала.

В процессе влагопоглощения в каждой точке пористого пространства происходит реакция адсорбции влаги в соответствии с макро- и микроскопическими закономерностями. С учетом принятых ранее допущений, все кинетические параметры, в том числе и коэффициент диффузии, имеют усредненные значения, которые могут отличаться от истинных и определяются, как правило, экспериментально.

Механизм реакции влагопоглощения, как и в случае увлажнения пористого волокнистого материала, определяется кривой адсорбции влаги, конкретная форма которой зависит, естественно, от свойств материала. При этом математическая модель адсорбционной кривой, способ моделирования и все выводы относительно ее свойств, сделанные выше, справедливы и для рассматриваемого процесса.

Аналогично тому, как это было сделано для предыдущей задачи, получено математическое описание адсорбционных закономерностей влагопоглощения кривой зависимости равновесной влажности материала W от относительной влажности воздуха ϕ :

$$W = \begin{cases} \frac{W_h}{W_m + (1 - \frac{W_h}{W_m})e^{-k_w(\phi - \phi_0)}}, & \phi < \phi_c, \\ W_m e^{k_2(\phi - \phi_c)}, & \phi \geq \phi_c. \end{cases} \quad (17)$$

Здесь W_h – начальное значение влагосодержания; W_m – предельно возможное влагосодержание материала; k_1 , k_2 и ϕ_c – рабочие параметры, значение

которых определяется посредством математической обработки экспериментальных кривых с использованием метода наименьших квадратов.

Как и ранее, будем считать, что процесс влагопоглощения, в первом приближении, является одномерным по пространственным координатам, и будем исследовать его закономерности, используя одномерную математическую модель.

Исходя из основного уравнения массопереноса влаги в пористой среде (10), с учетом сделанных предположений и допущений, математическое описание процесса влагопоглощения может быть записано в следующем виде:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - k S f(\phi). \quad (18)$$

Здесь D – эффективный коэффициент диффузии; S – удельная поверхность единицы объема материала; k – некоторая константа; $0 \leq x \leq L$, L – толщина пористого материала.

Решение уравнения (18) получено с использованием функции источника [16], при этом считается, что за пределами массива увлажняющегося материала $x \leq 0$ и $x \geq L$, $f(x) = 0$:

$$\phi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta) G(x, \theta, t) d\theta, \quad G(x, \theta, t) = \frac{e^{-k_s t}}{2\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{(x-\theta)^2}{4D(x-\theta)}}. \quad (19)$$

В случае, когда процесс увлажнения можно считать стационарным, уравнение (18) упрощается:

$$D \frac{d^2 \phi}{dx^2} - k S f(\phi) = 0. \quad (20)$$

При значительных начальных показателях влажности воздуха $\phi \gg \phi_c$ можно рассматривать только вторую часть адсорбционной кривой (выпуклостью вверх)

$$k S f(\phi) = W_m e^{k_2(\phi - \phi_c)},$$

что позволяет записать уравнение для расчета влажности пористой среды в виде

$$D \frac{d\phi^2}{dx^2} - W_m e^{k_2(\phi - \phi_c)} = 0. \quad (21)$$

Будем считать известными значения влажности воздуха на границах раздела сред воздух – пористый материал: $\phi(0) = \phi_0$, $\phi(L) = \phi_L$.

Решение дифференциального уравнения (21) затруднения не вызывает и представляет собой следующую систему алгебраических выражений:

$$\begin{cases} c_1 = \frac{L^2 \frac{W_m}{2D} - \frac{1}{(k_2)^2} [e^{-k_2(\phi_L - \phi_c)} - e^{-k_2(\phi_0 - \phi_c)}]}{\phi_L - \phi_0}; \\ c_2 = -\frac{e^{-k_2(\phi_L - \phi_c)}}{(k_2)^2} - \frac{\phi_0 - \phi_c}{\phi_L - \phi_0} \left[L^2 \frac{W_m}{2D} - \frac{1}{(k_2)^2} [e^{-k_2(\phi_L - \phi_c)} - e^{-k_2(\phi_0 - \phi_c)}] \right]; \\ \frac{W_m}{W(x) \cdot (k_2)^2} - \frac{c_1}{k_2} \ln \frac{W_m}{W(x)} + c_2 = x^2 \frac{W_m}{2D}. \end{cases} \quad (22)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Металлизация углеграфитовых волокон

С целью улучшения свойств композиционных и нанокомпозиционных материалов, создаваемых на основе УВМ, выполнено математическое моделирование и оптимизация процессов осаждения металлов в ПТЭ.

Верификация полученных моделей проводилась на основе экспериментальных исследований, выполненных В.К. Варенцовым [17, 18], предполагающих модификацию поверхностных свойств УВМ определенной марки с целью получения равномерных осадков при металлизации материала электрохимическим способом. При этом использовались тканые, нетканые и комбинированные углеродные материалы, отличающиеся удельной электропроводностью, реакционной поверхностью, пористостью [19–22]. Электрохимическую модификацию УВМ осуществляли в растворах различных электролитов анодной поляризацией, или последовательно катодной-анодной поляризацией, или их различной комбинацией. Показано, что в результате электрохимической обработки существенно улучшаются гидрофильные свойства материала, что обусловлено возрастанием количества поверхностных кислородсодержащих групп. Показано также, что электродная обработка УВМ в кислотных и щелочных растворах существенно влияет на адгезию осадка с поверхностью углеграфитового материала, что повышает эффективность процесса осаждения металла на УВМ [17, 18].

Опыт разработки технологических процессов электроизвлечения благородных и цветных металлов из промышленных растворов на УВМ показал, что осаждение металлов на предварительно электрохимически обработанные материалы позволяет расчитывать оптимальные режимы электроосаждения, что дает возможность получить равномерно распределенные осадки металла по толщине электрода, улучшить структуру, морфологию и состав осадков, следовательно, и свойства композиционного материала (рис. 3).

В качестве иллюстрации работоспособности использования метода математического моделирования при решении задач по определению эффективных технологических режимов металлизации УВМ выбрана задача покрытия УВМ марки ВВП-66-95 гальваническим осадком серебра из сернокислого тиомочевинного раствора со следующими параметрами электрохимической системы: толщина электрода – 1 см; плотность тока – 0,2 А/м²; скорость протока раствора – 0,56 см/с; удельная поверхность – 255 см²/см³; удельная электропроводность – 0,03 См/см; пористость – 0,95; удельная электропроводность раствора – 0,1 См/см; время

электролиза – 60 мин; состав электролита: H₂SO₄ – 0,5 моль/л, тиомочевина – 50 г/л, серебро – 76 мг/л. Результаты расчетов распределения металла по толщине ПТЭ по математической модели (2)–(5) и, для сравнения, экспериментальные данные распределения серебра представлены на рис. 4.

Особо отметим, что на поверхность волокон УВМ можно электролитически осаждать наноразмерные частицы металлов, что позволяет получать плотные покрытия углеграфитовых волокон с заданным профилем. В качестве иллюстрации приведем фотографии морфологии осадков платины на углеграфитовые нити (рис. 5).

Соответствие представленных на рис. 4 экспериментальных и расчетных кривых распределения серебра по толщине ПТЭ с катодом из выбранного УВМ подтверждает эффективность использования приведенных математических моделей и алгоритмов расчетов, описанных выше и в других наших работах, например, [9, 11, 13 и др.] для проведения численных

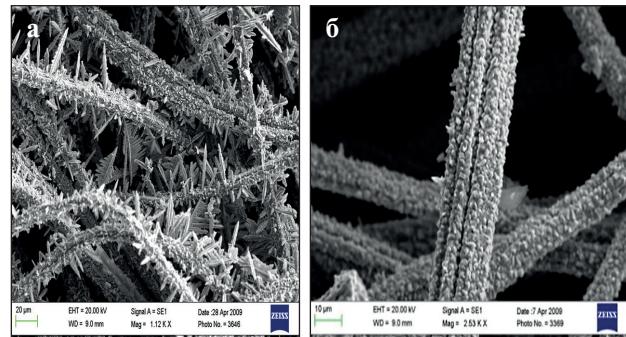


Рис. 3. Микрофотографии осадков меди на исходном (а) и электрохимически модифицированном (б) УВМ

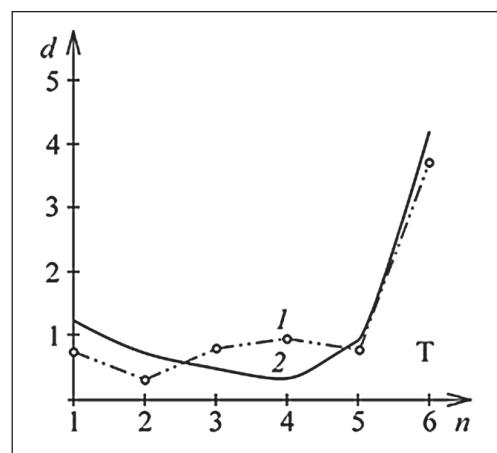


Рис. 4. Распределение осадка серебра по толщине электрода: 1 – эксперимент, 2 – расчет; d – отношение массы металла к массе УВМ; n – номер слоя; Т – тыльная сторона электрода

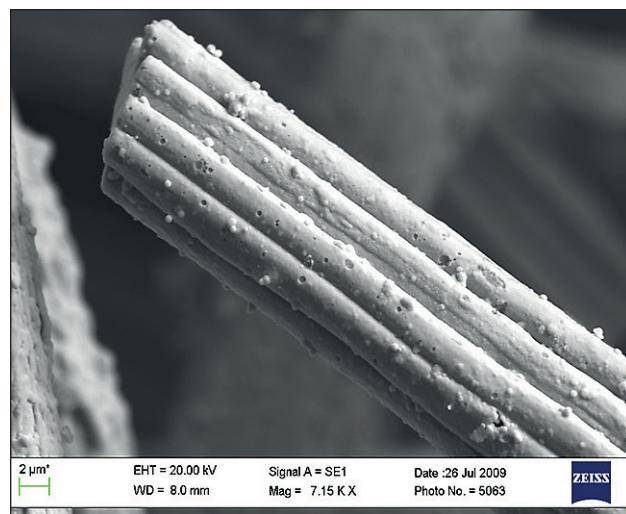
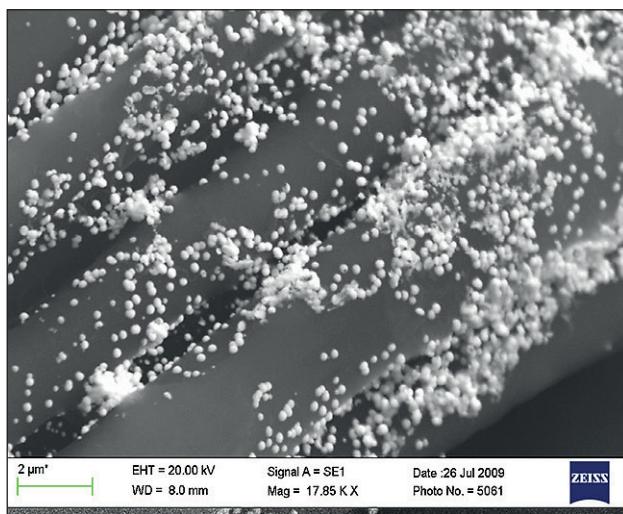


Рис. 5. Микрофотографии осадков платины на УВМ

исследований процессов электроосаждения металлов при создании композиционных материалов с определенной морфологией и распределением осадка металла по поверхности волокон УВМ.

Следует отметить, что композиционные катализические материалы на основе металлизированных платиной, серебром или их сплавом углеграфитовых волокон обеспечивают большую эффективность катализических процессов окисления Ce(III) в сернокислом растворе и окисления алифатических спиртов и альдегидов, а также сложных минерально-органических конденсатов в водных растворах [9, 11, 17]. Кроме того, такие катализаторы более удобны при их использовании в электрохимических реакторах различных конструкций, чем обычно используемый для этих целей активированный уголь.

Принудительное увлажнение компактно сформированных текстильных волокон

Представление увлажняемого материала как ограниченной пористой среды с распределенными по объему основными эффективными характеристиками позволило разработать математическую модель в виде краевой задачи математической физики, позволяющую рассчитывать распределение относительной влажности в объеме пористой среды при ее увлажнении влажным воздушным потоком.

В качестве иллюстрации работоспособности алгоритма на рис. 6 представлены результаты расчета изменения относительной влажности воздуха в объеме пористой среды при линейном законе изменения скорости движения увлажняющего воздуха $w(x) = \gamma x + \mu$.

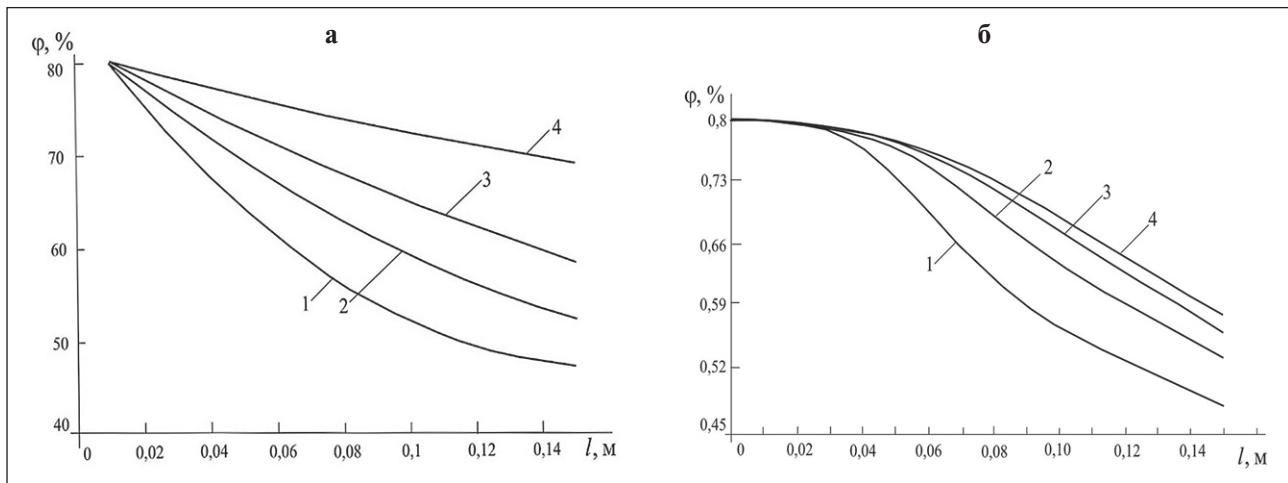


Рис. 6. Влияние начальной скорости потока воздуха v на распределение относительной влажности воздуха в объеме ПС с учетом линейного падения скорости в объеме среды: а – расчетные, б – экспериментальные кривые (1) – (4), соответственно, при $v = 2, 4, 6, 8$ м/с

Результаты расчетов и экспериментальные данные показывают их достаточную корреляцию. Как из расчетов, так и из экспериментов следует, что увеличение скорости движения увлажняющего воздуха способствует более равномерному распределению влаги в объеме увлажняемого материала. В то же время, очевидно, что увеличение интенсивности продувки влажным воздухом компактно сформированного текстильного материала требует либо увеличения мощности вентиляционного устройства, либо увеличения пористости материала. Даже такой простейший анализ показывает, что задача выбора технологического режима увлажнения может быть сформулирована в виде задачи оптимизации технологических параметров, влияющих на процесс увлажнения. Очевидно, что решение такой задачи невозможно без применения методов математического моделирования, оптимизации и расчета.

Влагопоглощение в пористых строительных материалах

На рис. 7 приведены расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) данные влагопоглощения для двух пористых материалов: вспененного вермикулитового песка (1) и микросфер алюмосиликатной золы (2). Для численной реализации математической модели (22) использованы следующие значения параметров, найденные из экспериментальных адсорбционных кривых: $k_2 = 0,016$, $L = 2$ см, $\phi(0) = 100$, $\phi(L) = 50$ и коэффициенты диффузии $D_1 = 7,67 \times 10^{-5}$ и $D_2 = 3,43 \times 10^{-5}$ см²/с для соответствующих кривых [23].

Расчетные и экспериментальные кривые, представленные на рис. 7а, показывают хорошее согласие

и, следовательно, эффективность математической модели. Рис. 7б позволяет сделать вывод о достаточно затруднениях проникновения процесса в толщу материала даже при значительно продолжительном времени увлажнения. Очевидно, что задача по определению значений таких параметров технологического процесса, как толщина материала, его пористость, время процесса и пр., обеспечивающих выполнение поставленной задачи увлажнения, наиболее эффективно решать посредством использования математической модели и численных расчетов.

Анализируя результаты расчетов, можно сделать вывод, что, по-видимому, величина коэффициента диффузии существенно влияет на процесс увлажнения пористого материала и может быть использована в качестве меры возможного влагосодержания композита.

Отметим, что для расчетов были разработаны компьютерные программы с использованием математической среды MathCAD и языка программирования Python с библиотеками/модулями Numpy, Scipy и Matplotlib.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при выполнении исследований, приведенных в данной работе, использованы методы математического моделирования физико-химических процессов в пористых средах, основанные на теоретических представлениях об электродных, диффузионных, миграционных, адсорбционных процессах и их распределении в псевдогомогенных системах. На основе представления пористого мате-

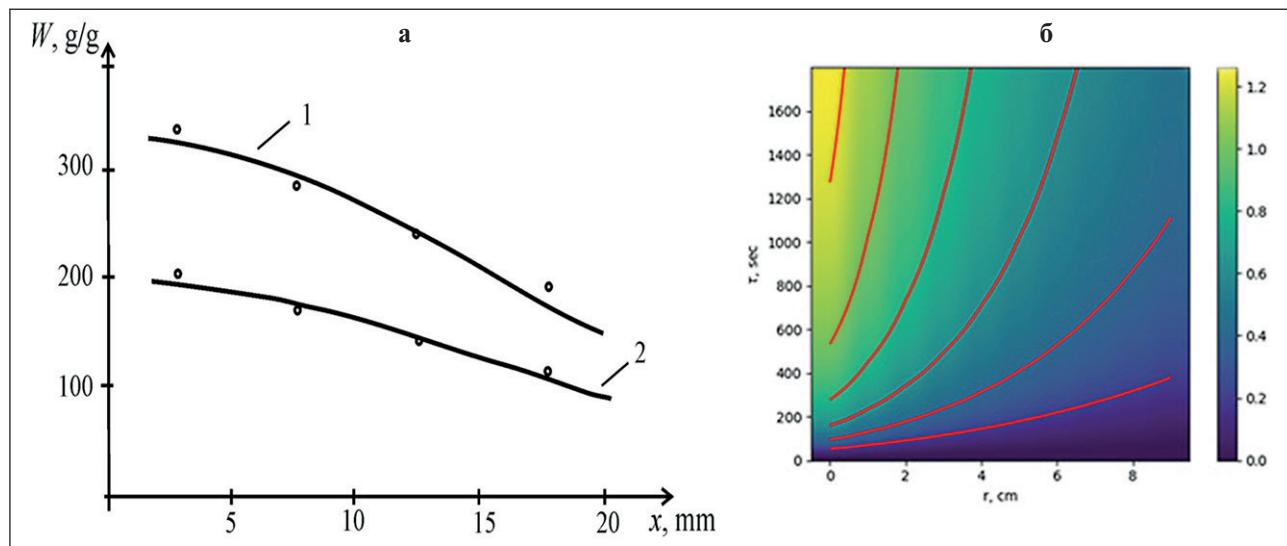


Рис. 7. Распределение содержания влаги в отделочном покрытии: а – расчет во вспученном вермикулитовом песке (кривая 1), в зольных микросферах алюмосиликата (2); точки – эксперимент; б – распределение влаги в объеме пористого материала с течением времени процесса

риала в виде псевдооднородной среды, характеризуемой усредненными физическими и технологическими параметрами, а также на основе физико-математических описаний процессов в пористой среде построены математические модели и сформулированы краевые условия для расчета распределения физико-химических процессов в объеме рассматриваемой пористой среды при решении задач: 1) металлизации углеррафитового материала при создании на его основе композитных и нанокомпозитных материалов; 2) увлажнения волокнистого материала принудительным потоком кондиционированного воздуха; 3) поглощения влаги пористыми строительными материалами.

Имеющиеся в описании математических моделей некоторые характеристики ПС и кинетические параметры (например, удельная реакционная поверхность S_v , коэффициент пористости материала ε) могут меняться как в течение процессов металлизации, так и влагопоглощения-увожнения пористого материала, причем как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения своих значений. Изменения могут претерпеть и другие динамические характеристики процессов, например, линейная скорость движения электролита или увлажняющего воздуха сквозь пористую среду и др. Необходимые коррекционные выражения технологических и кинетических параметров в процессе физико-химических реакций в пористой среде приведены в каждом конкретном рассматриваемом случае.

В работе приводится математическое описание зависимости равновесной влажности пористого материала известкового композита от относительной влажности воздуха в виде кривых адсорбции влаги в исследуемом материале; построена математическая модель процесса увлажнения сухой строительной смеси на основе представления некоторого элементарного объема известкового композита в виде объемно-пористой среды с усредненными физико-химическими параметрами. Приведено сравнение теоретических и экспериментальных кривых, показано их хорошее соответствие.

Выполнены расчеты и проведен некоторый анализ влияния основных параметров процессов металлизации УВМ, увлажнения компактно сформированного текстильного материала и процесса влагопоглощения в известковом композите на распределения процессов в объеме пористой среды, составляющей реакционную псевдогомогенную область.

Представленные математические модели при заданных значениях параметров процессов, участвующих в соотношениях, определенных экспериментальным или расчетным путем, вполне адекватно описывают закономерности распределения физико-химических реакций в рассматриваемой пористой среде и могут быть использованы для теоретических исследований закономерностей, а также для расчета оптимальных значений технологических параметров рассматриваемых процессов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Аристов Ю.И., Мезенцев И.В., Мухин В.А. Исследование влагообмена при протекании воздуха через неподвижный слой адсорбента // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78, № 2. С. 44–50.
2. Гамаюнов Н.И., Плетнев Л.В. Машинальное моделирование процесса переноса влаги в капиллярно-пористых телах // Материалы II всесоюз. конф. по применению математических методов и ЭВМ в почвоведении, Пущино, 17–19 ноября, 1983 г. М.: Академия наук СССР. С. 109–110.
3. Amirkhanov I.V., Pavlusova E., et al. Numerical solution of an inverse problem for the moisture transfer coefficient in a porous material (in Russian). *Materials and Structures*. 2007.
4. Mendes N., Winkelmann F.C. et al. Moisture effects on conduction loads. *Energy and Buildings*. 2003; 35:631–644.
5. Fanga X., Athienitis A.K., Fazio P.P. Methodologies for shortening test period of coupled heat-moisture transfer in building envelopes. *Applied Thermal Engineering*. 2009; 29: 787–792.
6. Steeman M., Janssens A. et al. On coupling 1D non-isothermal heat and mass transfer in porous materials with a multizone building energy simulation model. *Building and Environment*. 2010; 45: 865–877.
7. Лыков А.В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1972.
8. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // Журнал физической химии. 1939. Т. 13. С. 163.
9. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И. Современные проблемы электролиза и задачи оптимизации процессов в реакторах с трехмерными углеродными электродами: монография. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и строительства, 2015.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

10. Ньюмен Дж. [Newman J.] Электрохимические системы. М.: Мир, 1977.
11. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. Окислительно-восстановительные процессы на проточных трехмерных электродах. Математическое моделирование. Теория. Эксперимент: монография. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та архитектуры и строительства, 2020.
12. Моисеев Н.Н. Элементы теории оптимальных систем. М.: Наука, 1975.
13. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Сухов И.Ф. Расчет эффективного профиля электропроводности электрохимического реактора с проточными трехмерными электродами // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48, № 2. С. 195–202.
14. Брунауэр С. [Brunauer S.] Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция. М.: ИЛ, 1948.
15. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969.
16. Будак Б.М., Самарский А.А., Тихонов А.Н. Сборник задач по математической физике. 4-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
17. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электроосаждение металлов и их оксидов на электрохимически модифицированные трехмерные углеродные материалы // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 6, С. 616–622.
18. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электролиз в растворах электролитов – эффективный способ модификации свойств углеродных волокнистых материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 3. С. 353–362.
19. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
20. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997.
21. Варенцов В.К. Электролиз с объемно-пористыми проточными электродами в гидрометаллургии благородных металлов // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. 1984. Т. 17, № 6. С. 106–120.
22. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электролиз с проточными углеграфитовыми электродами в решении вопросов извлечения благородных металлов из отходов ювелирного производства // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 3. С. 293–303.
23. Koshev A.N., Loganina V.I. et al. Regularities of mass transfer in the finishing layer on the basis of a heat-insulating dry construction mixture in the process of moistening. *Regional architecture and construction*. 2018; 1: 136–141.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузина Валентина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Информационно-вычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, kuzina-vv@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4511-7176>

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Козлова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Кошев Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Информационно-вычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, ankoshev@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3057-4980>

ВКЛАД АВТОРОВ

Кузина В.В. – математическое моделирование, разработка компьютерных программ, проведение расчетов, доработка текста; итоговые выводы.

Самченко С.В. – развитие методологии теоретической и экспериментальной части исследований; постановка расчетных задач, анализ результатов исследований.

Козлова И.В. – развитие методологии теоретической и экспериментальной части исследований; постановка расчетных задач, анализ результатов исследований.

Кошев А.Н. – научное руководство, постановка задачи математического моделирования, развитие методологии моделирования, участие в разработке компьютерных программ и их реализации, написание исходного текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.06.2023; одобрена после рецензирования 30.06.2023; принята к публикации 10.07.2023.

Justification of the criteria requirements for fillers in mixtures for 3D construction printing

Galina S. Slavcheva* , Igor O. Razov , Valentina A. Solonina , Yulia F. Panchenko 

Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

* Corresponding author: e-mail: gslavcheva@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. As part of the task to create new materials for additive technologies, an analysis of the situation was carried out, and a problem was identified with the lack of common approaches to selecting raw material components for mixtures.

Theoretical concept. Based on the approaches of fundamental structure rheology, physicochemical mechanics of disperse systems, the theory of packing of granular media, we theoretically justified the criteria requirements for the characteristics of fillers and suggested quantitative criteria for their evaluation. It was proposed to use these quantitative criteria for a preliminary comprehensive assessment of fillers when designing compositions of mixtures for 3D construction printing. **Materials and methods.** The characteristics of the fillers were evaluated using scanning electron microscopy with a scanning electron microscope Thermo Scientific™ Phenom™ Desktop SEM and processing of images by the ParticleMetric software package as well as using laser granulometry with a laser analyser of particles Analysette 22. **Results.** We assessed the cement and 5 types of fillers that had different sizes and played different roles in the formation of the mixture properties. We also identified their estimated criterial characteristics, including the average particle diameter, gra-nulometric constant, and particle shape coefficient. Boundary values of these characteristics were determined for particles of different morphology and dispersion degree. **Conclusion.** Based on the application of the suggested theoretical approaches, we determined the lines of research associated with obtaining experimental patterns of the impact of the criterial characteristics of fillers on the rheological characteristics of mixtures as well as with these characteristics according to their significance and justifying the requirements for the range of quantities of fillers depending on their size, shape, and granulometry.

KEYWORDS: cement composites, additive technologies, modelling, fillers, rheology.

ACKNOWLEDGEMENTS: The article was prepared as part of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of science for the implementation of scientific projects by teams of scientific laboratories of educational institutions of higher education within the project "New materials and technologies for the construction of buildings, structures, and their elements using robotic additive systems" (No. FEWN-2023-0004). The experimental studies have been carried out using the facilities of the Collective Research Center named after Professor Yu.M. Borisov, Voronezh State Technical University, which is partly supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation, Project No. 075-15-2021-662.

FOR CITATION: Slavcheva G.S., Razov I.O., Solonina V.A., Panchenko Y.F. Justification of the criteria requirements for fillers in mixtures for 3D construction printing. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(4): 310–318. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-310-318>. – EDN: IFTQOV.

STATE OF THE ISSUE

One of the principal issues related to the implementation of the potential of additive technologies in construction is the creation of efficient materials that are fundamentally different from traditional building materials in their technological characteristics. As for traditional construction technologies, the set of such properties is determined by the need to quickly and easily fill the mold or the formwork. In 3D printing technology, it is necessary to ensure the formation of a defect-free extruded layer and the body of a construction object in case of

formwork-free shaping. Today, the set of technological characteristics of mixtures for printing includes the following elements [1]–[3]:

1) pumpability, that is the ability of mixture to be transported from the preparation site to the printing head.

2) extrudability, printability, that is the ability of mixture to form a defect-free printing layer in the course of extrusion.

3) shape retention, that is the ability of the extruded layer to preserve its cross section equal to the cross section of the nozzle.

4) buildability, workability, that is the ability of the layer to preserve its shape under the pressure of the upper layers in a printed structure.

As part of the optimisation of these characteristics, the rheological behaviour of mixtures for 3D printing has been thoroughly studied [4]. Based on this, dozens of various materials with the technological characteristics necessary for printing have been produced and successfully tested, which have. Compositions for 3D printing are multi-component, so they contain superplasticisers, viscosity modifiers, structure formation regulators, as well as fillers and aggregates of different chemical and mineralogical compositions and dispersion degree at the same time.

As it was shown in the reviews by A. Rehman [5], Bing Lu [6], and D. Jiao [7], the roles of the binding agents, plasticisers, and viscosity modifiers in the regulation of the rheological behavior and, accordingly, in the provision of the specified technological characteristics were definitely determined. It was confirmed that the type of binding agent is the main factor in the regulation of the processes of structure formation and hardening of 3D printed composites. The introduction of superplasticisers and electrolytes is the main factor regulating the plasticity of the mixture. Viscosity modifiers (inorganic polymers and inorganic nanodispersed additives) determine the shape retention indicators.

The characteristics and concentrations of fillers are considered to be priority factors in regulating the plasticity and shape retention of mixtures. Systematisation and analysis of data on the influence of fillers on the technological properties of mixtures for 3D printing allowed discovering the following. Currently, natural and recycled aggregates are used to produce building mixtures, which can be divided into three size groups [8–24]:

- fine sand-like aggregates: carbonate and quartz sand, waste glass aggregate, plastic and rubber processing products, etc.

- microscale power-like aggregates: fly ash, mining tailings, silica fume, ground blast furnace slag, thermoplastic microspheres, crushed limestone;

- nanoscale aggregates: metakaolin, kaolin, chalk, nanoclay.

The roles of fillers of different sizes significantly differ.

Influence of fine sand-like aggregates [8–16]. The increased concentration of fillers of this dimension leads to an increase in viscosity and a decrease in the plasticity of mixtures, which is naturally associated with increased friction between particles. As a result, the pumpability and extrudability of the mixtures deteriorate. Therefore, the following strict limits were applied:

- Mass ratio of binder/ fine sand-like aggregates must be ≤ 2 .

- The size of filler grains must not exceed 2–2.5 mm.

Influence of microscale power-like aggregates [17–20]. The fillers of this dimension can be introduced as a replacement for part of the cement in the composition of the binding agent, and their concentration in the optimised mixture compositions is within the range of 20–40% of the mass of cement. The impact on various technological characteristics depends to a large extent on the type of microscale power-like aggregates. The introduction of crushed limestone improves plasticity, although reduces the shape retention of mixtures. The introduction of ash, mining tailings, and ground blast furnace slag increase the yield strength and plastic viscosity of mixtures. To achieve their optimal values in 3D printing technology, a rational particle size distribution of these types of fillers must be ensured.

Influence of nanoscale aggregates [21–24]. They are used as modifying additives, and the concentration in optimised mixtures is within the range of 2–5% of the mass of cement. Nanoparticles are placed between cement grains, tightening the structure of the mixture. As a result, the values of the static yield strength and plastic viscosity increase while the dynamic viscosity and dynamic yield strength remain unchanged. This determines an increase in shape retention and workability of mixtures without any deterioration of their pumpability. At the same time, aluminosilicate fillers (such as metakaolin, nanoclay, etc.) have a crystal-chemical structure similar to cement, which allows accelerating the hydration process and increasing the strength of 3D printed composites.

Therefore, we can clearly identify that the dimension and concentration of fillers in mixture compositions have a determining influence on the set of necessary technological characteristics. The granulometry of fillers is also of great importance. In [25] Y. Weng and others used Fuller Thompson theory and Marson-Percy model approaches to design mixture compositions. It was proved that the use of sand with continuous gradation in 3D printing mixtures improves their workability. In our previous studies [26, 27] we also discovered that obtaining mixtures with the required plasticity and shape retention can be achieved by the use of polydisperse fillers of the entire size range, from nano to finely dispersed. The use of uniform gradation fillers, on the contrary, results in a loss of plasticity and aggregate stability of mixtures.

PROBLEM STATEMENT

Despite a large amount of research and development, today the empirical approach prevails in the design of mixtures for 3D printing. To a significant extent, this also applies to the choice of fillers and the regulation of their concentration in mixture compositions. Usually, the articles do not provide any justification for the selection of certain fillers and do not analyse their role in the formation of the structure of viscoplastic

mixtures. As a result, the role and the mechanism of fillers' impact on the set of rheological properties of 3D printed mixtures have not been clearly determined. When designing compositions, quantities of fillers of a particular type are selected without the identification of the general requirements to their characteristics necessary for a priori (before experiment) of the applicability of a certain filler in 3D printing technology and of the limits of its rational quantities.

In order to solve this issue, a general scientific concept must be formed and criterial requirements to the characteristics of fillers must be justified, which is the purpose of this article. This will allow justifying general requirements to the selection of raw mixture components for 3D printing in construction.

THEORETICAL JUSIFICATION OF CRITERIAL REQUIREMENTS TO FILLERS FOR DESIGNING COMPOSITIONS OF MIXTURES FOR 3D CONSTRUCTION PRINTING

The justification of these requirements is based on the following approaches:

- fundamental structural rheology and physicochemical mechanics of dispersed systems, formed in the works of scientific schools of P. A. Rebinder, N. N. Kruglitsky, and N. B. Uryev [28–30].

- the theory of packing of granular media, developed regarding the problems of building materials science in the works of Belov V. V. and Korolev L.V. [31–32].

The structure of viscoplastic mixtures for 3D printing is considered to be a highly concentrated “dispersed phase – dispersion medium” system, the strength and aggregate stability of which depend on the number and strength of coagulation contacts. Mixtures for 3D printing belong to dispersion systems with near coagulation of

particles sized $\sim 5 \times 10^{-5}$ – 10^{-4} m. In contrast to the design approaches of dry building mixtures which involves dense packing of particles, in mixtures for 3D printing it must be taken into account that the particles of the dispersed phase are making contact through the interlayers of the dispersion medium (Fig. 1).

To implement the technological process of 3D printing, the mixture must preserve its strength and aggregate stability at all stages:

- during transportation, under dynamic conditions of viscoplastic flow affected by high shear stresses;
- in the process of extrusion, under dynamic conditions of viscoplastic flow affected by low compressive and/or shear stresses.
- at the stage of layer-by-layer printing, under static conditions affected by compressive stresses.

In accordance with the fundamental regulations of the structural rheology of dispersion systems (works of the schools of P.A. Rebinder [28] and N.N. Kruglitsky [29]), the strength of the structure of a dispersion system depends on the particle size (in the region $< r_i$) and the strength of individual contacts and their number per unit volume of the structure, depending on the concentration of the dispersed phase j in the dispersion medium:

$$P_m = \alpha_i F_c n^{2/3}, \quad (1)$$

where P_m is the strength of the structure, α_i is the coefficient characterising the type of particle packing, F_c is the adhesion force in the contact, and n is the number of contacts between particles per unit volume.

The adhesion strength in contacts can be determined experimentally or calculated using the theory of intermolecular interactions of condensed phases. In accordance with the theory of adhesion of condensed phases [30], the adhesion strength between spherical particles can be determined using the following formula:

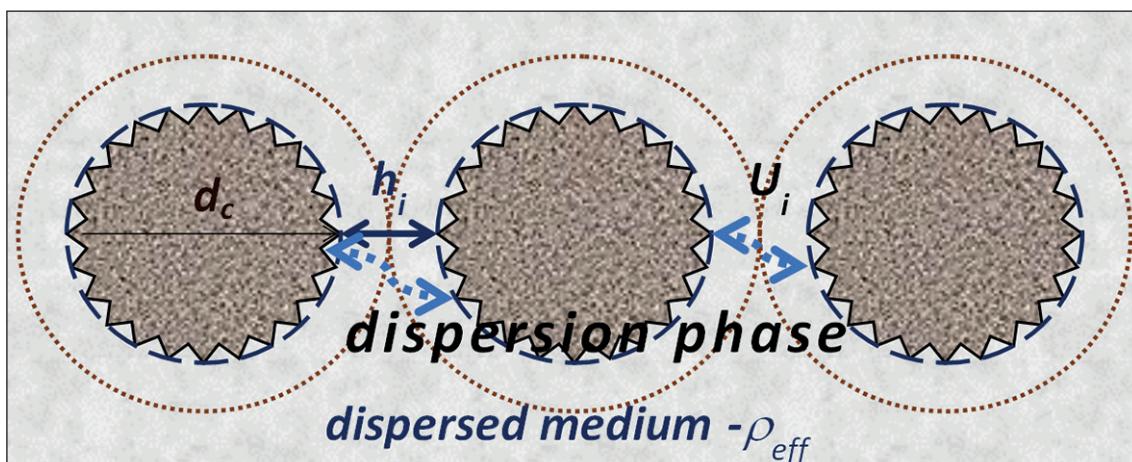


Fig. 1. Structure Model of fthe 3D printable mixtures as a system “dispersed phase – dispersion medium”

$$F_c = 2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} (2\sigma_{13} - \sigma_{11}), \quad (2)$$

where r_1 and r_2 are the radii of contacting particles; σ_{13} is the Gibbs energy of the interface unit between a solid body and a dispersed medium, i.e. surface tension; σ_{11} is the Gibbs energy of a surface unit at the boundary of contacting solid bodies (if they are identical).

The number of contacts n can be calculated using the so called globular model of porous structure [32].

$$n = [3z\varphi/(2\pi d^2)]^{3/2}, \quad (3)$$

where z is the coordination number, φ is the volume concentration of particles, and d is their average size.

Based on the analysis of the above-mentioned ratios of the strength of disperse systems, we can determine the following parameters for modelling the structure of mixtures for 3D printing:

- concentration of the dispersed phase in the dispersion medium φ , which determines the thickness of the interlayer (the distance between particles h_i) between the particles of the solid phase.
- particle size d_c , which determines the balance of adhesion strengths f_c between the particles and the weight of particles G^* in the dispersion medium.
- the shape and size distribution of particles, which determine the type of packing and the number of particle contacts.

Within these parameters, the justification of criterial requirements for the characteristics of fillers is based on the model of packing of polydisperse spherical particles suggested in [33]. The principle of the model is as follows: a certain volume V_{tot} is successively filled with spheres of decreasing radius $r_o = r_{max}, r_p, \dots, r_n$, and the radius of the spheres decreases as soon as the volume is completely

filled with spheres of a larger radius. The gaps between large spheres are filled with spheres of smaller radius $r_l < r_o$, so that each gap between spheres r_o has not one, but several spheres r_l . This condition provides greater thermodynamic stability of the obtained package. The volume is being filled until the size of the spheres reaches r_{min} . As a result of laying, we obtain the following filling density:

$$\phi_n = \phi_0 (1 + \sum_{k=1}^n (1 - \phi_0)^k \prod_{i=1}^k \mu(\frac{r_i}{r_{i-1}})), \quad (4)$$

$$r_i = \left[\frac{(U_i)}{r} / \left(\frac{4}{3} \pi \rho_{eff} g h_i \right) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

where ϕ_0 is the packing density of spheres with maximum radius (for disordered packing $\phi_0 = 0.64$); $\mu(r_i/r_{i-1})$ is the correction factor of less than one, which takes into account that not the whole volume of voids between spheres r_i can be filled, ρ_{eff} is the reduced density of the particle in dispersion medium ($\rho_{eff} = \rho_o - \rho_l$, ρ_o is solid phase density, ρ_l is dispersion media density), d is typical particle size, and g is gravity acceleration.

If the radii of the spheres are within the range from r_{min} to r_{max} , and $r_{min} \ll r_{max}$, the continuous range of radii values must be replaced with a set of discreet values determined by the formula:

$$r_i = r_{max} \delta^i, i = 0, 1, 2, \dots, N, N = \left[\frac{\ln(\frac{r_{min}}{r_{max}})}{\ln(\delta)} \right], \quad (6)$$

where $\delta < 1$ is the discretisation parameter.

Based on these model representations, it is suggested to introduce the following numerical criteria for the evaluation of fillers:

- 1) average particle diameter, d_c

$$d_c = \frac{c_1 d_1 + c_2 d_2 + c_3 d_3 + \dots + c_{i+1} d_{i+1}}{c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_{i+1}}, \quad (7)$$

Table 1
Materials characteristics

Material type	Characteristics	Size	Role in the formation of mixture properties
Metakaolin	«VMK-45» according to TU 23.99.19-004-34556001-2017	Nano-	Viscosity modifier
Aleuropelite	SiO ₂ content 82–90%, size distribution 0–0.06 mm	Micro-	Ultrafine aggregate
Crushed limestone	Limestone powder size distribution 0–0.2 mm according to GOST 26826-86	Micro-	Ultrafine aggregate
Fly ash	Size distribution 0–0.2 mm GOST 25818-2017	Micro-	Ultrafine aggregate
Sand	Quartz sand, SiO ₂ content ~ 95%, size distribution 0–1.2 mm	Fine	Fine aggregate
Cement	CEM I 42.5R	Micro-	Binder

where c_i is partial residuals on sieves, %; d_i is diameter taken as average for a certain interval (fraction), μm ;

2) particle shape factor, k_s . Calculated as the arithmetic average of three linear sizes (length l , width b , and height h):

$$k_s = \frac{(l+b+h)}{3}. \quad (8)$$

Taking into account that the particle size is determined using microscopic analysis, it is difficult to find one of the three sizes. In this case, the shape factor is calculated with the following two parameters:

$$k_s = \frac{(l+b)}{2}, \quad (9)$$

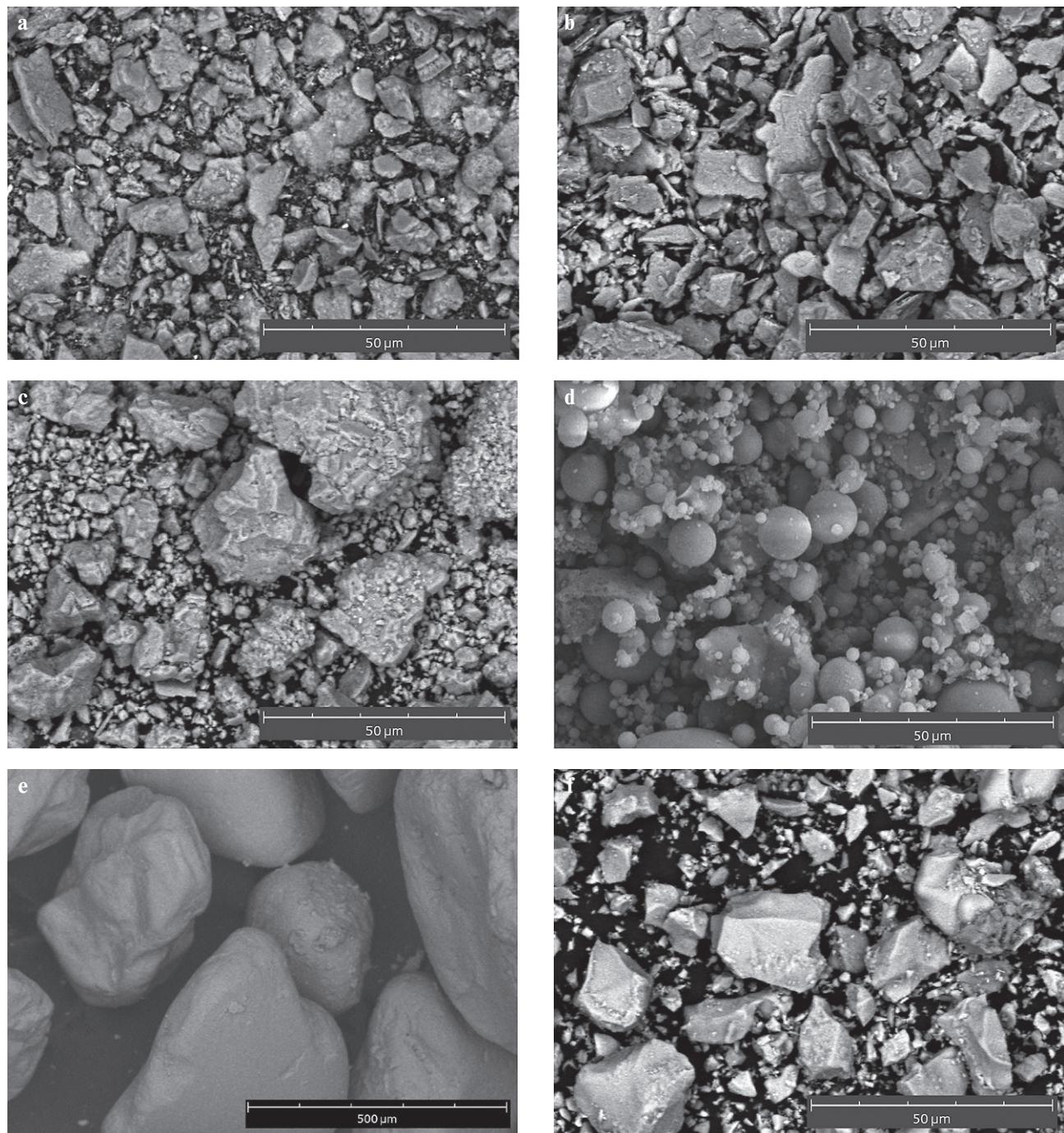


Fig. 2. SEM-micrographs of powders. Designated: a) Metakaolin; b) Aleuropelite; c) Crushed limestone; d) Fly ash; e) Sand; f) Cement

Table 2
Numerical criteria for the evaluation of fillers

Material type	Average particle diameter $d_c, \mu\text{m}$	Particle shape factor, k_s	Particle distribution constant g_{pc}
Metakaolin	18.3	1.50	10.9
Aleuropelite	17.5	2.33	8.0
Crushed limestone	66.4	1.46	19.9
Fly ash	74.98	1.05	7.4
Sand	438.5	1.30	2.4
Cement	22.6	1.52	8.1

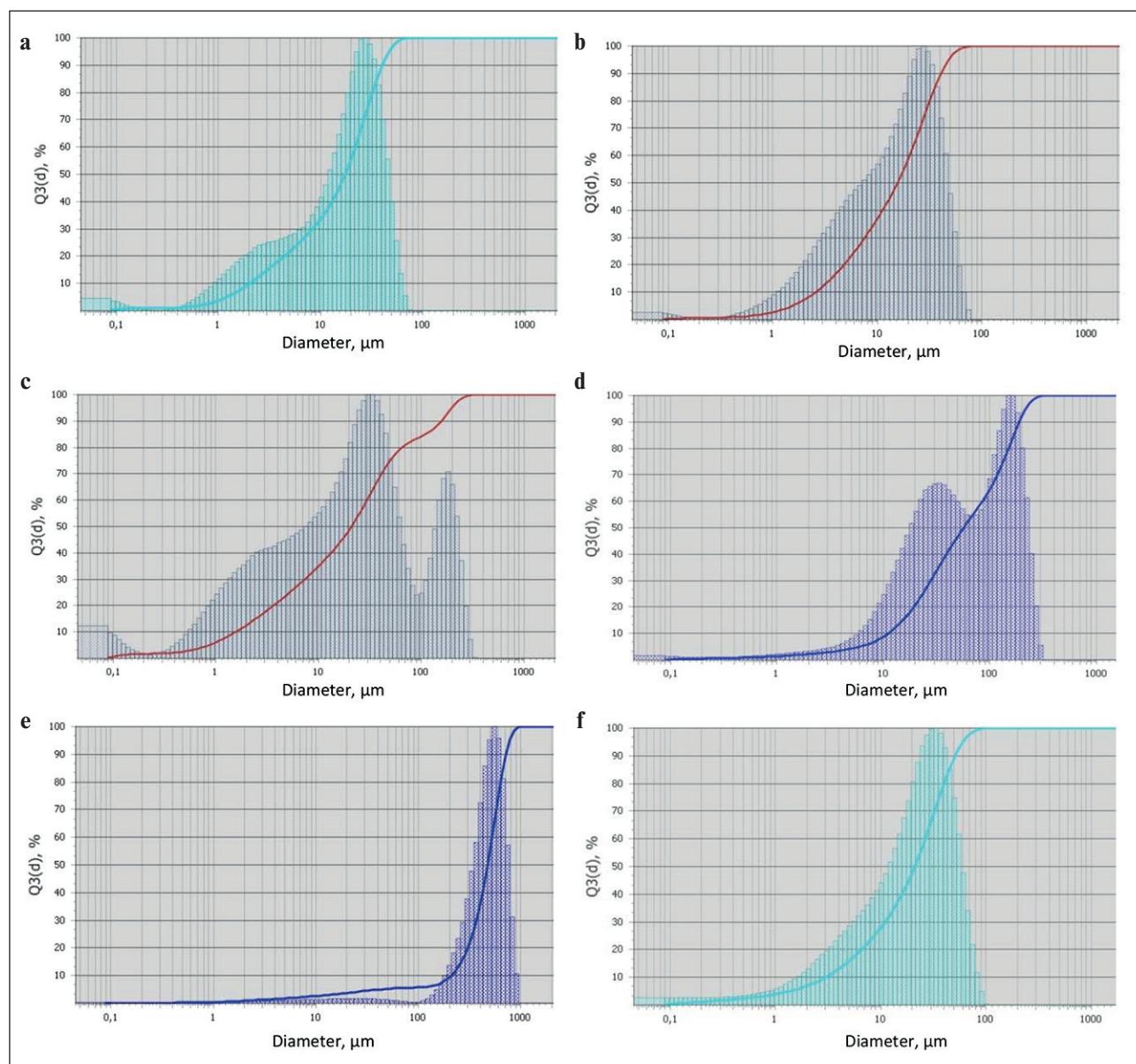


Fig. 3. Particle size distribution curves. Designated: a) Metakaolin; b) Aleuropelite; c) Crushed limestone; d) Fly ash; e) Sand; f) Cement

3) particle distribution constant G_{pc} , characterizing the degree of heterogeneity of the particle size distribution:

$$G_{pc} = \frac{d_{60}}{d_{10}}, \quad (10)$$

where d_{10} (d_{60}) are diameters of particles, less than which the material contains 10% (60%) particles by weight, respectively.

It is suggested to use these quantitative criteria for a preliminary complex evaluation of fillers regarding the design of mixture compositions for 3D-printing.

EXAMPLE OF RESULTS OF CRITERIAL EVALUATION OF DISPERSED MATERIALS

We assessed cement and 5 types of fillers with different dimensions and roles in the formation of the mixture properties (Table 1). We used scanning electron microscopy (SEM) to estimate the shape factor of the particles, and the images were taken on a Phenom XL scanning electron microscope ($v_{acc} = 15$ kV, $P = 0.10$ Pa). The images were processed using the ParticleMetric software in order to determine length l and width b of the particles. The average particle diameter and granulometric constant were calculated based on the data obtained on a laser particle size analyzer Analysette 22 Nano Tec.

The evaluation of the particle shapes (Table 2) shows that spheric particles of ashes, sand (Figs. 2d and 2e), and particles of cement similar to cubes (Fig. 2f) are characterized by the shape factor $k_s = 1–1.3$. Flat aleuropelite particles (Fig. 2b) are characterized by the shape factor $k_s = 2.33$.

The particle distribution constant is rather suitable to characterise the degree of uniformity in the size distribution of particles (Figure 3). Mono-disperse limestone dust, characterised by a unimodal distribution, has the highest value of this constant $G_{pc} = 19.9$. Poly-dispersed sand, characterised by a polymodal particle curve of size distribution, shows the lowest value of the G_{pc} constant = 2.4.

CONCLUSION

Applied engineering solutions for the regulation of the properties of mixtures and composites for 3D printing should be based on the efficient design of their compositions. In the course of composition design, the quantity of fillers of a certain type should be selected based on the identification of the general requirements to their characteristics necessary for a priori (before experiment) determination of the applicability of a certain filler in 3D printing technology and of the limits of its rational quantities.

To design a range of efficient mixture compositions for 3D printing and create composites for various functional purposes, the following research tasks must be completed: 1) studying rheological behavior models for mixtures obtained with fillers that had different criterial characteristics; 2) obtaining experimental patterns of the influence of the criterial characteristics of fillers on the rheological characteristics of mixtures; 3) ranking these characteristics according to their significance and justifying the requirements to the range of quantities of fillers depending on their size, shape, and granulometry.

REFERENCES

1. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda,B., Tan M.J. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2018; 18(1): 311 – 319. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008>
2. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2018; 16: 613 – 627. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051>
3. Mechtcherine V.et al. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review. *Cement and Concrete Research*. 2020; 132: 106037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106037>
4. Perrot A. et al. From analytical methods to numerical simulations: A process engineering toolbox for 3D concrete printing. *Cement and Concrete Composites*. 2021; 122: 104164. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104164>
5. Rehman A. U., Kim J. H.3d concrete printing: A systematic review of rheology, mix designs, mechanical, microstructural, and durability characteristics. *Materials*. 2021; 14(14): 3800. <https://doi.org/10.3390/ma14143800>
6. Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y. Leong K.F., Tan M. J., Qian S. A systematical review of 3D printable cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2019; 207: 477–490. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144>
7. Jiao D., Shi C., Yuan Q., An X., Liu Y., Li H. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Construction and Building Materials*. 2017; 83: 146–159.

8. Mohan M. K., Rahul A. V., Kim V. T., De Schutter G. Evaluating the Influence of Aggregate Content on Pumpability of 3D-Printable Concrete. *RILEM Bookseries*. 2020; 28: 333–341. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_34
9. El-Hassan H., Alnajjar F., Al Jassmi H., Ahmed W. Fresh and Hardened Properties of 3D-Printed Concrete Made with Dune Sand. *RILEM Bookseries*. 2020; 28: 225–234. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_23
10. Cuevas K., Chougan M., F. Martin, Ghaffar S. H., Stephan D., Sikora P. 3D printable lightweight cementitious composites with incorporated waste glass aggregates and expanded microspheres – Rheological, thermal and mechanical properties. *Journal of Building Engineering*. 2021; 44: 102718. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102718>
11. Chen Y., Zhang Y., Pang B., Liu Z., Liu G. Extrusion-based 3D printing concrete with coarse aggregate: Printability and direction-dependent mechanical performance. *Construction and Building Materials*. 2021; 296: 123624. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123624>
12. Bai G., Wang L., Ma G., Sanjayan J., Bai M. 3D printing eco-friendly concrete containing under-utilised and waste solids as aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 2021; 120: 104037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104037>
13. Álvarez-Fernández M. I., Prendes-Gero M. B., González-Nicieza C., Guerrero-Miguel D. J., Martínez-Martínez J. E. Optimum mix design for 3D concrete printing using mining tailings: A case study in Spain. *Sustainability*. 2021; 13(3): 1 – 14. <https://doi.org/10.3390/su13031568>
14. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2018; 162: 613 – 627. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051>
15. Ting G. H. A., Tay Y. W. D., Qian Y., Tan M. J. Utilization of recycled glass for 3D concrete printing: rheological and mechanical properties. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2019; 29: 00857. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00857-x>
16. Cuevas K., Chougan M., Martin F., Ghaffar S. H., Stephan D., Sikora P. 3D printable lightweight cementitious composites with incorporated waste glass aggregates and expanded microspheres – Rheological, thermal and mechanical properties. *Journal of Building Engineering*. 2021; 44: 102718. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102718>
17. Panda B., Ruan S., Unluer C., Tan M.J. Improving the 3D printability of high volume fly ash mixtures via the use of nano attapulgite clay. *Composites Part B Engineering*. 2019; 165: 75 – 83.
18. Park C., Noh M., Park T. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cement and Concrete Research*. 2005; 35: 842 – 849.
19. Shakor P., Nejadi S., Paul G., Malek S. Review of emerging additive manufacturing technologies in 3d printing of cementitious materials in the construction industry. *Frontiers in Built Environment*. 2019; 4: 00085. <https://doi.org/10.3389/fbuil.2018.00085>
20. Liu Z., Li M., Weng Y., Wong T. N., Tan M. J. Mixture Design Approach to optimize the rheological properties of the material used in 3D cementitious material printing. *Construction and Building Materials*. 2019; 198: 245 – 255. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.252>
21. Varela H., Barluenga G., Palomar I. Rheology Evaluation of Cement Paste with Nanoclays, *Nanosilica and Polymeric Admixtures for Digital Fabrication*. RILEM Bookseries. 2020; 28: 144 – 152, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_15
22. Varela H., Barluenga G., Palomar I. Influence of nanoclays on flowability and rheology of SCC pastes. *Construction and Building Materials*. 2020; 243: 118285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118285>
23. Qian Y., De Schutter G. Enhancing thixotropy of fresh cement pastes with nanoclay in presence of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE). *Cement and Concrete Research*. 2018; 111: 15 – 22. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.013>
24. Kawashima S., Chaouche M., Corr D.J., Shah S.P.: Rate of thixotropic rebuilding of cement pastes modified with highly purified attapulgite clays. *Cement and Concrete Research*. 2013; 53: 112 – 118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.05.019>
25. Weng Y., Li M., Tan M. J., Qian S. Design 3D printing cementitious materials via Fuller Thompson theory and Marson-Percy model. *Construction and Building Materials*. 2018; 163: 600–610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.112>
26. Slavcheva G., Artamonova O., Babenko D., Ibryaeva A. Effect of Limestone Filler Dosage and Granulometry on the 3D printable Mixture Rheology. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. V *International Conference Safety Problems of Civil Engineering Critical Infrastructures*. 2020; 972: 012042. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/972/1/012042>

27. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Controlling the Rheological Behavior of Mixtures for Construction 3D Printing: An Experimental Evaluation of the Possibilities of the “Nano” Arsenal. *Nanotechnologies in Construction*. 2019; 11(3): 325 – 334. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-325-334> (In Russian).
28. Rebinder P.A. *Selected works. Surface phenomena in dispersed systems.* Physical and chemical mechanics. Nauka: Moscow; 1979.
29. Kruglitsky N.N. *Essays on physical and chemical mechanics.* Naukova Dumka: Kyiv; 1988.
30. Uriev N.B. Physico-chemical dynamics of structured nano-dispersed systems and nano-dispersed composite materials. Part 1. *Physical chemistry of surfaces and protection of materials.* 2010; 46(1): 3 – 23. (In Russian).
31. Belov V.V., Obraztsov I.V., Ivanov V.K., Konoplev E.N. *Computer implementation of solving scientific, technical and educational problems.* Tver: TVGTU; 2015.
32. Chemical encyclopedia / ed. by N.S. Zefirov. Moscow: Great Russian Encyclopedia, V. 4; 1995.
33. Korolev L.V., Lupalov A.P., Prydatko Yu.M. Packing analysis of polydisperse particles in composite building materials. *Modern problems of science and education.* 2007; 6: 105–108 (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Galina S. Slavcheva – Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, gslavcheva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>

Igor O. Razov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, razovio@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4829-7080>

Valentina A. Solonina – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, soloninava@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0873-627X>

Yulia F. Panchenko – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, panchenkof@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5247-4943>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS:

Galina S. Slavcheva – scientific leadership; research concept; development of methodology and research methods; scientific editing of the article.

Igor O. Razov – mathematical description, performance of analytical calculations.

Valentina A. Solonina – conducting experimental studies; analysis of experimental data; drawings for the article.

Yulia F. Panchenko – conducting experimental studies.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was received by the editors 07.06.2023; approved after peer review 01.07.2023; accepted for publication 07.07.2023.

Обоснование критериальных требований к наполнителям в составах смесей для строительной 3D-печати

Галина Станиславовна Славчева* , Игорь Олегович Разов , Валентина Анатольевна Солонина ,
Юлия Федоровна Панченко 

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: gslavcheva@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В рамках решения задачи создания новых материалов для аддитивных технологий произведен анализ состояния вопроса, выявлена проблема отсутствия общих подходов к выбору сырьевых компонентов смесей. Теоретическая концепция. На основании подходов фундаментальной структурной реологии, физико-химической механики дисперсных систем, теории упаковок зернистых сред теоретически обоснованы критериальные требования к характеристикам наполнителей, предложены численные критерии их оценки. Данные численные критерии предложено применять для предварительной комплексной оценки наполнителей в задачах проектирования составов смесей для строительной 3D-печати. Материалы и методы. Характеристики наполнителей оценены методами сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Thermo Scientific™ Phenom™ Desktop SEM с обработкой изображений в программном комплексе «ParticleMetric»; лазерной гранулометрии с использованием лазерного анализатора размера частиц «Анализэтte 22». Результаты. Произведена оценка цемента и 5 видов наполнителей, отличавшихся размерностью и ролью в формировании свойств смеси. Определены их расчетные критериальные характеристики: средний диаметр частиц, гранулометрическая константа, коэффициент формы частиц. Установлены граничные значения данных характеристик для частиц различной морфологии и дисперсности. Заключение. На основании использования предложенных теоретических подходов определены направления исследований, которые связаны с получением экспериментальных закономерностей влияния критериальных характеристик наполнителей на реологические характеристики смесей; ранжированием по значимости данных характеристик и обоснование требований к диапазону дозировок наполнителей в зависимости от их размеров, формы и гранулометрии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные композиты, аддитивные технологии, моделирование, наполнители, реология.

БЛАГОДАРНОСТИ: Статья подготовлена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России в сфере науки на выполнение научных проектов, реализуемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования по проекту «Новые материалы и технологии возведения зданий, сооружений и их элементов с применением роботизированных аддитивных систем» (№ FEWN-2023-0004). Экспериментальные исследования, изложенные в данной работе, проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Славчева Г.С., Разов И.О., Солонина В.А., Панченко Ю.Ф. Обоснование критериальных требований к наполнителям в составах смесей для строительной 3D-печати // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 310–318. – EDN: IFTQOV.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-310-318>. – EDN: IFTQOV.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Одной из ключевых проблем реализации потенциала аддитивных технологий в строительстве является создание эффективных материалов, принципиальным отличием которых от традиционных стро-

ительных материалов являются их технологические характеристики. В традиционных строительных технологиях набор таких характеристик определяется необходимостью легкого и быстрого заполнения объема формы или опалубки. В технологии 3D-печати – необходимостью обеспечить формирование бездефект-

ного экструдируемого слоя и тела строительного объекта при безопалубочном формировании. В настоящее время набор технологических характеристик смесей для печати определяют следующим образом [1–3]:

1) перекачиваемость (printability) – способность смеси к транспортировке от места приготовления к печатающей головке;

2) экструдируемость (extrudability, printability) – способность смеси формировать бездефектный печатный слой в процессе экструзии;

3) формоустойчивость (shape retention) – способность экструдированного слоя сохранять свое поперечное сечение равным поперечному сечению сопла;

4) работоспособность (buildability, workability) – способность слоя держать форму под давлением вышлежащих слоев в напечатанной конструкции.

В рамках оптимизации данных характеристик реологическое поведение смесей для 3D-печати в настоящее время достаточно хорошо изучено [4]. На этой основе разработаны и успешно апробированы десятки разновидностей материалов, которые имеют необходимые для печати технологические характеристики. Составы для 3D-печати характеризуются многокомпонентностью, в них одновременно используются суперпластификаторы, модификаторы вязкости, регуляторы структурообразования, наполнители и заполнители различного химико-минералогического состава и дисперсности.

Как показано в обзорах A. Rehman [5], Bing Lu [6], D. Jiao [7], в настоящее время однозначно установлены роли связующего, пластификаторов и модификаторов вязкости в регулировании реологического поведения и, соответственно, в обеспечении заданных технологических характеристик. Доказано, что вид связующего является главным фактором регулирования процессов структурообразования и твердения 3D-печатных композитов. Введение суперпластификаторов и электролитов является главным фактором регулирования пластичности смеси. Модификаторы вязкости (неорганические полимеры, неорганические нанодисперсные добавки) определяют показатели формоустойчивости.

Приоритетным фактором регулирования показателей пластичности и формоустойчивости смесей признаются характеристики и концентрация наполнителей. Систематизация и анализ данных о влиянии наполнителей на технологические свойства смесей для 3D-печати позволило выявить следующее. В настоящее время для создания строительных смесей используются природные и техногенные наполнители, которые можно разделить на три размерные группы [8–24]:

– мелкие заполнители – карбонатный и кварцевый песок дробленых отходов стекла, продукты переработки пластиков и резины и т.д.;

– микронаполнители – золы-уноса, отходы горнодобывающих производств, микрокремнезем, молотый шлак, термопластичные микросферы;

– нанодисперсные наполнители – метакаолин, каолин, мел, наноглина.

При этом роль наполнителей разного размерного масштаба существенно отличается.

Влияние мелкого наполнителя [8–16]. Увеличение концентрации наполнителей данной размерности приводит к повышению вязкости и снижению пластичности смесей, что закономерно связано с повышением сил трения между частицами. Как следствие, ухудшается перекачиваемость и экструдируемость смесей. Поэтому однозначно установлены следующие ограничения:

– массовое соотношение связующее/мелкий заполнитель должно быть ≤ 2 ;

– размер зерен наполнителей не должен превышать 2–2,5 мм.

Влияние микронаполнителя [17–20]. Введение наполнителей данной размерности рассматривается в качестве замены части цемента в составе связующего, их концентрация в оптимизированных составах смесей находится в диапазоне 20–40% от массы цемента. При этом влияние на различные технологические характеристики в значительной мере зависит от вида микронаполнителей. Введение известняковой муки способствует повышению пластичности, но снижает формоустойчивость смесей. Введение зол-уноса, отходов горнодобывающего производства, молотого шлака увеличивают значения предела текучести, пластической вязкости смесей. Для достижения оптимальных их значений в технологии 3D-печати необходимо обеспечить рациональное распределение по размерам частиц указанных видов наполнителей.

Влияние наноразмерных наполнителей [21–24]. Они применяются в качестве модифицирующих добавок, концентрация в оптимизированных составах смесей находится в диапазоне 2–5% от массы цемента. Наночастицы размещаются между цементными зернами, уплотняя структуру смеси. В результате повышаются значения статического предела текучести, пластической вязкости без изменения динамической вязкости и динамического предела текучести. Это определяет повышение формоустойчивости, работоспособности смесей без ухудшения их перекачиваемости. Одновременно алюмосиликатные наполнители (типа метакаолина, наноглины и т.д.) обладают родственной цементу кристаллохимической структурой, что способствует ускорению процесса гидратации, повышению прочности 3D-печатных композитов.

Таким образом, можно считать однозначно установленным, что определяющее влияние на комплекс необходимых технологических характеристик имеют размерность и концентрация наполнителей в составе

смесей. Одновременно существенное значение имеет гранулометрия наполнителей. В работе Y. Weng и др. [25] использованы подходы Fuller Thompson theory and Marson-Percy model для проектирования составов смесей. Доказано, что применение песка с непрерывной гранулометрией в составе смесей для 3D-печати обеспечивает повышение их работоспособности. В ранее проведенных нами исследованиях [26, 27] также установлено, что получение смесей требуемой пластичности и формостойчивости обеспечивается за счет применения полидисперсных наполнителей во всем размерном диапазоне от нано- до мелкодисперсных. Применение монодисперсных наполнителей, напротив, приводит к потере пластичности и агрегативной устойчивости смесей.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Несмотря на большой объем исследований и разработок, при проектировании составов смесей для 3D-печати в настоящее время преобладает эмпирический подход. В значительной степени это относится к выбору наполнителей и регулированию их концентрации в составе смесей. Как правило, в работах не представлено обоснование выбора того или иного наполнителя, не анализируется их роль в формировании структуры вязко-пластичных смесей. В результате роль и механизм действия наполнителей на совокупность реологических свойств 3D-печатных смесей однозначно не определены. При разработке составов производится подбор дозировок наполнителей какого-либо конкретного вида без определения общих требований к их характеристикам, необходимых для априорного (до опыта) определения применимости того или иного наполнителя в технологии 3D-печати, определения границ его рациональных дозировок.

Для решения данной проблемы необходимо формирование общей научной концепции и обоснования критериальных требований к характеристикам наполнителей, чему и посвящена данная статья. Это позволит обосновать общие требования к выбору сырьевых компонентов смесей для строительной 3D-печати.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КРИТЕРИАЛЬНЫХ ТРЕБОВАНИЙ К НАПОЛНИТЕЛЯМ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СОСТАВОВ СМЕСЕЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Обоснование данных требований базируется на подходах:

- фундаментальной структурной реологии и физико-химической механики дисперсных систем, сформированной в работах научных школ П.А. Ребиндера, Н.Н. Круглицкого, Н.Б. Урьева [28–30];
- теории упаковок зернистых сред, развитой применительно к задачам строительного материаловедения в работах В.В. Белова, Л.В. Королева [31–32].

Структура вязко-пластичных смесей для 3D-печати рассматривается как высококонцентрированная система «дисперсная фаза – дисперсионная среда», прочность и агрегативная устойчивость которой зависит от числа и прочности коагуляционных контактов. Смеси для 3D-печати относятся к дисперсным системам с близкой коагуляцией частиц размером $\sim 5 \times 10^{-5}–10^{-4}$ м. В отличие от подходов к проектированию сухих строительных смесей, где принимается плотная упаковка частиц, применительно к смесям для 3D-печати нужно учитывать, что частицы дисперсной фазы контактируют через прослойки дисперсионной среды (рис. 1).

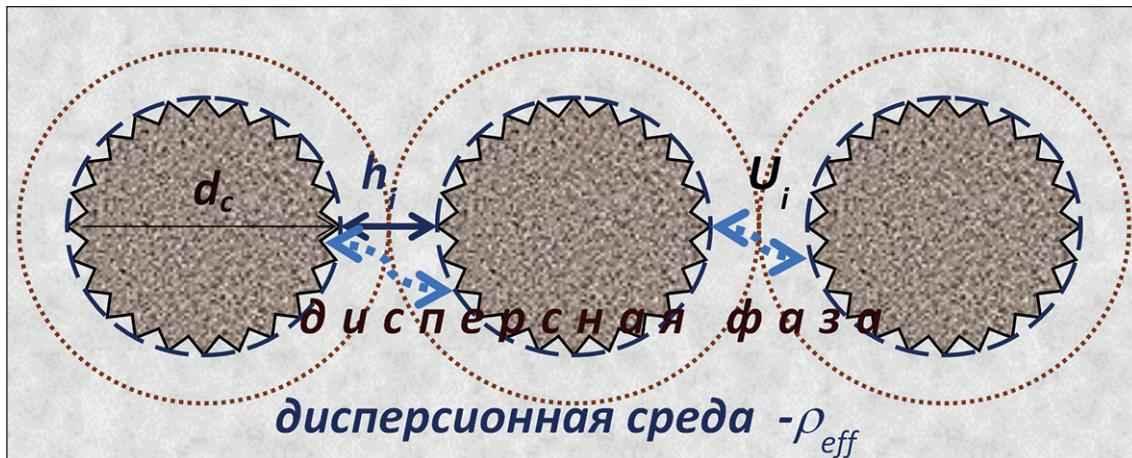


Рис. 1. Модель структуры смесей для 3D-печати как системы «дисперсная фаза – дисперсионная среда»

Для реализации технологического процесса 3D-печати смесь должна сохранять прочность и агрегативную устойчивость на всех его стадиях:

- при транспортировке — в динамических условиях вязко-пластического течения при действии высоких напряжений сдвига;
- в процессе экструзии — в динамических условиях вязко-пластического течения при действии низких сжимающих и (или) сдвиговых напряжений;
- на стадии послойной печати — в статических условиях при действии сжимающих напряжений.

В соответствии с фундаментальными положениями структурной реологии дисперсных систем (работы школ П.А. Ребиндер [28] и Н.Н. Круглицкого [29]) прочность структуры дисперсной системы зависит от размера частиц (в области $r_i < r_0$), прочности индивидуальных контактов и их числа в единице объема структуры, зависящего от концентрации дисперсной фазы ϕ в дисперсионной среде:

$$P_m = \alpha_i F_c n^{2/3}, \quad (1)$$

где P_m — прочность структуры, α_i — коэффициент, характеризующий тип упаковки частиц, F_c — сила сцепления в контакте, n — число контактов между частицами в единице объема.

Сила сцепления в контактах может быть определена экспериментально или рассчитана, исходя из теории межмолекулярных взаимодействий конденсированных фаз. В соответствие с теорией прилипания конденсированных фаз [30] формула для определения силы сцепления между частицами сферической формы имеет вид:

$$F_c = 2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} (2\sigma_{13} - \sigma_{11}), \quad (2)$$

где r_1 и r_2 — радиусы контактирующих частиц; σ_{13} — энергия Гиббса единицы поверхности раздела твердого тела и дисперсной среды, т.е. поверхностное напряжение, σ_{11} — энергия Гиббса единицы поверхности на границе контактирующих твердых тел (если они тождественны).

Число контактов n можно рассчитать, используя так называемую глобулярную модель пористой структуры [32]

$$n = [3z\phi/(2\pi d^2)]^{3/2}, \quad (3)$$

где z — координационное число, ϕ — объемная концентрация частиц, d — их средний размер.

Исходя из анализа приведенных соотношений по прочности дисперсных систем, можно выделить следующие параметры моделирования структуры смесей для 3D-печати:

— концентрацию дисперсной фазы в дисперсионной среде ϕ , определяющую толщину прослойки (расстояние между частицами h_i) между частицами твердой фазы,

— размер частиц d_c , определяющих баланс сил сцепления f_c между частицами и весом частиц G^* в дисперсионной среде;

— форма и распределение частиц по размерам, определяющим тип упаковки и число контактов частиц.

В рамках указанных параметров обоснование критериальных требований к характеристикам наполнителей основывается на предложенной в работе [33] модели упаковки полидисперсных сферических частиц. Принцип модели заключается в том, что некоторый объем V_{tot} последовательно заполняется сферами уменьшающегося радиуса $r_0 = r_{max}, r_1, \dots, r_n$, причем радиус сфер уменьшается после полного заполнения объема сферами большего радиуса. Промежутки между крупными сферами заполняются сферами меньшего радиуса $r_1 < r_0$ с таким расчетом, чтобы в каждый промежуток между сферами r_0 входила не одна, а несколько сфер r_1 . Это условие обеспечивает большую термодинамическую устойчивость получаемой упаковки. Заполнение объема идет до того момента, пока размер сфер не достигнет r_{min} . В результате укладки получается плотность заполнения:

$$\phi_n = \phi_0 (1 + \sum_{k=1}^n (1 - \phi_0)^k \prod_{i=1}^k \mu(\frac{r_i}{r_{i-1}})), \quad (4)$$

$$r_i = \left[(\frac{v_i}{r}) / (\frac{4}{3}\pi \rho_{eff} g h_i) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где ϕ_0 — плотность укладки сфер максимального радиуса (для неупорядоченной укладки $\phi_0 = 0,64$); $\mu(r_i/r_{i-1})$ — поправочный коэффициент, меньший единицы, учитывающий тот факт, что не весь объем пустот между сферами r_1 доступен для заполнения, ρ_{eff} — приведенная плотность частицы в дисперсионной среде ($\rho_{eff} = \rho_0 - \rho_1$, ρ_0 — плотность твердой фазы, ρ_1 — плотность дисперсионной среды), d — характерный размер частицы, g — ускорение силы тяжести.

Если радиусы сфер лежат в диапазоне от r_{min} до r_{max} , причем $r_{min} \ll r_{max}$, необходимо заменить непрерывный диапазон значений радиусов набором дискретных значений, определяя их по формуле:

$$r_i = r_{max} \delta^i, i = 0, 1, 2 \dots N, N = \left[\frac{\ln(\frac{r_{min}}{r_{max}})}{\ln(\delta)} \right], \quad (6)$$

где $\delta < 1$ параметр разбиения.

На основании данных модельных представлений предлагается ввести следующие численные критерии оценки наполнителей:

1) средний диаметр частиц, d_c

$$d_c = \frac{c_1 d_1 + c_2 d_2 + c_3 d_3 + \dots + c_{i+1} d_{i+1}}{c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_{i+1}}, \quad (7)$$

где c_i – частные остатки на ситах, %; d_i – диаметр, принимаемый за средний для данного интервала (фракции), мкм;

2) коэффициент формы частиц, k_ϕ . Рассчитывается как среднее арифметическое трех линейных размеров (длины l , ширины b и высоты h):

$$k_s = \frac{(l+b+h)}{3}. \quad (8)$$

Учитывая тот факт, что размер частиц определяется методом микроскопического анализа, возникают трудности с нахождением одного из трех размеров. В этом случае коэффициент формы рассчитывают с использованием двух параметров:

$$k_s = \frac{(l+b)}{2}, \quad (9)$$

3) гранулометрическая константа частиц $\Gamma_{\text{кн}}$, характеризующая степень неоднородности гранулометрического состава материала:

$$G_{pc} = \frac{d_{60}}{d_{10}}, \quad (10)$$

где d_{10} (d_{60}) – диаметры частиц, меньше которых в материале содержится 10% (60%) частиц по массе соответственно.

Данные численные критерии предлагается применять для предварительной комплексной оценки наполнителей применительно к решению задач проектирования составов смесей для строительной 3D-печати.

Таблица 1
Характеристика исследуемых материалов

Наименование материалов	Характеристика	Размерность	Роль в формировании свойств смеси
Метакаолин	«ВМК-45» по ТУ 23.99.19-004-34556001-2017	Ультрамикро-	Модификатор вязкости
Алевропелит	Алевропелитовая порода с содержанием SiO_2 82–90%, фракция 0–0,06мм	Ультрамикро-	Наполнитель
Известняковая мука	Мука карбонатная, фракции 0–0,2 мм по ГОСТ 26826-86	Микро-	Наполнитель
Зола	Зола-уноса ТЭС, фракции 0–0,2 мм по ГОСТ 25818-2017	Микро-	Наполнитель
Песок кварцевый	Песок кварцевый карьерный, $M_k = 1,2$	Мелко-	Заполнитель
Портландцемент	Цемент СЕМ I 42,5R	Микро-	Вяжущее

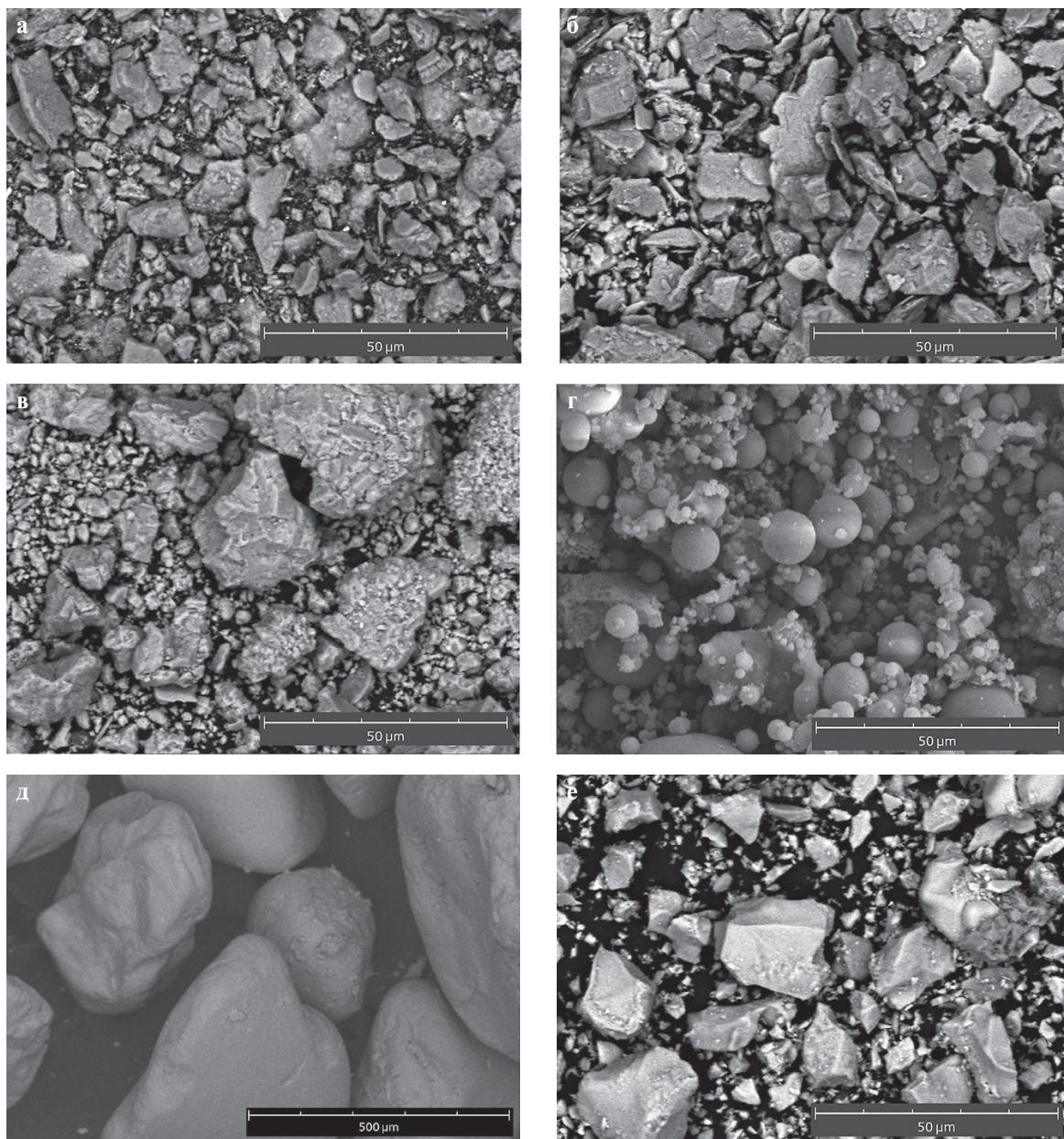


Рис. 2. Микрофотографии дисперсных материалов. Обозначено: а) метакаолин; б) алевропелит; в) известняковая мука; г) зола; д) песок кварцевый; е) портландцемент

Таблица 2
Расчетные критериальные характеристики дисперсных материалов

Наименование материалов	Средний диаметр частиц, d_c , мкм	Коэффициент формы частиц, k_ϕ	Гранулометрическая константа, $\Gamma_{\kappa\zeta}$
Метакаолин	18,3	1,50	10,9
Алевропелит	17,5	2,33	8,0
Известняковая мука	66,4	1,46	19,9
Зола	74,98	1,05	7,4
Песок кварцевый	438,5	1,30	2,4
Портландцемент	22,6	1,52	8,1

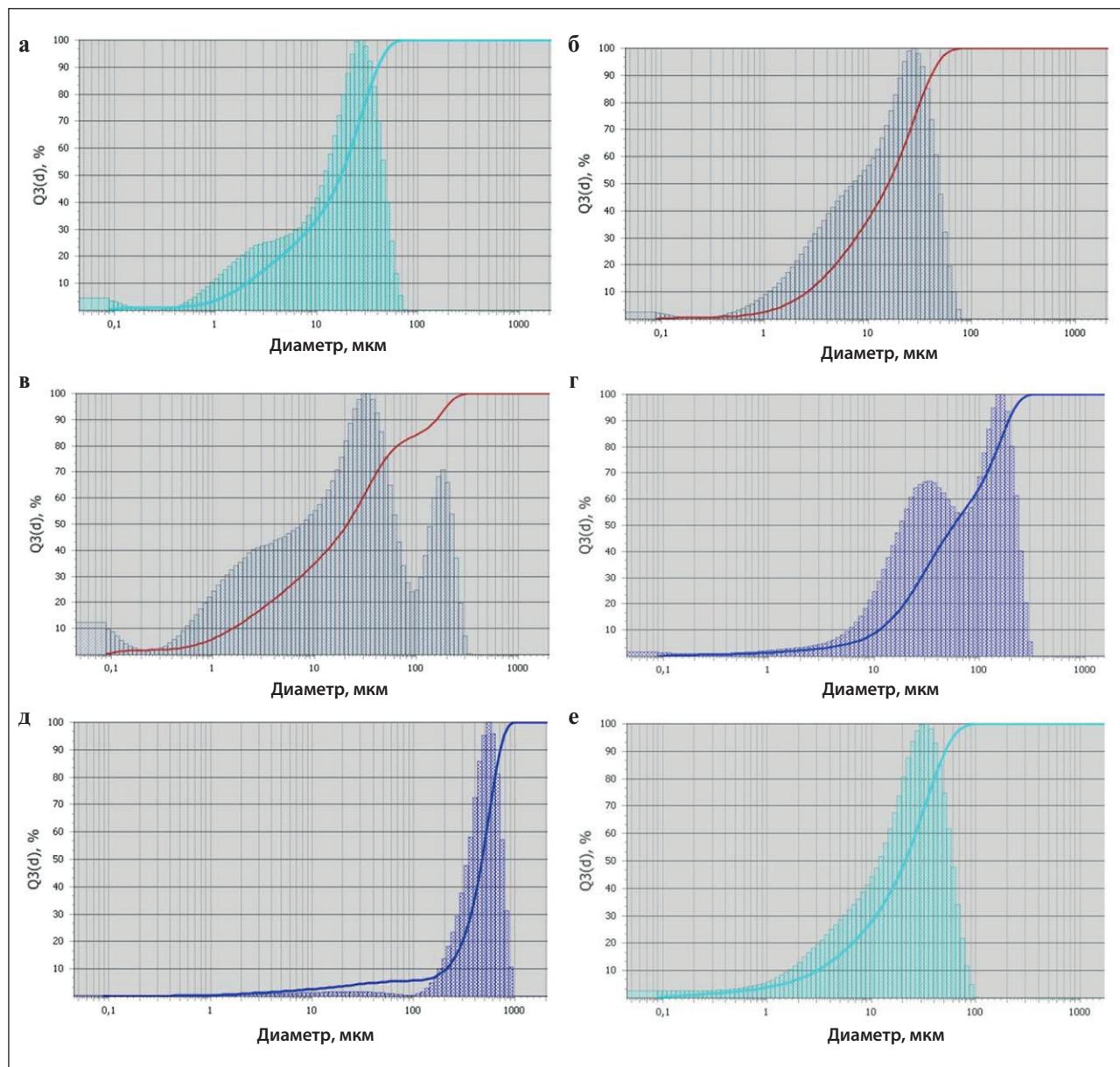


Рис. 3. Гранулометрические составы дисперсных материалов. Обозначено: а) метакаолин; б) алевропелит; в) известняковая мука; г) зола; д) песок кварцевый; е) портландцемент

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прикладные инженерные решения по регулированию свойств смесей и композитов для 3D-печати должны быть основаны на эффективном проектировании их составов. В процессе проектирования составов подбор дозировок наполнителей конкретного вида должен основываться на определении общих требований к их характеристикам, необходимых для априорного (до опыта) определения применимости того или иного наполнителя в технологии 3D-печати, определения границ его рациональных дозировок.

Для проектирования номенклатуры эффективных составов смесей для 3D-печати и создания композитов различного функционального назначения необходимо решение следующих задач исследований: 1) изучение моделей реологического поведения для смесей, полученных на отличающихся по своим критериальным характеристикам наполнителях; 2) получение экспериментальных закономерностей влияния критериальных характеристик наполнителей на реологические характеристики смесей; 3) ранжирование по значимости данных характеристик и обоснование требований к диапазону дозировок наполнителей в зависимости от их размеров, формы и гранулометрии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda,B., Tan M.J. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2018; 18(1): 311 – 319. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008>
2. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2018; 16: 613 – 627. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051>
3. Mechtcherine V.et al. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review. *Cement and Concrete Research*. 2020; 132: 106037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106037>
4. Perrot A. et al. From analytical methods to numerical simulations: A process engineering toolbox for 3D concrete printing. *Cement and Concrete Composites*. 2021; 122: 104164. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104164>
5. Rehman A. U., Kim J. H.3d concrete printing: A systematic review of rheology, mix designs, mechanical, microstructural, and durability characteristics. *Materials*. 2021; 14(14): 3800. <https://doi.org/10.3390/ma14143800>
6. Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y. Leong K.F., Tan M. J., Qian S. A systematical review of 3D printable cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2019; 207: 477–490. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144>
7. Jiao D., Shi C., Yuan Q., An X., Liu Y., Li H. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Construction and Building Materials*. 2017; 83: 146–159.
8. Mohan M. K., Rahul A. V., Kim V. T., De Schutter G. Evaluating the Influence of Aggregate Content on Pumpability of 3D-Printable Concrete. *RILEM Bookseries*. 2020; 28: 333–341. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_34
9. El-Hassan H., Alnajjar F., Al Jassmi H., Ahmed W. Fresh and Hardened Properties of 3D-Printed Concrete Made with Dune Sand. *RILEM Bookseries*. 2020; 28: 225–234. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_23
10. Cuevas K., Chougan M., F. Martin, Ghaffar S. H., Stephan D., Sikora P. 3D printable lightweight cementitious composites with incorporated waste glass aggregates and expanded microspheres – Rheological, thermal and mechanical properties. *Journal of Building Engineering*. 2021; 44: 102718. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102718>
11. Chen Y., Zhang Y., Pang B., Liu Z., Liu G. Extrusion-based 3D printing concrete with coarse aggregate: Printability and direction-dependent mechanical performance. *Construction and Building Materials*. 2021; 296: 123624. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123624>
12. Bai G., Wang L., Ma G., Sanjayan J., Bai M. 3D printing eco-friendly concrete containing under-utilised and waste solids as aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 2021; 120: 104037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104037>
13. Álvarez-Fernández M. I., Prendes-Gero M. B., González-Nicieza C., Guerrero-Miguel D. J., Martínez-Martínez J. E. Optimum mix design for 3D concrete printing using mining tailings: A case study in Spain. *Sustainability*. 2021; 13(3): 1 – 14. <https://doi.org/10.3390/su13031568>
14. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2018; 162: 613 – 627. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051>
15. Ting G. H. A., Tay Y. W. D., Qian Y., Tan M. J. Utilization of recycled glass for 3D concrete printing: rheological and mechanical properties. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2019; 29: 00857. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00857-x>
16. Cuevas K., Chougan M., Martin F., Ghaffar S. H., Stephan D., Sikora P. 3D printable lightweight cementitious composites with incorporated waste glass aggregates and expanded microspheres – Rheological, thermal and mechanical properties. *Journal of Building Engineering*. 2021; 44: 102718. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102718>
17. Panda B., Ruan S., Unluer C., Tan M.J. Improving the 3D printability of high volume fly ash mixtures via the use of nano attapulgite clay. *Composites Part B Engineering*. 2019; 165: 75 – 83.
18. Park C., Noh M., Park T. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cement and Concrete Research*. 2005; 35: 842 – 849.
19. Shakor P., Nejadi S., Paul G., Malek S. Review of emerging additive manufacturing technologies in 3d printing of cementitious materials in the construction industry. *Frontiers in Built Environment*. 2019; 4: 00085. <https://doi.org/10.3389/fbuil.2018.00085>
20. Liu Z., Li M., Weng Y., Wong T. N., Tan M. J. Mixture Design Approach to optimize the rheological properties of the material used in 3D cementitious material printing. *Construction and Building Materials*. 2019; 198: 245 – 255. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.252>

21. Varela H., Barluenga G., Palomar I. Rheology Evaluation of Cement Paste with Nanoclays. *Nanosilica and Polymeric Admixtures for Digital Fabrication*. RILEM Bookseries. 2020; 28: 144 – 152, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_15
22. Varela H., Barluenga G., Palomar I. Influence of nanoclays on flowability and rheology of SCC pastes. *Construction and Building Materials*. 2020; 243: 118285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118285>
23. Qian Y., De Schutter G. Enhancing thixotropy of fresh cement pastes with nanoclay in presence of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE). *Cement and Concrete Research*. 2018; 111: 15 – 22. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.013>
24. Kawashima S., Chaouche M., Corr D.J., Shah S.P.: Rate of thixotropic rebuilding of cement pastes modified with highly purified attapulgite clays. *Cement and Concrete Research*. 2013; 53: 112 – 118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.05.019>
25. Weng Y., Li M., Tan M. J., Qian S. Design 3D printing cementitious materials via Fuller Thompson theory and Marson-Percy model. *Construction and Building Materials*. 2018; 163: 600–610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.112>
26. Slavcheva G., Artamonova O., Babenko D., Ibryaeva A. Effect of Limestone Filler Dosage and Granulometry on the 3D printable Mixture Rheology. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. V *International Conference Safety Problems of Civil Engineering Critical Infrastructures*. 2020; 972: 012042. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/972/1/012042>
27. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Управление реологическим поведением смесей для строительной 3d-печати: экспериментальная оценка возможностей арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве. 2019. 11 (3). 325–334. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-325-334>
28. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Изд. Наука, 1979. 381 с.
29. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико-химической механике. Киев: Изд. Наукова думка, 1988. 224 с.
30. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика структурированных нанодисперсных систем и нанодисперсных композиционных материалов. Часть 1 // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 1. С. 3–23.
31. Белов В.В. Компьютерная реализация решения научно-технических и образовательных задач: учебное пособие / В.В. Белов, И.В. Образцов, В.К. Иванов, Е.Н. Коноплев. Тверь: ТвГТУ, 2015. 102 с.
32. Химическая энциклопедия / под ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 4. 447 с.
33. Королев Л.В. Анализ упаковки полидисперсных частиц в композитных строительных материалах / Л.В. Королев, А.П. Лупанов, Ю.М. Придатко // Современные проблемы науки и образования. 2007. № 6. С. 105–108.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Славчева Галина Станиславовна – доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, gslavcheva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>

Разов Игорь Олегович – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, razovio@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4829-7080>

Солонина Валентина Анатольевна – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, soloninava@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0873-627X>

Панченко Юлия Федоровна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, panchenkof@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5247-4943>

ВКЛАД АВТОРОВ

Славчева Г.С. – научное руководство, аналитический обзор состояния вопроса, концепция исследования, научное редактирование статьи.

Разов И.О. – математическое описание, выполнение аналитических расчетов.

Солонина В.А. – участие в разработке научной концепции работы, доработка текста.

Панченко Ю.Ф. – сбор и обработка данных, лабораторные исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.06.2023; одобрена после рецензирования 01.07.2023; принята к публикации 07.07.2023.

Formation of porous structures in production technology of construction materials based on building gypsum plaster

Anna I. Kurmangalieva^{1*} , Lyubov A. Anikanova¹ , Aleksander I. Kudyakov¹ , Aleksey B. Steshenko¹ , Aleksander F. Buryanov² , Nadezhda A. Lukyanova² , Aleksander S. Inozemtsev² , Segey S. Inozemtsev² 

¹ Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

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

* Corresponding author: e-mail: puma3027@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. This article presents the results of the research works on formation of building gypsum plaster porous structure with the use of recovered anhydrite raw materials and chemical additives, and describes a method for production of wall materials. The relevance of this paper is stipulated by the need to expand the range and increase the manufacture of heat-insulating and structural-heat-insulating products based on gypsum binders and local mineral raw materials, as well as the development of technologies to ensure the production of gypsum materials with improved performance. The authors proposed certain methods for forming the porous structure of building gypsum plaster and improving its performance in terms of porosity and thermal conductivity through the use of modified recovered raw materials and chemical additives of calcium chloride and sodium carbonate. **Materials and methods.** The study of the effect of modifying additives on the properties of the mixture was carried out using gypsum paste of normal consistency (NC = 55%). The preparation of samples and testing were performed according to the methods specified in the national standards with the use of porous additives of calcium carbonate, fluoroanhydrite and chemical additives for the rheological properties of the mixture, average density and strength of the samples, the patterns and mechanism of the processes of gypsum stone structure formation were established. **Results.** The application of fluoroanhydrite modified in the disintegrator with an equimolar amount of calcium carbonate leads to a decrease in the average density of the samples to 40% with evenly distributed pores. The analysis of the microstructure of heat-insulating material samples with a density of 550 kg/m³ showed that the average diameter of micropores is 0.45 mm, while the thermal conductivity of samples with complex chemical additives has the thermal conductivity coefficient of 0.25 W/m°C, which is 30% lower than the thermal conductivity of samples without complex additives. **Conclusions.** The results obtained create the basis for using recovery raw materials and domestic modifying additives as a pore-forming agent, which allow regulating the structure of gypsum stone in order to produce effective wall materials.

KEY WORDS: gypsum matrix, pore-forming additives, structure formation, compressive resistance, average density.

ACKNOWLEDGMENTS. The study was financially supported by the National Research University MGSU within the framework of the 2023 competition for fundamental and applied researches (R&D) by research teams of organizations – members of the Industry Consortium "Construction and Architecture" in order to implement the NRU MGSU development program for 2021–2030 as part of the implementation of Program for strategic academic leadership "Priority-2030". Studies (scanning electron microscopy, DTA) were performed using the equipment of the Tomsk Regional Center for Shared Use of the National Research Tomsk State University.

FOR CITATION: Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Buryanov A.F., Lukyanova N.A., Inozemtsev A.S., Inozemtsev S.S. Formation of porous structures in production technology of construction materials based on building gypsum plaster. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15 (4): 319–327. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-319-327>. – EDN: BDEUPM.

INTRODUCTION

The strategic development of the construction industry in Russia until 2035 is based on the implementation of effective measures and tools to provide sites with high quality construction materials made with the

maximum use of local raw materials, including industrial waste. A great attention is paid to technologies for production of wall materials ensuring the consistently required load-bearing capacity, thermal protection during operation and low cost of buildings. In connection with changes in desires and requirements of the popula-

tion for the comfort of living, special attention is paid to the resource provision of wall materials in private house building (PHB). The main controlled requirements for the quality of wall materials used, which ensure the safety and energy efficiency of a building, include compressive resistance and thermal conductivity. The choice of wall materials and components for their manufacture depends on the construction technology – prefabricated or monolithic. Most often, when manufacturing products to form a porous matrix, mineral binders and various pore-gas-forming additives, and fillers – dense porous mineral or organic granular materials of various sizes – are used [1–5]. The quality of wall materials depends on the strength of interpore partitions (type of the binder), as well as the size, content and distribution of pores in the volume. Therefore, studies on controlling the process of formation and preservation of the porous structure of wall materials, depending on the type of the raw material used and operating conditions throughout the entire life cycle of products, are in demand and of scientific interest for the development of new technologies.

For production of wall materials, the use of composite gypsum binders is considered effective and promising. Expansion of the range and increase in manufacture of heat-insulating and structural-heat-insulating products based on gypsum binders and local mineral raw materials is a promising task, especially for the Siberian region. In regions where there are no deposits of gypsum stone – the raw material for production of building gypsum, recovered raw materials consisting of various modifications of calcium sulfate can be used as an alternative. Fluoroanhydrite – a by-product of hydrofluoric acid production, consisting mainly of anhydrous calcium sulfate – can be used as such raw material. The annual volume of fluoroanhydrite recovered raw materials of the Siberian

Chemical Plant (Tomsk) is 25 thous. tons, Halopolymer, CJSC – 70 thous. tons [6–8].

As noted in the Resolution of the Ministry of Construction, Housing and Utilities “Use of secondary resources and recovered raw materials in the field of construction, housing and utilities for 2020–2030”, the effective use of recovered resources in the production of building materials is a solution to the problem of the integrated use of natural resources, reducing the alienation of land for storage waste and pollution of the human environment.

Fluoroanhydrite is not yet widely used in the manufacture of gypsum wall materials, due to insufficient information about the patterns of formation of a stable porous structure, properties and production technologies. Based on the material composition of fluoroanhydrite, consisting of soluble and insoluble anhydrite and residual sulfuric acid adsorbed on its grains, it is proposed to use acid as a gas-forming component in a hardening building gypsum anhydrite composition.

MATERIALS AND METHODS

When conducting studies on gypsum anhydrite porous compositions, the following materials were used:

- building gypsum plaster of Г-5АII grade (GOST 125-2018), with the main characteristics presented in Table 1.
- fluoroanhydrite, composition and quality characteristics are given in Table 2. The chemical composition of recovered raw materials depends on the temperature of formation of the main product, while the furnace exit temperature can be 170–280°C. The paper specifies the fluoroanhydrite with a furnace exit temperature of 180°C, which is represented mainly by insoluble anhydrite, with residual sulfuric acid adsorbed on its

Table 1
Physical and mechanical characteristics of gypsum

Normal consistency, %	Times of setting, min		Ultimate working capacity, MPa		Gypsum grade
	Start	End	Bend	Tension	
55	not earlier than 6	not later than 30	2.5	5	Г – 5 А II

Table 2
Composition and quality characteristics acid fluoroanhydrite of natural grading

Fluoroanhydrite furnace exit temperature	Fluoroanhydrite chemical composition, wt. %					Grain-size composition, partial residuals on sieves, %					True density, kg/m ³	Average density, kg/m ³
	CaSO ₄ ^p	CaSO ₄ ^u	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF	2.5...5	1.25...2.5	0.63...1.25	0.315...0.63	0.16...0.315		
180°	15	81.3	0.5	3.0	0.2	8.4	11.0	4.2	40.7	35.7	2570	1470

- grains. To conduct the studies of porous gypsum materials, the fluoroanhydrite of natural granulometry and crushed in the disintegrator to a specific surface of 300 m²/kg was used.
- limestone meal (GOST 14050-93) represented mainly by calcium carbonate (85%), with a specific surface area of 300 m²/kg,
 - citric acid (GOST 31726-2012), anhydrous, specified in this paper as the gypsum anhydrite binder retarder,
 - chemical modifying additives – calcium chloride (GOST 450-77) and sodium carbonate (GOST 5100-85).

Tests of samples taken from binders, including building gypsum plaster, fluoroanhydrite and modifying additives, were carried out in accordance with GOST 23789-2018, and the quality assessment was carried out in accordance with GOST 125-2018.

Determination of the phase composition for the components of the building gypsum plaster composition was carried out using the X-ray phase analysis performed on the *XRD-6000* diffractometer (Shimadzu, Japan) with the method of powder diffraction patterns. The differential thermal analysis was carried out with the use of the *Netzsch STA 409 PC/PG* derivatograph (Netzsch, Germany). The programmed heating was carried out up to 1000°C at a rate of 10°C/min.

RESULTS

By analyzing the material composition of fluoroanhydrite and various mechanisms of pore formation of building materials, a working hypothesis was developed on the possibility of pore formation as a result of gas evolution during the interaction of residual sulfuric acid of fluoroanhydrite with mineral additives and control of porosity in production of wall building materials and products with increased heat-protection properties. The processes of modifying fluoroanhydrite at the stage of the manufacture of a porous wall material was studied. The controlled processes of structure formation are based on chemical reactions of neutralization of residual sulfuric acid on the grains of fluoroanhydrite with gas generation and formation of pores uniformly distributed in the volume of the material matrix. The required strength of the wall material is provided by hydration of the gypsum binder and soluble anhydrite in the recovered raw materials. Gas generation occurs according to the following chemical reaction:



The swelling of the fluoroanhydrite mixture takes place due to the released carbon dioxide. The use of recovered raw materials makes it possible to significantly reduce the cost of gypsum materials. Establishment of

Table 3
Grain-size composition of fluoroanhydrite activated in the disintegrator

Fluoroanhydrite activated in the disintegrator	
Grain diameter, microns	Fluoroanhydrite content, %
0.1–5.0	40
5.0–8.0	23
8.0–15.0	17
15.0–30.0	3
30.0–100	7
100–150	10

the required ratio of gas-emitting components to obtain porous materials (PTA ÷ carbonate flour) was carried out on the basis of ensuring the pH value of the mixture (pH) 5–8. The studies were performed at the maximum amount of carbon dioxide emitted. In papers [9–15], it was found that the specific surface of anhydrite binder of 300–400 m²/kg provides the increased hydration activity, and taking into account the presence of residual sulfuric acid on the surface of the acid fluoroanhydrite grains, the contact area and the rate of chemical reactions also increase. To activate the processes of neutralization and hydration of the binder, preliminary short-term grinding of fluoroanhydrite was carried out, followed by mixing with building gypsum plaster and additives. The grain-size composition of the mechanically activated fluoroanhydrite is shown in Table 3. The grain sizes of crushed fluoroanhydrite are from 0.1 to 150 microns.

The main ingredients and their quantity are selected considering the equimolar ratios for complete neutralization of the residual acid of fluoroanhydrite grains with calcium and sodium carbonates. The rationally selected compositions and properties of porous gypsum anhydrite binders using the crushed fluoroanhydrite of natural grain size are presented in Tables 4 and 5.

The maximum results in terms of the compressive strength of the samples were obtained at a pH value corresponding to a neutral medium, with the use of the maximum amount of the recovered product, which is 20–25 wt.%. The minimum value of the average density of the samples, which is 690 kg/m³, is achieved with equal ratios of building gypsum plaster, fluoroanhydrite and limestone flour, while ensuring the minimum thermal conductivity coefficient, respectively, providing increased thermal performance. The ingredients and properties of the porous gypsum anhydrite binders using fluoroanhydrite crushed in the disintegrator are presented in Table 5.

For production of heat-insulating materials with low density, according to the results in Table 5, it is rational

Table 4

Ingredient composition and properties of porous materials using fluoroanhydrite of natural granulometry

No.	Mass ratio, %					Mixture pH	ρ_m , kg/m ³	$R_{comp.}$, MPa
	Gypsum	Fluoroanhydrite	Limestone flour	Citric acid	Water			
1	32	31.6	4.8	—	31.6	1	1280	3.0
2	47.3	15.5	3.2	—	34	4	1170	4.2
3	46.2	9.3	7.5	—	37	7	1200	3.5
4	40	8	12	—	40	9	1100	3.2
5	34.09	21.59	21.59	—	22.73	7	1660	6.0
6	31.00	20.00	19.00	—	30.00	7	1570	4.9
7	32/26	20.43	20.43	0.03	26.85	7	1360	3.2
8	25.68	25.68	25.68	0.02	22.94	7	690	2.5

Table 5

Ingredients and properties of porous materials using fluoroanhydrite crushed in the disintegrator

No.	Mass ratio, %					Mixture pH	ρ_m , kg/m ³	$R_{comp.}$, MPa
	Gypsum	Fluoroanhydrite crushed	Limestone flour	Citric acid	Water			
1	46.2	9.3	7.5	—	37	7	870	4.5
2	25.68	25.68	25.68	0.02	22.94	7	550	3.0

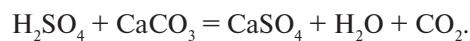
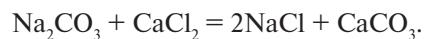
to use fluoroanhydrite with a high specific surface value, which ensures the formation of a porous structure by increasing the contact area of grains and the rate of pore formation.

The results of physical and chemical studies of samples using calcium carbonate and fluoroanhydrite are shown in Figure 1.

According to the results of thermal analysis, it was found that on the DTA curve of the age of 7 days, there were endoeffects at temperatures of 150, 750, 400–600°C, which is associated with the processes of dehydration of gypsum dihydrate, rearrangement of the anhydrite crystal lattice and dissociation of calcium carbonate. At the age of 28 days, endoeffects at temperatures of 400–600 and 750°C practically vanish, which indicates to complete hydration of the soluble anhydrite and binding of the calcium carbonate.

In the previously studied porous mineral mixtures in the form of calcium carbonate and “acidic” fluoroanhydrite, due to insufficiently high dispersion, a large-pore structure with an uneven distribution of pores in the volume is formed. The microporous structure in such materials can be obtained using chemical components that are introduced directly into gypsum mixtures and, when interacting with each other, form pores in the gypsum

matrix of the material. Additives of sodium carbonate (technical soda) and calcium chloride are proposed as such additives, which, when interacting, form calcium carbonate. When the calcium carbonate interacts with the sulfuric acid, the carbon dioxide is released, which forms pores in the gypsum matrix.



A highly dispersed phase with a particle size of no more than 7 nm is formed from the resulting calcium carbonate, and over time, the formation of amorphous calcium carbonate and gelation are observed, which does not contradict the literature data [16–22]. (Fig. 2a).

According to the results of electron microscopic analysis, it was found that the hydration process ends by the 7th day, then a disordered structure of prismatic and lamellar crystals of gypsum dihydrate is formed, with crystals of insoluble anhydrite and small particles of unbound calcium between. At this, samples with a finely porous structure are formed.

According to the results of the spectrum analysis of the samples with complex additives, calcium dihydrate

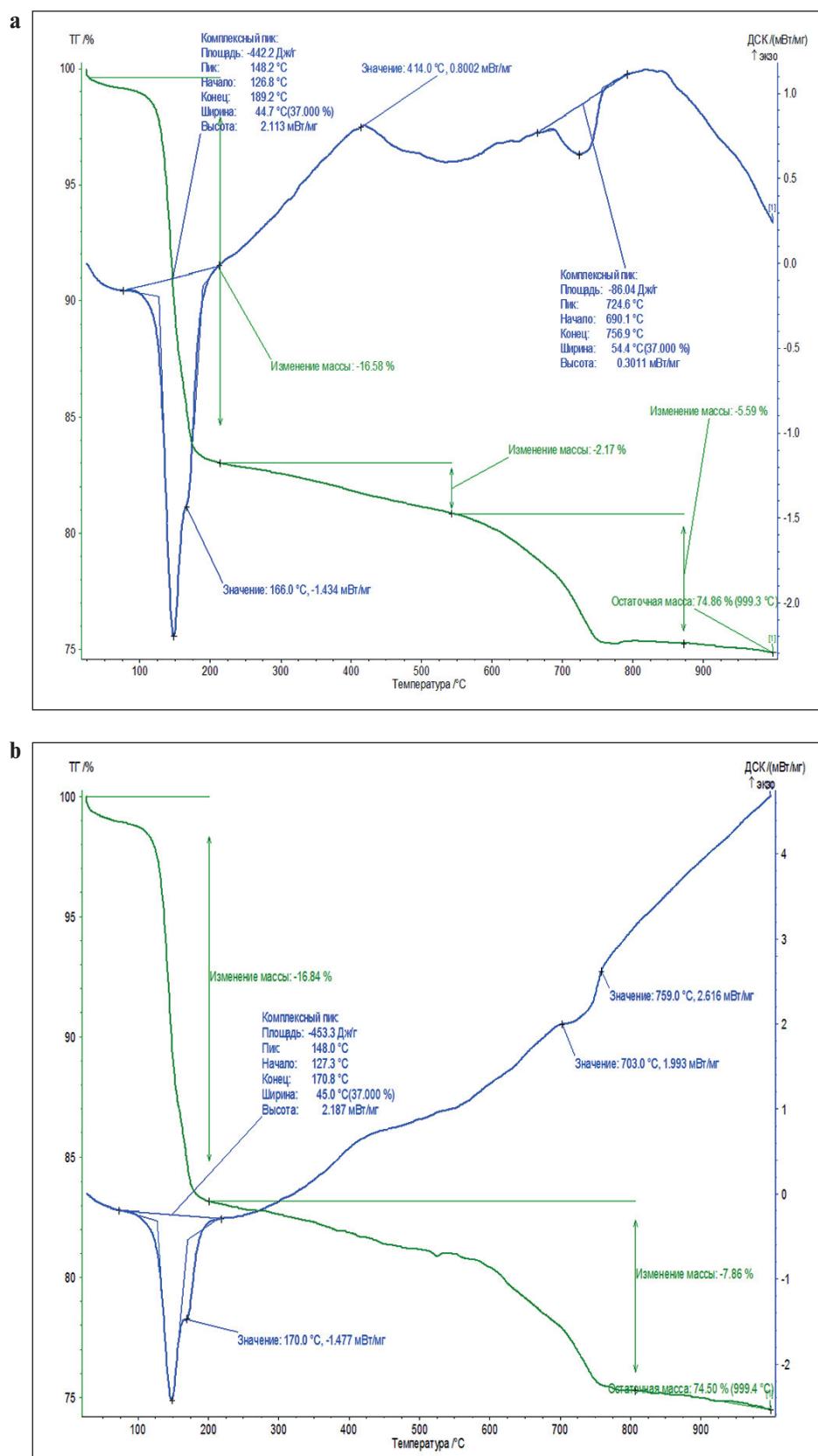


Fig. 1. Derivatograms of gypsum matrix with pore-forming additions of calcium carbonate and fluoroanhydrite aged: 7 and 28 days respectively

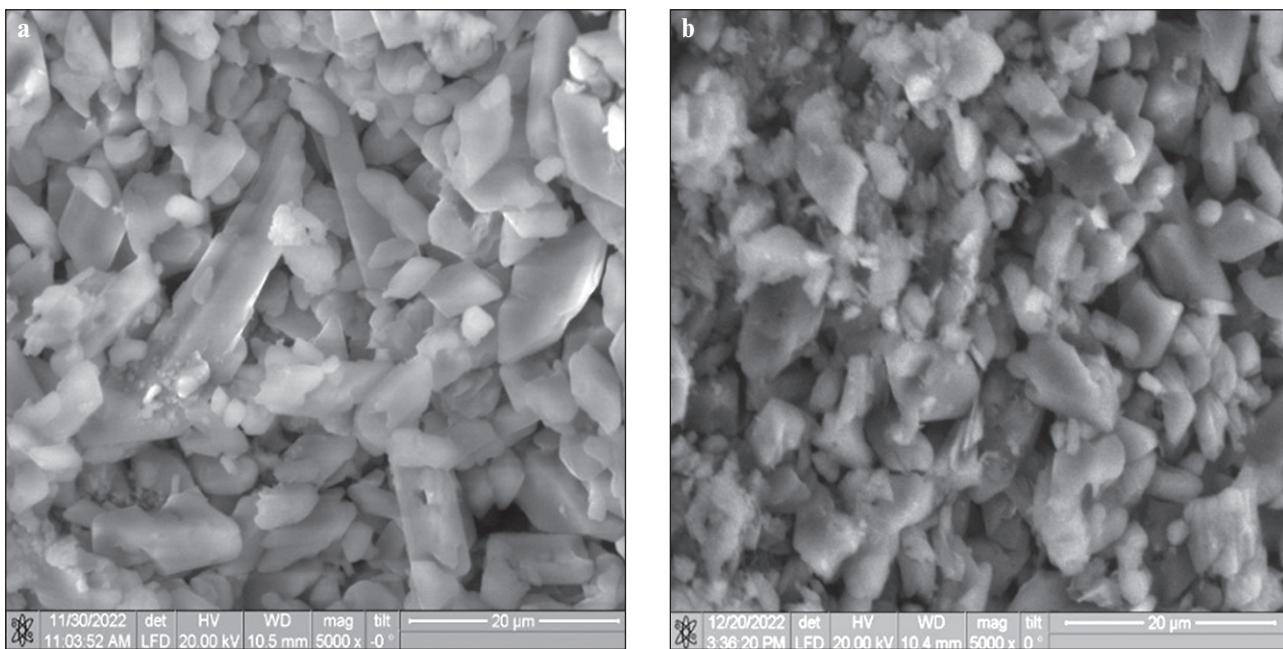


Fig. 2. Microstructure of samples with complex pore forming additives of sodium carbonate and calcium chloride at the age of 7 and 28 days: a — 7 days, b — 28 days, respectively.

decomposes at 150°C (Fig. 3a). There are no endoeffects associated with the rearrangement of the anhydrite crystal lattice at 400–600°C for the samples at the age of 28 days. The calcium carbonate disappears practically in the full scope. When using complex additives, samples with a uniform porous structure are formed. The main indicators of the porous material, such as average density, distribution and pore size, depend on the amount of modifying chemical additives that form the nanodispersed calcium carbonate. According to the results of the microstructure analysis of material samples with a density of 550 kg/m³, the average micropore diameter is 0.45 mm, the thermal conductivity coefficient is 0.25 W/m°C, which is 30% lower than the thermal conductivity of the samples without the use of complex additives.

Based on the chemical composition of the fluoroanhydrite, represented mainly by the insoluble anhydrite, and the results of physical and chemical studies, most of the insoluble anhydrite is not hydrated and acts as a filler in the gypsum anhydrite binder, so the binder can be fully used as a porous gypsum anhydrite material. According to the research results, porous materials belong to light structural and heat-insulating concretes of class B2.5, B5 and can be used in the production of wall blocks, including external walls, provided that the required water resistance is ensured (GOST 25820-2014), as well as for monolithic construction in private house building (PHB).

According to the research results [23–33], the existing technology for the production of porous materials was adjusted. According to well-known technologies, production of porous gypsum wall materials is carried

out with a high value of the gypsum paste normal consistency. The formed products have high humidity, and therefore require a long time and additional energy consumption for drying. The technology developed by the authors is based on the production of a dry mechanically activated mixture, including activation of fluoroanhydrite raw materials, joint short-term grinding and mixing with gypsum binders and modifying additives. This approach allows not only grinding the binder, but also creating new chemically active surfaces, which leads to the formation of new compounds in the future. The preparation of porous materials is carried out by mixing the dry mixture with water in a high-speed mixer and pouring the porous mixture into the formwork for hardening under normal conditions. This technology allows to obtain a given density and high early strength in the absence of contraction. Fast curing of gypsum anhydrite wall materials, good thermal insulation properties, no contraction deformation, fire resistance of materials increase the performance of residential buildings.

CONCLUSIONS

Regularities are established for the formation of a porous strong structure of gypsum anhydrite wall materials with complex chemical additives, in which the porous structure is formed at different scale levels due to the occurrence of chemical reactions at the phase boundary: gypsum matrix – fluoroanhydrite. Methods for directed control of structure formation processes of gypsum wall materials with fluoroanhydrite activated in the disintegrat-

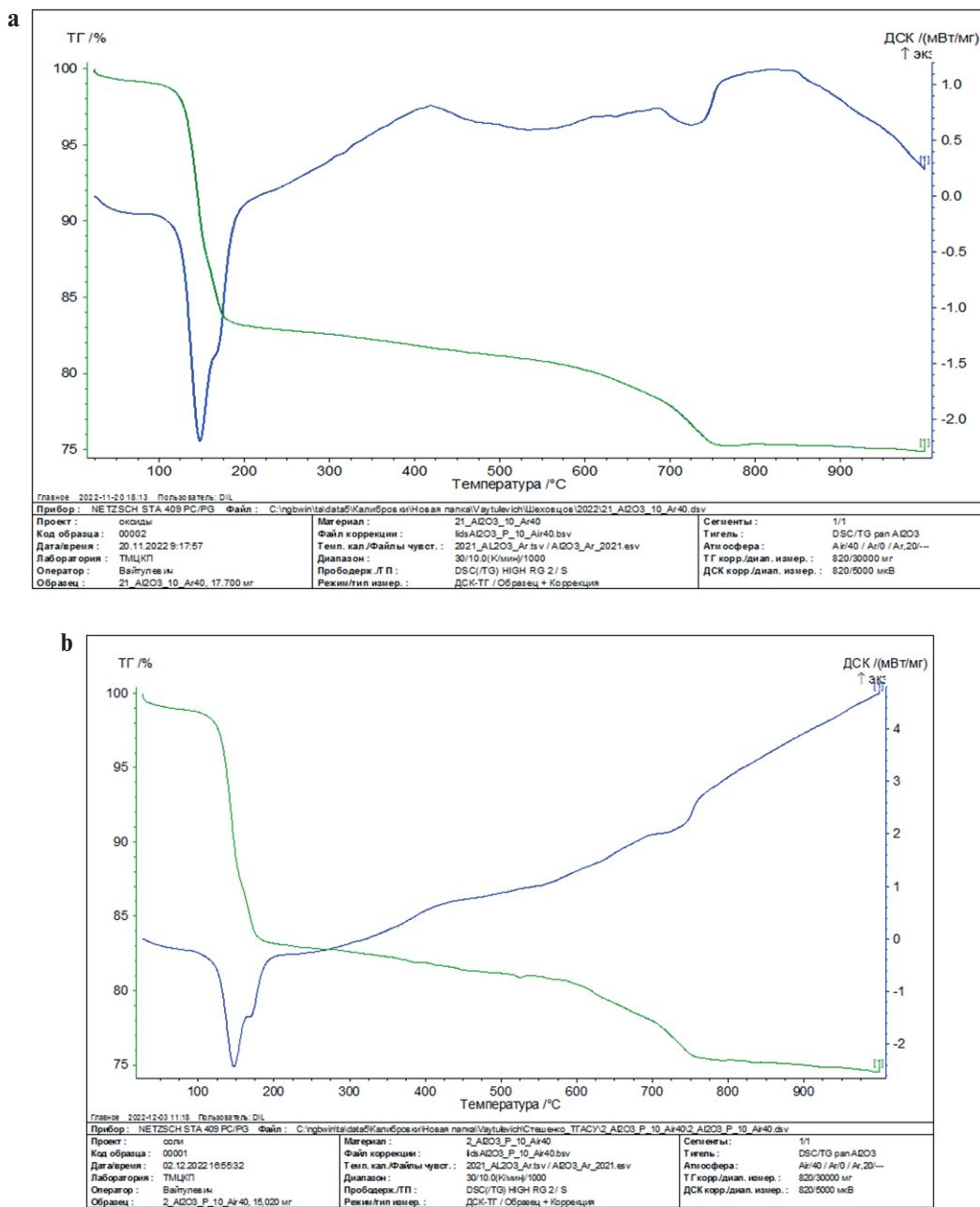


Fig. 3. Results of differential thermal analysis of samples with complex pore forming additives of sodium carbonate and calcium chloride: a — 7 days and b — 28 days

tor and chemical additives are developed. To increase the efficiency of product pore forming, it is recommended to introduce dispersed calcium carbonate and/or complex

chemical additives into the composition of the gypsum mixture with fluoroanhydrite as the main gas-releasing and pore-forming components.

REFERENCES

- Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D., Monastyryov P.V., Yartsev V.P. Construction and technological utilization of man-made waste as the complex systemic environmental and economic problem of the development

of territories and urban planning. *Questions of modern science and practice. University named after V.I. Vernadskiy.* 2016;(4):62:67-86.

2. Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Pervushina D.M. Fluoroanhydrite binders for manufacture of building composites. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov.* 2022;(1):73-9. <https://doi.org/10.23968/1999-5571-2022-19-1-73-79>

3. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. Granular heat-insulating material based on liquid glass from silica fume and fly ash. *Design and Construction in Siberia.* 2006;(2):21-2.

4. Belov V.V., Buryanov A.F., Yakovlev G.I., Petropavlovskaya V.B., Fisher H.-B., Maeva I.S., Novichenkova T.B. *Modification of the structure and properties of building composites based on calcium sulfate.* Moscow: De-Nova Publishing House; 2012. 196 p.

5. Mashkin N.A., Kudyakov A.I., Bartenyeva E.A. Non-autoclaved foam concrete, dispersed-reinforced with mineral and fibrous additives. *Izvestiya vyshikh uchebnikh zavedeniy. Stroitelstvo.* 2018;(8):716:58-68.

6. Tokarev Yu.V., Yakovlev G.I., Buryanov A.F. Anhydrite compositions modified with ultrafine MgO-based additive. *Stroyiteliye materialy.* 2012;(7):17-9.

7. Ponomarenko A.A., Kapustin F.L. Technology for processing of fluoroanhydrite for use in production of Portland cement. *Khimicheskaya tekhnologiya.* 2011;(6):323-5.

8. Fedorchuk Yu.M. Technogenic anhydrite, its properties, application. Tomsk: TPU; 2005. 110 p.

9. Lesovik V.S., Chernyshova N.V., Klimenko V.G. Processes of structure formation of gypsum-containing composites, taking into account the genesis of raw materials. *Izvestiya vuzov. Stroitelstvo.* 2012;(4):3-11.

10. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Nefediev A.P., Khudovekova E.A., Buryanov A.F., Fisher H.B. Activated fillers for gypsum and anhydrite mixtures. *Stroyiteliye materialy.* 2018;(8):14-7. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-14-17>

11. Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A. Activation of hardening processes of fluorogypsum compositions by chemical additives of sodium salts. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya.* 2020;63(8):73-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6137.

12. Berdov G.I., Ilyina L.V., Zyryanova V.N., Nikonenko N.I., Sukharensko V.A. Influence of mineral fillers on properties of building materials. *Stroyiteliye materialy.* 2012;(9):79-83.

13. Kudyakov A.I., Kopanitsa N.O., Kasatkina A.V., Prischepa I.A., Sarkisov J.S. Foam concrete of increased strength with the thermomodified peat additives. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2015; 71: 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/71/1/012012>

14. Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Volkova O.V. Wall and finishing materials using fluoroanhydrite. *Papers of Bratsk State University. Series: Natural and Engineering Sciences.* 2015; Vol.1:230-4.

15. Petropavlovskaya V.B. Use of mineral ultrafine modifiers based on industrial waste in gypsum composites. *Stroyiteliye materialy.* 2018;(8):18-23. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-18-23>

16. Anikanova L., Volkova O., Kudyakov A., Sarkisov Y., Tolstov D. Influence of solidification accelerators on structure formation of anhydrite-containing binders. *AIP Conference Proceeding.* 2016; 1698: 070002. <https://doi.org/10.1063/1.4937872>

17. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Kurmangalieva A.I. Activated composite fluoroanhydrite binder. *Stroyiteliye materialy.* 2019;(1-2):36-42. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2>

18. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Lotov V.A., Pervushina D.M. Analysis of early structure formation of anhydrite binders from secondary raw materials using microcalorimetry. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020; 911: 012005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/911/1/012005>

19. Anikanova, L., Volkova O., Kurmangalieva A., Mesheulov N. Solving heat engineering problems using the finite element method. *Architecture and Engineering.* 2021; Vol.6 (3): 3–10. <https://doi.org/10.23968/2500-0055-2021-6-3-03-10>

20. Korolev E.V. Nanotechnology in building materials science. *Vestnik of MGSU.* 2017;(7):106:711-7. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2017.7.711-717>

21. Korolev E.V. Nanotechnology in building materials science. Analysis of the state and achievements. Ways of development. *Stroyiteliye materialy.* 2014;(11):47-80.

22. Khozin V.G., Abdrikhanova L.A., Nizamov R.K. General conceptual regularity of nanomodification effects of building materials. *Stroyiteliye materialy.* 2015;(2):25-33.

23. Kalabina D.A., Alexandrov A.M., Yakovlev G.I. Fluoroanhydrite gypsum compositions for manufacture of decorative architectural details and sculptural products. *Stroyiteliye materialy.* 2021;(11):52-6. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-797-11-52-56>

24. Kuzmina V.P. Mechanisms of influence of nanoadditives on gypsum products. *Nanotekhnologii v stroitelstve.* 2012;4(3):98-106.

25. Belov V.V., Buryanov A.F., Yakovlev G.I., Petropavlovskaya V.B., Fisher H.B. *Modification of the structure and properties of building composites based on calcium sulfate*. Moscow: De Nova; 2012. 196 p.
26. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V., Novichenkova T.B. *Low-energy gypsum building composites*. Tver: TGPU; 2014. 136 p.
27. Berezhkina Yu.V. Technological features in production of gas gypsum. *BGTU Vestnik*. 2011;(4):11-4.
28. Zavadsky V.F., Popov V.A., Deryagin P.P. *Technology of building products from cellular concrete*. Novosibirsk. 2004; 108 p.
29. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z., Gayfullin A.R. *Composite gypsum bindings with increased water resistance, containing claydite dust as an active mineral additive*. Weimarer gipstagung F.A.Finger – institute fur baustoffkunde. Weimar, 2011; 445–450.
30. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I. *Dry building mixes with fluoroanhydrite binder*. Tomsk: TGASU; 2019. 144 p.
31. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Simakova A.S., Latypov A.D. Methods of introduction of glyoxal-containing additives into foam concrete mixture. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 597: 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012037>
32. Krasnikova N.M., Khozin V.G. New way of making foam concrete. *KazGASU Izvestiya*. 2009;(1):273-6.
33. Kalashnikov V.I., Earakanov O.V. On use of complex additives in new generation concretes. *Stroyiteliye materialy*. 2017;(1-2):62-7.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna I. Kurmangalieva – Assistant, Faculty of Construction Materials and Technologies, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia, puma3027@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-3052-8320>

Lyubov A. Anikanova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Faculty of Construction Materials and Technologies, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia, alasmit@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-8115-8316>

Aleksandr I. Kudyakov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Faculty of Construction Materials and Technologies, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia, kudyakov@mail.tomsknet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8927-6833>

Aleksey B. Steshenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Building Materials and Technologies, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia, steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

Aleksandr F. Buryanov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Faculty of Construction Materials Science, Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, rga-service@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3331-9443>

Nadezhda A. Lukyanova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Faculty of Construction Materials Science, Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, galcevanadezda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2014-6739>

Aleksandr S. Inozemtsev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Faculty of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, InozemcevAS@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Sergey S. Inozemtsev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Faculty of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, inozemtsevss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2965-0846>

CONTRIBUTIONS OF THE AUTHORS

Anna I. Kurmangalieva – collection of paper materials; performing experimental work; writing the original text of the paper; graphical and tabular presentation of research results; processing and analysis of experimental data using machine learning methods; review of literature.

Lyubov A. Anikanova – academic advising; development of the concept and development of research methodology; processing and analysis of experimental data; systematization of experimental data; drawing up final conclusions; review of literature.

Aleksandr I. Kudyakov – development of the concept and development of research methodology; analysis of research results; drawing up final conclusions.

Aleksey B. Steshenko – drawing up final conclusions; review of literature.

Aleksandr F. Buryanov – development of the concept and development of research methodology; literature review.

Nadezhda A. Lukyanova – development of the concept and development of research methodology; literature review.

Aleksandr S. Inozemtsev – development of the concept and development of research methodology; literature review.

Sergey S. Inozemtsev – development of the concept and development of research methodology; literature review.

The authors declare no conflicts of interests.

The paper was submitted 05.07.2023; approved after reviewing 30.07.2023; accepted for publication 07.08.2023.

Формирование пористых структур в технологии производства строительных материалов на основе строительного гипса

Анна Ильясовна Курмангалиева^{1*} , Любовь Александровна Аниканова¹ , Александр Иванович Кудяков¹ ,
Алексей Борисович Стешенко¹ , Александр Федорович Бурьянов² , Надежда Алексеевна Лукьянова² ,
Александр Сергеевич Иноземцев² , Сергей Сергеевич Иноземцев² 

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: puma3027@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В данной статье представлены результаты исследований по формированию пористой структуры строительного гипса с использованием вторичного ангидритового сырья и химических добавок и приведен способ производства стеновых материалов. Актуальность данной статьи заключается в необходимости расширения номенклатуры и увеличении объемов производства теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных изделий на основе гипсовых вяжущих и местного минерального сырья, а также в разработке технологий, обеспечивающих производство гипсовых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Авторами предложены способы формирования пористой структуры строительного гипса и улучшения эксплуатационных характеристик по величине пористости и теплопроводности за счет использования модифицированного вторичного сырья и химических добавок хлористого кальция и карбоната натрия.

Материалы и методы. Исследование влияния модифицирующих добавок на свойства смеси проводилось с использованием теста нормальной густоты ($\text{НГ} = 55\%$). Изготовление образцов и проведение испытаний проводилось по методикам, указанным в национальных стандартах с поризующими добавками карбоната кальция, фторангидрита и химических добавок на реологические свойства смеси, среднюю плотность и прочность образцов, установлены закономерности и механизм процессов структурообразования гипсового камня. **Результаты.** Применение модифицированного в дезинтеграторе фторангидрита с эквимолярным количеством карбоната кальция приводит к снижению средней плотности образцов до 40% с равномерно распределенными порами. Анализ микроструктуры образцов теплоизоляционного материала с плотностью 550 кг/м³ показал, что средний диаметр микропор составляет 0,45 мм, при этом образцы с комплексными химическими добавками имеют коэффициент теплопроводности 0,25 Вт/м°C, что на 30% ниже теплопроводности образцов без использования комплексных добавок. **Выводы.** Полученные результаты создают основу для использования в качестве поризующего компонента вторичного сырья и отечественных модифицирующих добавок, позволяющих регулировать структуру гипсового камня с целью производства эффективных стеновых материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гипсовая матрица, порообразующие добавки, структурообразование, прочность на сжатие, средняя плотность.

БЛАГОДАРНОСТИ: исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» в целях исполнения программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030». Исследования (сканирующая электронная микроскопия, ДТА) выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования национального исследовательского Томского государственного университета.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Курмангалиева А.И., Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Стешенко А.Б., Бурьянов А.Ф., Лукьянова Н.А., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. Формирование пористых структур в технологии производства строительных материалов на основе строительного гипса // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 319–327. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-319-327>. – EDN: BDEUPM.

ВВЕДЕНИЕ

Стратегическое развитие строительной отрасли России до 2035 года базируется на реализации эффективных мер и инструментов по обеспечению объектов строительства строительными материалами высокого качества, изготовленными с максимальным использованием местного сырья, в том числе и отходов промышленности. Большое внимание уделяется технологиям производства стеновых материалов, обеспечивающих стабильно требуемую несущую способность, теплозащиту при эксплуатации и низкую стоимость зданий. В связи с изменениями желаний и требований населения к обеспечению комфорtnости проживания особое внимание уделяется ресурсному обеспечению стеновыми материалами при индивидуальном строительстве жилья (ИЖС). К основным контролируемым требованиям по качеству применяемых стеновых материалов, обеспечивающему безопасность и энергоэффективность здания, относятся прочность на сжатие и теплопроводность. Выбор стеновых материалов и компонентов для их изготовления зависит от технологии строительства – блочное оно или монолитное. Чаще всего при изготовлении изделий для формирования поризованной матрицы используют минеральные вяжущие и различные поро-газообразующие добавки, а наполнители – плотные пористые минеральные или органические зернистые материалы различных размеров [1–5]. Качество стеновых материалов зависит от прочности межпоровых перегородок (вида вяжущего), а также размеров, содержания и распределения пор в объеме. Поэтому исследования по управлению процессом формирования и сохранения пористой структуры стеновых материалов в зависимости от вида применяемого исходного сырья и условий эксплуатации на протяжении всего жизненного цикла изделий востребованы и представляют научный интерес для разработки новых технологий.

Для производства стеновых материалов эффективным и перспективным считается использование композиционных гипсовых вяжущих веществ. Расширение номенклатуры и увеличение объемов производства теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных изделий на основе гипсовых вяжущих и местного минерального сырья является перспективной задачей, особенно для Сибирского региона. В регионах, где отсутствуют месторождения гипсового камня, исходного сырья для производства строительного гипса в качестве альтернативы можно применять вторичное сырье, состоящее из различных модификаций сульфата кальция. В качестве такого сырья может быть использован фторангидрит, побочный продукт производства плавиковой кислоты, состоящий в основном из безводного сульфата

кальция. Ежегодный объем фторангидритового вторичного сырья Сибирского химического комбината (г. Томск) составляет – 25 тыс. тонн, ЗАО «Галополимер» – 70 тыс. тонн [6–8].

Как отмечается в Постановлении Министерства строительства и ЖКХ «Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья в сфере строительства и жилищно-коммунального хозяйства на 2020–2030 годы», эффективное использование вторичных ресурсов в производстве строительных материалов является решением задачи комплексного использования природных ресурсов, уменьшения отчуждения земли для хранения отходов и загрязнения среды обитания человека.

Фторангидрит не получил еще широкого распространения при изготовлении гипсовых стеновых материалов в связи с недостаточной информацией о закономерностях формирования стабильной пористой структуры, свойств и технологий производства. Исходя из вещественного состава фторангидрита, состоящего из растворимого и нерастворимого ангидрита и адсорбированной на его зернах остаточной серной кислоты, предлагается использовать кислоту в качестве газообразующего компонента в твердеющей строительной гипсоангидритовой композиции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При проведении исследований гипсоангидритовых поризованных композиций использовались следующие материалы:

- строительный гипс марки Г-5АП (ГОСТ 125-2018), основные характеристики которого представлены в табл. 1.
- фторангидрит, состав и качественные характеристики приведены в табл. 2. Химический состав вторичного сырья зависит от температуры образования основного продукта, при этом температура на выходе из печи может составлять 170–280°C. В работе использован фторангидрит с температурой на выходе из печи 180°C, который представлен в основном нерастворимым ангидритом, с адсорбированной на его зернах остаточной серной кислотой. Для проведения исследований поризованных гипсовых материалов использован фторангидрит естественной гранулометрии и измельченный в дезинтеграторе до удельной поверхности 300 м²/кг;
- карбонатная мука (ГОСТ 14050-93), представленная в основном карбонатом кальция (85%), с удельной поверхностью 300 м²/кг;
- лимонная кислота (ГОСТ 31726-2012), безводная, используемая в работе в качестве замедлителя схватывания гипсоангидритового вяжущего;

Таблица 1
Физико-механические характеристики гипса

Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа		Марка гипса
	Начало	Конец	На изгиб	На сжатие	
55	не ранее 6	не позднее 30	2,5	5	Г – 5 А II

Таблица 2
Состав и качественные характеристики кислого фторангидрита естественной гранулометрии

Темпе- ратура фторан- гидрита на вы- ходе из печи	Химический состав фторангидрита, масс. %					Гранулометрический состав, частные остатки на ситах, %					Ис- тинная плот- ность, кг/м ³	Средняя плот- ность, кг/м ³
	CaSO ₄ ^p	CaSO ₄ ^u	CaF ₂	H ₂ SO ₄	HF	2,5...5	1,25... 2,5	0,63... 1,25	0,315... 0,63	0,16... 0,315		
180°	15	81,3	0,5	3,0	0,2	8,4	11,0	4,2	40,7	35,7	2570	1470

- химические модифицирующие добавки: хлористый кальций (ГОСТ 450-77) и карбонат натрия (ГОСТ 5100-85).

Испытание образцов из вяжущего, включающего строительный гипс, фторангидрит и модифицирующие добавки, осуществлялось в соответствии с ГОСТ 23789-2018, а оценка качества – ГОСТ 125-2018.

Определение фазового состава компонентов гипсовой строительной композиции проводилось с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 («Shimadzu», Япония) по методу порошковых дифрактограмм. Дифференциальный термический анализ проводился на дериватографе Netzsch STA 409 PC/PG («Netzsch», Германия). Программный нагрев осуществлялся до 1000°С со скоростью 10°С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализируя вещественный состав фторангидрита и различные механизмы порообразования строительных материалов, разработана рабочая гипотеза о возможности образования пор в результате выделения газа при взаимодействии остаточной серной кислоты фторангидрита с минеральными добавками и управлению пористостью при производстве стеновых строительных материалов и изделий с повышенными теплозащитными свойствами. Исследованы процессы модификации фторангидрита на стадии технологического процесса изготовления поризованного стенового материала. В основу регулируемых процессов структурообразования положены химические реакции нейтрализации остаточной серной кислоты на зернах фторангидрита с образованием газа и формированием пор, равномерно распределенных

в объеме матрицы материала. Требуемая прочность стенового материала обеспечивается за счет гидратации гипсового вяжущего и растворимого ангидрита, во вторичном сырье. Газообразование происходит согласно следующей химической реакции:



Вспучивание фторангидритовой смеси происходит за счет выделяющегося углекислого газа. Использование вторичного сырья позволяет существенно снизить стоимость гипсовых материалов. Установление требуемого соотношения газовыделяющих компонентов для получения поризованных материалов (ФТА ÷ карбонатная мука) осуществлялось исходя из обеспечения величины водородного показателя смеси (рН) 5–8. Исследования проводились при максимальном количестве выделяемого углекислого газа. В работах [9–15] установлено, что при удельной поверхности ангидритового вяжущего 300–400 м²/кг обеспечивается повышенная гидратационная активность, а с учетом наличия на поверхности зерен фторангидрита остаточной серной кислоты увеличивается площадь контакта и скорость протекания химических реакций. Для активации процессов нейтрализации и гидратации вяжущего осуществлялся предварительный кратковременный помол фторангидрита с последующим перемешиванием с гипсом строительными добавками. Гранулометрический состав механически активированного фторангидрита приведен в табл. 3. Размеры частиц измельченного фторангидрита от 0,1 до 150 мкм.

Основные ингредиенты и их количество подобрано с учетом эквимолярных соотношений для полной нейтрализации остаточной кислоты фторан-

Таблица 3
Гранулометрический состав активированного в дезинтеграторе фторангидрита

Активированный в дезинтеграторе фторангидрит	
Диаметр частиц, мкм	Содержание фторангидрита, %
0,1–5,0	40
5,0–8,0	23
8,0–15,0	17
15,0–30,0	3
30,0–100	7
100–150	10

гидритовых частиц карбонатами кальция и натрия. Рационально подобранные составы и свойства поризованных гипсоангидритовых вяжущих с применением фторангидрита естественной гранулометрии и измельченного представлены в табл. 4 и 5.

Максимальные результаты по величине прочности образцов на сжатие получены при величине водородного показателя, соответствующей нейтраль-

ной среде, при этом используется максимальное количество вторичного продукта, составляющего 20–25 масс.%. Минимальное значение средней плотности образцов, составляющее 690 кг/м³, достигается при равных соотношениях строительного гипса, фторангидрита и карбонатной муки, при этом обеспечивается минимальный коэффициент теплопроводности, соответственно обеспечиваются повышенные теплотехнические характеристики. Ингредиентный состав и свойства поризованных гипсоангидритовых вяжущих с применением измельченного в дезинтеграторе фторангидрита представлены в табл. 5.

Для производства теплоизоляционных материалов с низкой плотностью по результатам табл. 5 рационально использовать фторангидрит с высокой удельной поверхностью, обеспечивающей образование пористой структуры за счет увеличения площади контакта частиц и скорости порообразования.

Результаты физико-химических исследований образцов с применением карбоната кальция и фторангидрита представлены на рис. 1.

По результатам термоанализа установлено, что на кривой ДТА в возрасте 7 суток имеются эндоэффекты при температурах 150, 750, 400–600°C, что связано с процессами дегидратации двуводно-

Таблица 4
Ингредиентный состав и свойства поризованных материалов с применением фторангидрита естественной гранулометрии

№	Соотношение масс, %					pH смеси	ρ_m, кг/м³	$R_{сж.}$, МПа
	Гипс	Фторангидрит	Карбонатная мука	Лимонная кислота	Вода			
1	32	31,6	4,8	—	31,6	1	1280	3,0
2	47,3	15,5	3,2	—	34	4	1170	4,2
3	46,2	9,3	7,5	—	37	7	1200	3,5
4	40	8	12	—	40	9	1100	3,2
5	34,09	21,59	21,59	—	22,73	7	1660	6,0
6	31,00	20,00	19,00	—	30,00	7	1570	4,9
7	32/26	20,43	20,43	0,03	26,85	7	1360	3,2
8	25,68	25,68	25,68	0,02	22,94	7	690	2,5

Таблица 5
Ингредиентный состав и свойства поризованных материалов с применением измельченного в дезинтеграторе фторангидрита

№	Соотношение масс, %					pH смеси	ρ_m, кг/м³	$R_{сж.}$, МПа
	Гипс	Фторангидрит	Карбонатная мука	Лимонная кислота	Вода			
1	46,2	9,3	7,5	—	37	7	870	4,5
2	25,68	25,68	25,68	0,02	22,94	7	550	3,0

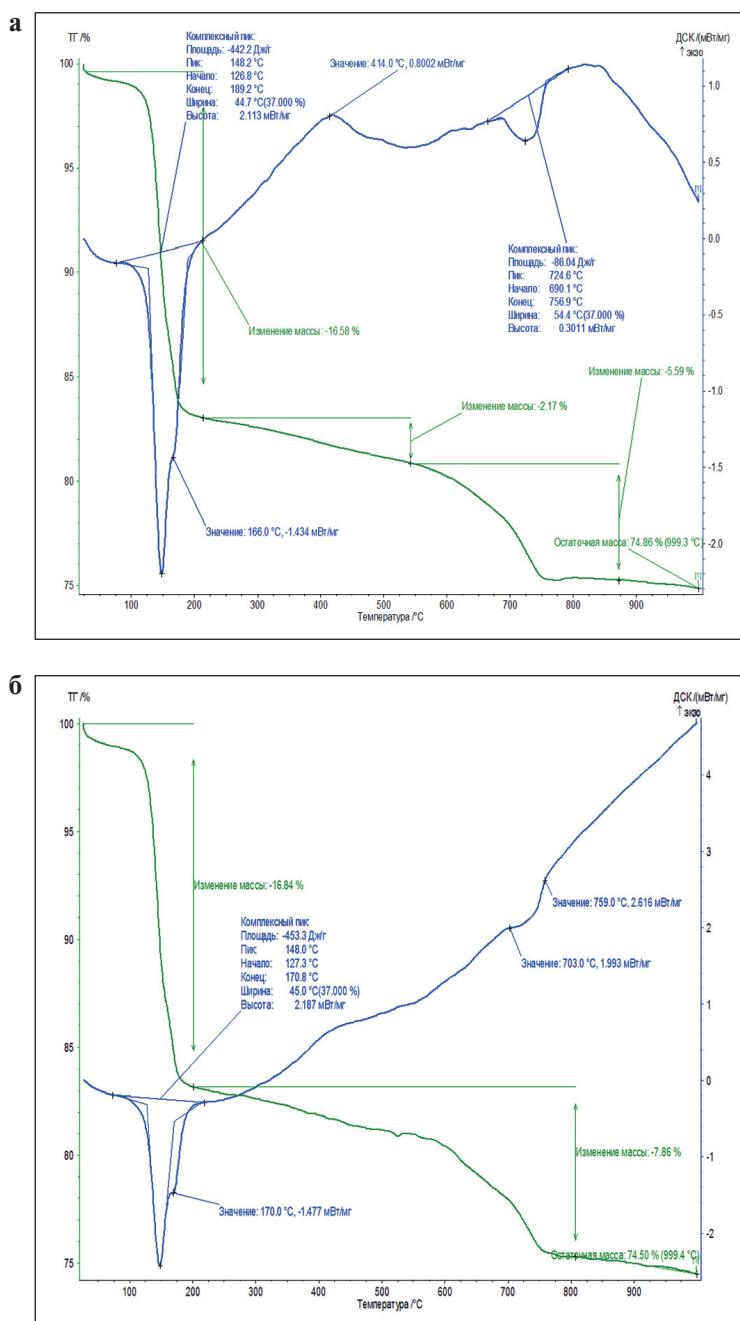


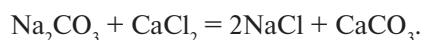
Рис. 1. Дериватограммы гипсовой матрицы с поризующими добавками карбоната кальция и фторангидрита в возрасте: 7 и 28 суток соответственно

го гипса, перестройкой кристаллической решетки ангидрита и диссоциацией карбоната кальция. В возрасте 28 суток эндоэффекты при температурах 400–600 и 750°C практически нивелируются, что свидетельствует о полной гидратации растворимого ангидрита и связывании карбоната кальция.

В ранее исследованных поризованных минеральных смесях в виде карбоната кальция и «кислого» фторангидрита в связи с недостаточно высокой дисперсностью образуется крупнопористая струк-

тура с неравномерным распределением пор в объеме. Микропористую структуру в таких материалах можно получить с использованием химических компонентов, которые вводятся непосредственно в гипсовые смеси и при взаимодействии между собой поризуют гипсовую матрицу материала. В качестве таких добавок предложены добавки карбоната натрия (технической соды) и хлористого кальция, которые при взаимодействии образуют карбонат кальция. При взаимодействии карбоната кальция с серной

кислотой выделяется углекислый газ, поризующий гипсовую матрицу.



Из образующегося карбоната кальция формируется высокодисперсная фаза с размерами частиц не более 7 нм, а с течением времени наблюдается образование аморфизованного карбоната кальция и гелеобразование, что не противоречит литературным данным [16–22]. (рис. 2а).

По результатам электронномикроскопического анализа установлено, что процесс гидратации заканчивается к 7-ми суточному возрасту, формируется неупорядоченная структура призматических и пластинчатых кристаллов двуводного гипса, между которыми расположены кристаллы нерастворимого ангидрита и мелкие частицы несвязанного карбоната кальция. При этом образуются образцы с мелкопористой структурой.

По результатам анализа спектров образцов с комплексными добавками происходит разложение двугидрата кальция при 150°C (рис. 3а). Эндоэффекты, связанные с перестройкой кристаллической решетки ангидрита, при 400–600°C в возрасте 28 суток отсутствуют. Практически полностью исчезает карбонат кальция. При использовании комплексных добавок формируются образцы с равномерной пористой структурой. Основные показатели поризованного материала, такие как средняя плотность, распределение и размер пор зависят от количества модифици-

рующих химических добавок, образующих нанодисперсный карбонат кальция. По результатам анализа микроструктуры образцов материала с плотностью 550 кг/м³ средний диаметр микропор равен 0,45 мм, коэффициент теплопроводности 0,25 Вт/м°C, что на 30% ниже теплопроводности образцов без использования комплексных добавок.

Исходя из химического состава фторангидрита, представленного в основном нерастворимым ангидритом, и результатов физико-химических исследований, большая часть нерастворимого ангидрита не гидратируется и выполняет роль заполнителя в гипсоангидритовом вяжущем, поэтому вяжущее в полной мере можно использовать в качестве поризованного гипсоангидритового материала. По результатам исследований, поризованные материалы относятся к легким конструкционно-теплоизоляционным бетонам класса В2.5, В5 и могут быть использованы при производстве стеновых блоков, в том числе наружных стен при условии обеспечения требуемой водостойкости (ГОСТ 25820-2014), а также для монолитного строительства в ИЖС.

По результатам исследований [23–33] проведена корректировка существующей технологии производства поризованных материалов. По известным технологиям производство поризованных стеновых гипсовых материалов осуществляется с высоким значением нормальной густоты гипсового теста. Сформованные изделия обладают высокой влажностью, в связи с этим требуется длительное время и дополнительные энергозатраты на сушку изделий. Разработанная авторами технология основана на изготовлении сухой механоактивированной смеси,

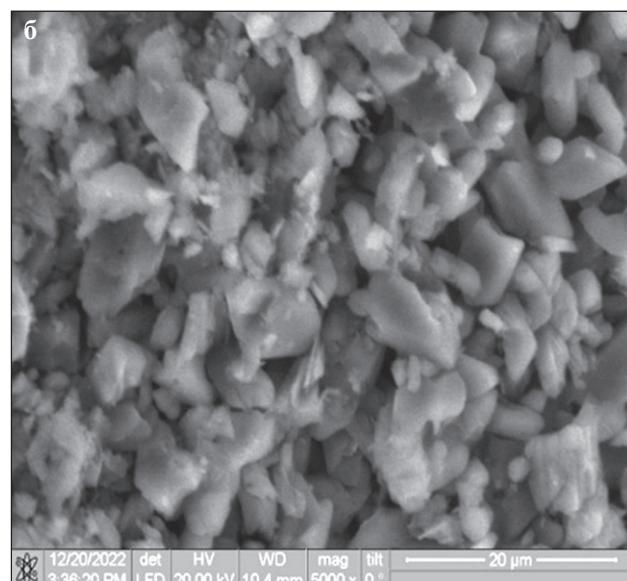
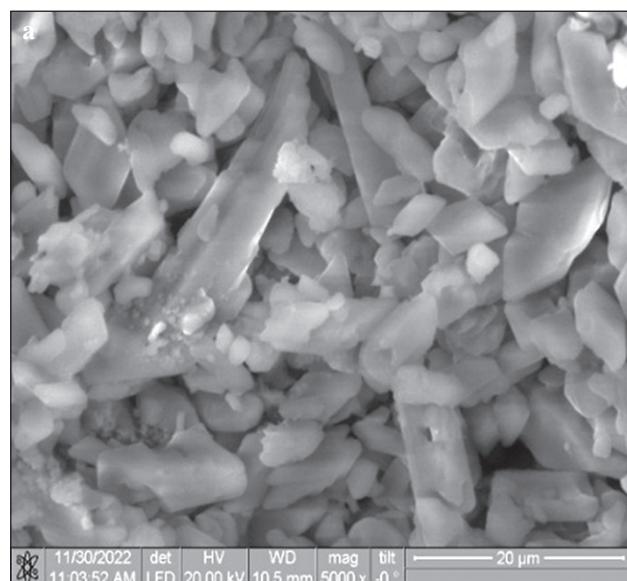


Рис. 2. Микроструктура образцов с комплексными поризующими добавками карбоната натрия и хлористого кальция в возрасте 7 и 28 суток соответственно: а – 7; б – 28 суток

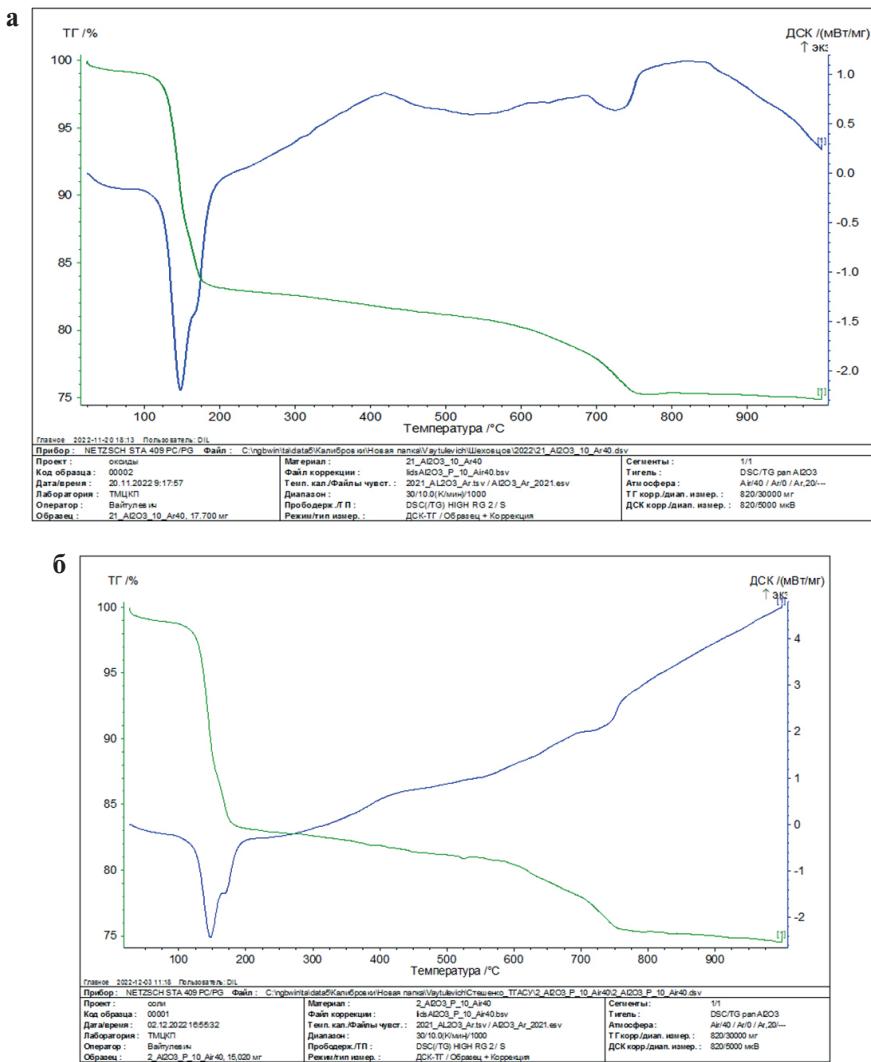


Рис. 3. Результаты дифференциального-термического анализа образцов комплексными поризующими добавками карбоната натрия и хлористого кальция: а – 7; б – 28 суток

включающей активацию фторангидритового сырья, совместный кратковременный помол и перемешивание с гипсовым вяжущим и модифицирующими добавками. Такой подход позволяет не только измельчать вяжущее, но и создавать новые химически активные поверхности, что приводит к образованию в дальнейшем новых соединений. Приготовление поризованных материалов осуществляется затворением сухой смеси водой в скоростном смесителе и заливкой поризованной смеси в опалубку для твердения в нормальных условиях. Такая технология позволяет получить заданную плотность и высокую раннюю прочность при отсутствии усадки. Быстрый набор прочности гипсоангидритовых стеновых материалов, хорошие теплоизолирующие свойства, отсутствие усадочных деформаций, огнестойкость материалов повышают эксплуатационные качества жилых зданий.

ВЫВОДЫ

Установлены закономерности формирования пористой прочной структуры гипсоангидритовых стеновых материалов с комплексными химическими добавками, в которых пористая структура формируется на разных масштабных уровнях за счет протекания химических реакций на границе раздела фаз: гипсовая матрица – фторангидрит. Разработаны способы направленного управления процессами структурообразования гипсовых стеновых материалов с активированным в дезинтеграторе фторангидритом и химическими добавками. Для повышения эффективности поризации изделий рекомендуется введение в состав гипсовой смеси с фторангидритом дисперсного карбоната кальция и/или комплексных химических добавок в качестве основных газовыделяющих и порообразующих компонентов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Монастырев П.В., Ярцев В.П. Строительно-технологическая утилизация техногенных отходов как комплексная системная эколого-экономическая проблема развития территорий и градостроительства // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского.* 2016. № 4 (62). 67–86.
2. Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Первушина Д.М. Фторангидритовые вяжущие для изготовления строительных композитов // *Вестник гражданских инженеров.* 2022. №1. 73–79. <https://doi.org/10.23968/1999-5571-2022-19-1-73-79>
3. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла из микрокремнезема и золы-уноса // *Проектирование и строительство в Сибири.* 2006. № 2. 21–22.
4. Белов В.В., Бурянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новицкая Т.Б. *Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция.* Москва: Изд-во «Де Нова», 2012. 196 с.
5. Машкин Н.А., Кудяков А.И., Бартеньева Е.А. Неавтоклавный пенобетон, дисперсно-армированный минеральными и волокнистыми добавками // *Известия высших учебных заведений. Строительство.* 2018. № 8 (716). 58–68.
6. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Бурянов А.Ф. Ангидритовые композиции, модифицированные ультрадисперсной добавкой на основе MgO // *Строительные материалы.* 2012. № 7. 17–19.
7. Пономаренко А.А., Капустин Ф.Л. Технология переработки фторангидрита для использования в производстве портландцемента// *Химическая технология.* 2011. № 6. 323–325.
8. Федорчук Ю.М. *Техногенный ангидрит, его свойства, применение.* Томск: ТПУ, 2005. 110 с.
9. Лесовик В.С., Чернышова Н.В., Клименко В.Г. Процессы структурообразования гипсосодержащих композитов с учетом генезиса сырья // *Известия вузов. Строительство.* 2012. № 4. 3–11.
10. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Нефедьев А.П., Худовекова Е.А., Бурянов А.Ф., Фишер Х.Б. Активированные наполнители для гипсовых и ангидритовых смесей // *Строительные материалы.* 2018. №8. 14–17. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-14-17>
11. Kurmangaliyeva A.I., Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A. Activation of hardening processes of fluorogypsum compositions by chemical additives of sodium salts. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya.* 2020;63(8):73-80. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206308.6137>
12. Бердов Г.И., Ильина Л.В., Зырянова В.Н., Никоненко Н.И., Сухаренко В.А. Влияние минеральных наполнителей на свойства строительных материалов // *Строительные материалы.* 2012. № 9. 79–83.
13. Kudyakov A.I., Koranitsa N.O., Kasatkina A.V., Prischepa I.A., Sarkisov J.S. Foam concrete of increased strength with the thermomodified peat additives. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2015; 71: 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/71/1/012012>
14. Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Волкова О.В. Стеновые и отделочные материалы использованием фторангидрита // *Труды Братского государственного университета. Серия: естественные и инженерные науки.* 2015. Т.1. 230–234.
15. Петропавловская В.Б. Использование минеральных ультрадисперсных модификаторов на основе отходов промышленности в гипсовых композитах. // *Строительные материалы.* 2018. №8. 18–23. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-762-8-18-23>
16. Anikanova L., Volkova O., Kudyakov A., Sarkisov Y., Tolstov D. Influence of solidification accelerators on structure formation of anhydrite-containing binders. *AIP Conference Proceeding.* 2016; 1698: 070002. <https://doi.org/10.1063/1.4937872>
17. Аниканова Л.А., Волкова О.В., Кудяков А.И., Курмангалиева А.И. Активированное композиционное фторангидритовое вяжущее // *Строительные материалы.* 2019. №1–2. 36–42. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2>
18. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Lotov V.A., Pervushina D.M. Analysis of early structure formation of anhydrite binders from secondary raw materials using microcalorimetry. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020; 911: 012005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/911/1/012005>
19. Anikanova, L., Volkova O., Kurmangaliyeva A., Mesheulov N. Solving heat engineering problems using the finite element method. *Architecture and Engineering.* 2021; Vol.6 (3): 3–10. <https://doi.org/10.23968/2500-0055-2021-6-3-03-10>
20. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении // *Вестник МГСУ.* 2017. № 7 (106). 711–717. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2017.7.711-717>
21. Королев Е.В. Нанотехнологии в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы.* 2014. №11: 47–80.
22. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концепционная закономерность эффектов наномодификации строительных материалов // *Строительные материалы.* 2015. №2. 25–33.
23. Калабина Д.А., Александров А.М., Яковлев Г.И. Фторангидритогипсовые композиции для изготовления декоративных архитектурных деталей и скульптурных изделий // *Строительные материалы.* 2021. № 11. 52–56. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-797-11-52-56>
24. Кузьмина В.П. Механизмы воздействия нанодобавок на гипсовые продукты // *Нанотехнологии в строительстве.* 2012. Т. 4 (3). 98–106.
25. Белов В.В., Бурянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.Б. *Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция.* Москва: Де Нова, 2012. 196 с.
26. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Новицкая Т.Б. *Малозергоемкие гипсовые строительные композиты.* Тверь: ТГПУ, 2014. 136 с.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

27. Березкина Ю.В. Технологические особенности при производстве газогипса // *Вестник БГТУ*. 2011. № 4. 11–14.
28. Завадский В.Ф., Попов В.А., Дерягин П.П. Технология строительных изделий из ячеистых бетонов. Новосибирск. 2004. 108 с.
29. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z., Gayfullin A.R. *Composite gypsum bindings with increased water resistance, containing claydite dust as an active mineral additive*. Weimarer gipstagung F.A. Finger – institute fur baustoffkunde. Weimar, 2011; 445–450.
30. Аниканова Л.А., Волкова О.В., Кудяков А.И. *Сухие строительные смеси с фторангидритовым вяжущим*. Томск: ТГАСУ, 2019. 144 с.
31. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Simakova A.S., Latypov A.D. Methods of introduction of glyoxal-containing additives into foam concrete mixture. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 597: 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012037>
32. Красиникова Н.М., Хозин В.Г. Новый способ приготовления пенобетона // *Известия КазГАСУ*. 2009. № 1. 273–276.
33. Калашников В.И., Еараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. 62–67.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Курмангалиева Анна Ильясовна – ассистент кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, ruma3027@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-3052-8320>

Аниканова Любовь Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, alasmit@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-8115-8316>

Кудяков Александр Иванович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, kudyakov@mail.tomsknet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8927-6833>

Стешенко Алексей Борисович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

Бурьянин Александр Федорович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, rga-service@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3331-9443>

Лукьянова Надежда Алексеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, galcevanadezda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2014-6739>

Иноземцев Александр Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, InozemcevAS@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Иноземцев Сергей Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, inozemtsevss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2965-0846>

ВКЛАД АВТОРОВ

Курмангалиева А.И. – сбор материалов статьи; проведение экспериментальной работы; написание исходного текста статьи; графическое и табличное представление результатов исследования; обработка и анализ экспериментальных данных с применением методов машинного обучения; литературный обзор.

Аниканова Л.А. – научное руководство; разработка концепции и развитие методологии исследования; обработка и анализ экспериментальных данных; систематизация экспериментальных данных; составление итоговых выводов; литературный обзор.

Кудяков А.И. – разработка концепции и развитие методологии исследования; анализ результатов исследования; составление итоговых выводов.

Стешенко А.Б. – составление итоговых выводов; литературный обзор.

Бурьянин А.Ф. – разработка концепции и развитие методологии исследования; литературный обзор.

Лукьянова Н.А. – разработка концепции и развитие методологии исследования; литературный обзор.

Иноземцев А.С. – разработка концепции и развитие методологии исследования; литературный обзор.

Иноземцев С.С. – разработка концепции и развитие методологии исследования; литературный обзор.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.07.2023; одобрена после рецензирования 30.07.2023; принята к публикации 07.08.2023.

Research on the impact of nano carbon fillers on the morphology of epoxy binder

Vlada N. Ilyina^{1*} , Stepan V. Ilyin¹ , Gulnara R. Khalikova^{1,2} , Victoria A. Gafarova¹ , Iskander R. Kuzeev¹ 

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

² Institute for Metals Superplasticity Problems, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia

* Corresponding author: e-mail: moskovkina.vlada@mail.ru

ABSTRACT: **Introduction.** When developing a composite material, it is important to understand how the components included in its composition affect its properties. Fillers, by interacting with the matrix, can alter its initial structure, resulting in the composite acquiring characteristics different from the matrix. The high modifying ability of nanofillers is determined by their significant specific surface area. This allows for the total interfacial area between the matrix and the dispersed phase to be covered even with a relatively low concentration of particles, thereby enabling the use of a small amount of filler. **Methods and materials.** Composite materials with nano carbon fillers were investigated, including fullerenes, nanotubes, and graphene. Fractographic analysis of the tensile fracture surfaces of the samples was chosen to evaluate the structure of the composites, which allows determining the nature of the failure and the ability of the composite to restrain crack propagation. The microstructure of the composite materials, as well as the morphology of the reinforcing nano carbon fillers, were examined with a Tescan MIRA3 scanning electron microscope. **Results and discussion.** In a graphene composite, crack energy is dissipated through branching and elongation of the crack path. Carbon nanotubes, being embedded in the crack walls, hinder the opening of the crack edges. Crack energy is also consumed in overcoming friction forces during the extraction of nanotubes from the epoxy matrix. Agglomerates of fullerenes act as effective crack front arresters, forcing the crack to circumvent them, thereby creating new areas of fracture surfaces. This leads to an increase in the crack front length and the energy required for material failure. **Conclusion.** Adding nano-carbon fillers (graphene, CNT and fullerenes) as reinforcing components in the epoxy binder alters the structure. The study defines possible mechanisms for hardening of the composite materials due to adding the nano-carbon fillers.

KEYWORDS: composite material, fractographic analysis of cracks, scanning electron microscope.

FOR CITATION: Ilyina V.N., Ilyin S.V., Khalikova G.R., Gafarova V.A., Kuzeev I.R. Research on the impact of nano carbon fillers on the morphology of epoxy binder. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(4): 328–336. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-328-336>. – EDN: KDJDUV.

INTRODUCTION

As of today, polymeric composite materials are actively used in various areas: aircraft and space engineering [7–9], instrument and mechanical engineering [10, 11, 33, 34], construction [12–15], oil and gas. It is used as repair materials and protective covering for surfaces to prevent corrosion [1–6, 28–32].

The scope of application of composites directly impacts requirements to their physical and mechanical properties. When developing a composite material, it is important to understand how the components that make up its composition affect its properties. Fillers, by interacting with the matrix, can modify its original structure, thereby

giving the composite characteristics different from those of the matrix. This allows for the creation of composite materials with desired physico-mechanical properties.

Unlike macro- and micro-sized fillers, nano-filler have a high modifying power determined by their significant specific area [8, 9, 37–43]. Therefore, relatively small concentration of particles allows to cover the entire surface of the boundary line between the matrix and the dispersion phase. In addition, this feature allows to effectively influence physical and mechanical properties of the composites despite of small amount of the filler.

The aim of this study was to investigate the influence of fillers on the morphology of the epoxy binder and the composite's ability to restrain crack growth.

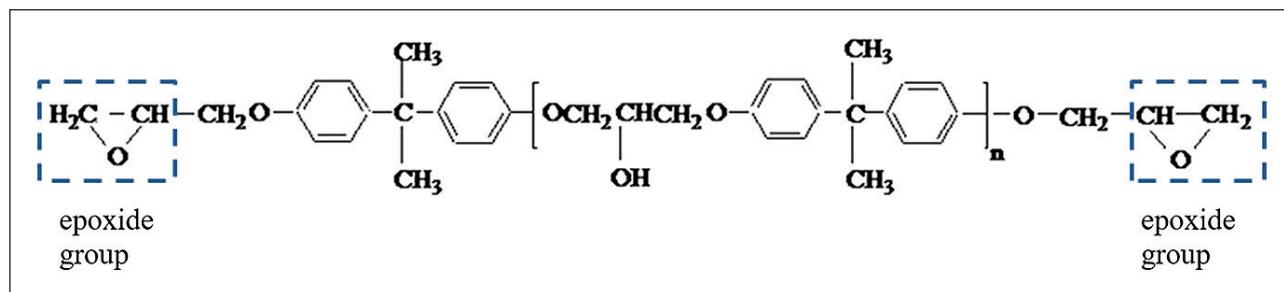


Fig. 1. The structural formula of ED-20

METHODS AND MATERIALS

Epoxy diane resin ED-20 was used as a polymeric matrix. The structural formula of the resin is presented in Fig. 1. Epoxy resin is an oligomer. It has epoxy groups at the ends of the chain.

Polyethylenepolyamine (PEPA) was used as a hardener. The structural formula of the hardener is presented in Fig. 2. When the material is hardening, it causes a chemical reaction with the hardener's amino-groups. The reaction disrupts the epoxy group and forms a cross-linked polymer.

The reinforcing fillers are nano-carbon materials, such as fullerenes, nano-tubes and graphene. Such a list is determined by different morphology of the fillers' structures.

Carbon nano-tubes (CNT) are one-dimensional structures. They are rolled up sheets of graphene. They form hollow cylindric molecules. Their specific area is approximately $500\text{--}1,000\text{m}^2/\text{g}$ [16]. The typical structure of CNT is presented in Fig. 3a and 3b.

Graphene is a two-dimensional allotropic form of carbon. Its specific area may reach up to $2,630\text{ m}^2/\text{g}$ [16]. The typical structure of graphene is presented in Fig. 3c and 3d.

Fullerenes are the three-dimensional fillers since they are polyatomic molecules with an enclosure and the sur-

face of a high curvature. Their specific area is approximately $1,340\text{ m}^2/\text{g}$ [35]. The typical structure of fullerenes is presented in Fig. 3e and 3f.

The diluent of the experiment is a kerosene-based liquid. The liquid has magnetic particles Fe_2O_3 sized from 5 to 30 nm. This diluent can improve the composite's movement through narrow channels [1, 36]. The liquid does not form huge agglomerates of magnetic particles, because it has a surface active agent (SAA) in it. The agent is stearic acid $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. The acid pulls to $\text{O}^- \text{H}^+$ polar structures to the magnetic particle surface and forms a 2 nm molecular layer around Fe_2O_3 particles. Flexible non-polar tails of the SAA in the non-polar dispersive environments are pointed away from the particles toward the liquid. (Fig. 4).

The component proportions in the composite materials are chosen based on the previous factorial experiments done by the authors of this research [21]. As a result, the study detects the most suitable patterns for getting the required balance of the adhesive and cohesive strength of the composites.

To evaluate the structure of the composites, this study applies fractographic research to test sample cracks for tensile strength. The test allows to define the destruction and how the composite resists the expansion of the cracks.

The microstructure of the composite materials, as well as the morphology of the hardening nano-carbon fillers, are studied with a scanning electron microscope (SEM) Tescan MIRA3. Initially, the sample surface was sprayed with a thin layer of carbon using Polaron E6700. The approximate thickness is 20 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

The surface of the epoxy resin without fillers and its typical structure are presented in Fig. 5.

It is distinct that destruction is caused by insufficient strength of the material since the crack is straight. Few pores do not influence the crack's expansion. There are also limited areas which prove that the material is flowing while getting destroyed. The long microcracks are found across the whole surface of the crack. They expand in the

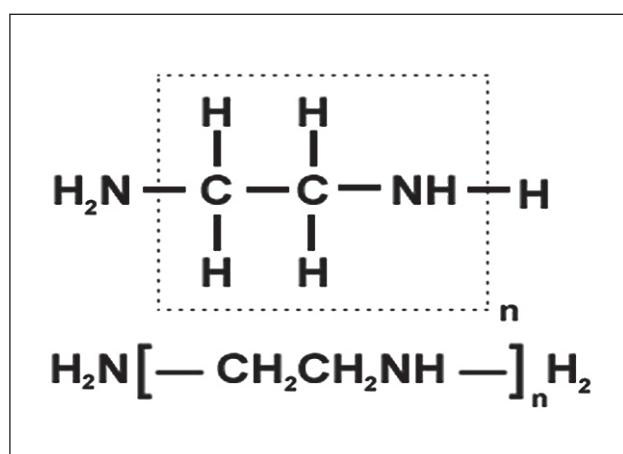


Fig. 2. The structural formula of polyethylene polyamine

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS

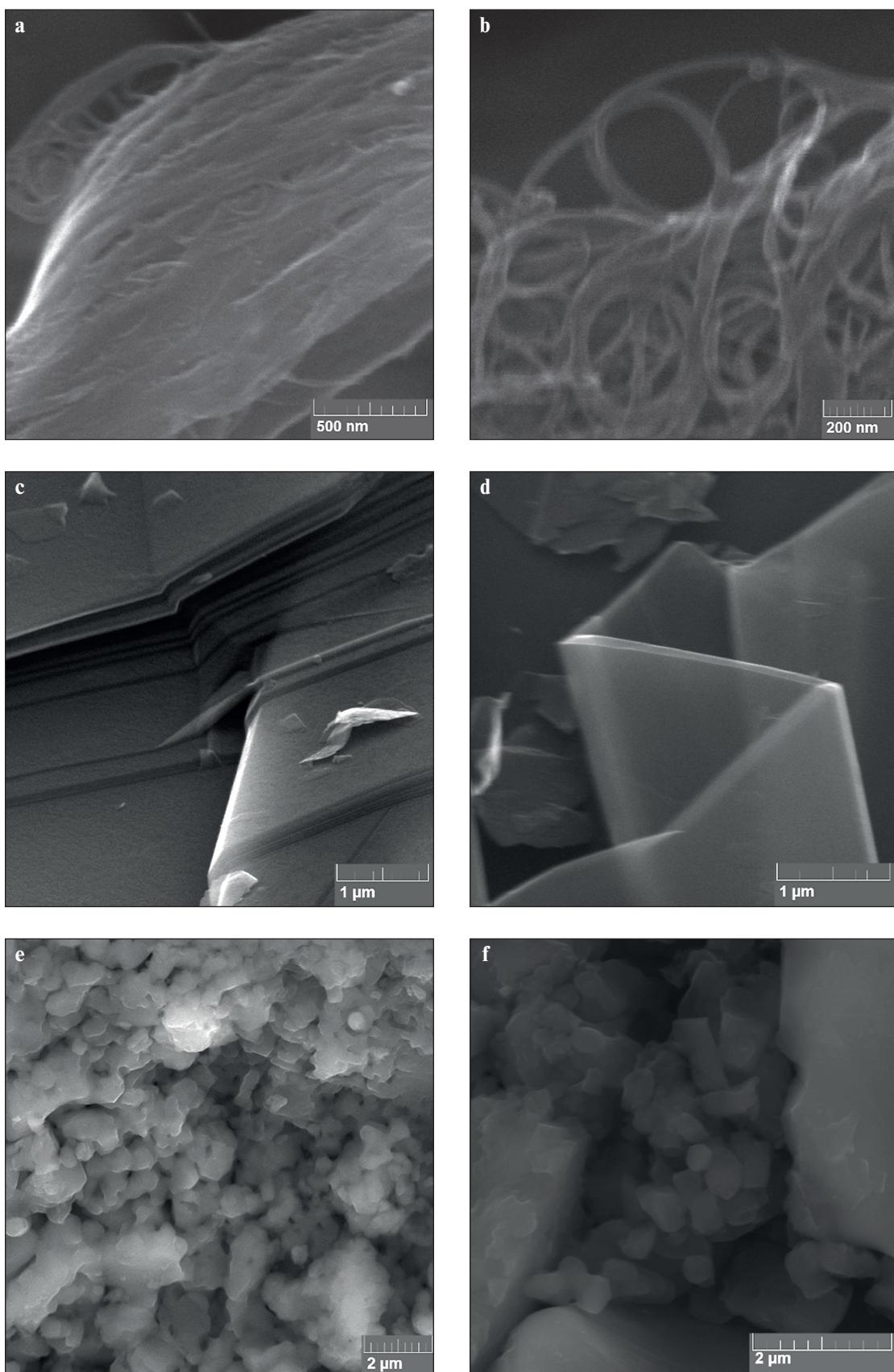


Fig. 3. The typical structure of nanocarbon fillers: a, b – graphene, c, d – carbon nanotubes, e, f – fullerenes

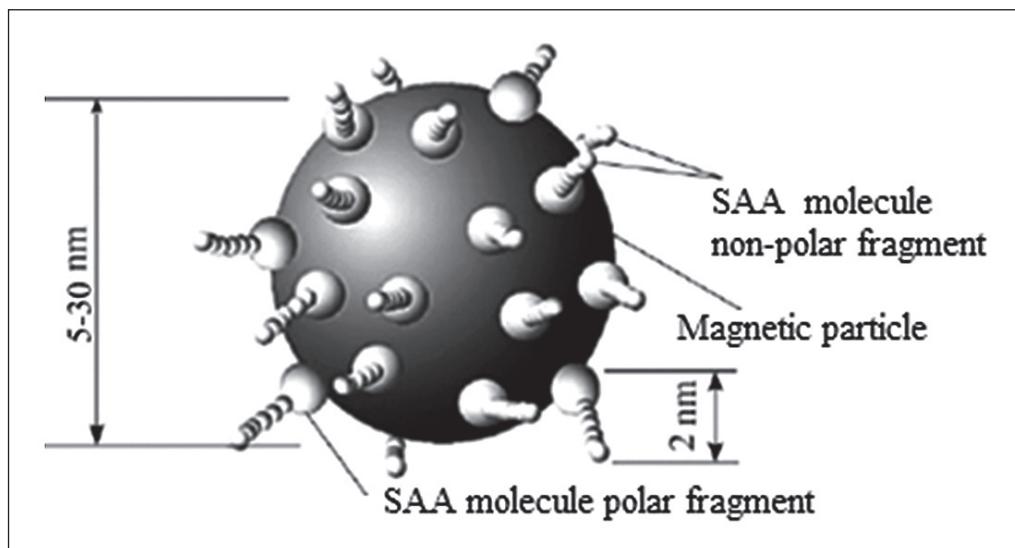


Fig. 4. Fe_2O_3 Particle with Adsorbed Layer of SAA on it

same direction as the main crack (Fig. 5a). Microcracks spread in a coral-like manner (Fig. 5b).

Unlike the epoxy resin without the fillers, if we add carbon fillers to the epoxy resin, it will form numerous pores (Fig. 5a). This is associated with the fact that the nano-filters have the big specific surface area. As a result, they are able to adsorb the epoxy resin or the hardener. At the same time they alter the stoichiometry in the limited areas. The nano-sized particles also tend for adhesion and can form agglomerates. The size of the agglomerates may reach hundreds of micrometers [11].

Adding graphene to the composite material causes a layered structure (Fig. 6b). The crack in the sample is straight. Therefore, the destruction is caused by strength insufficiency. (Fig. 6a). The composite is found to become stronger because the crack energy disperses to overcome the friction forces between the layers of the composite material (Fig. 6c). Also the energy is dispersed because the crack is branching (Fig. 6b).

Adding CNT as the filler forms a fibred composite material (Fig. 7b). The surface of the crack in the composite with CNT, and its typical structure are pre-

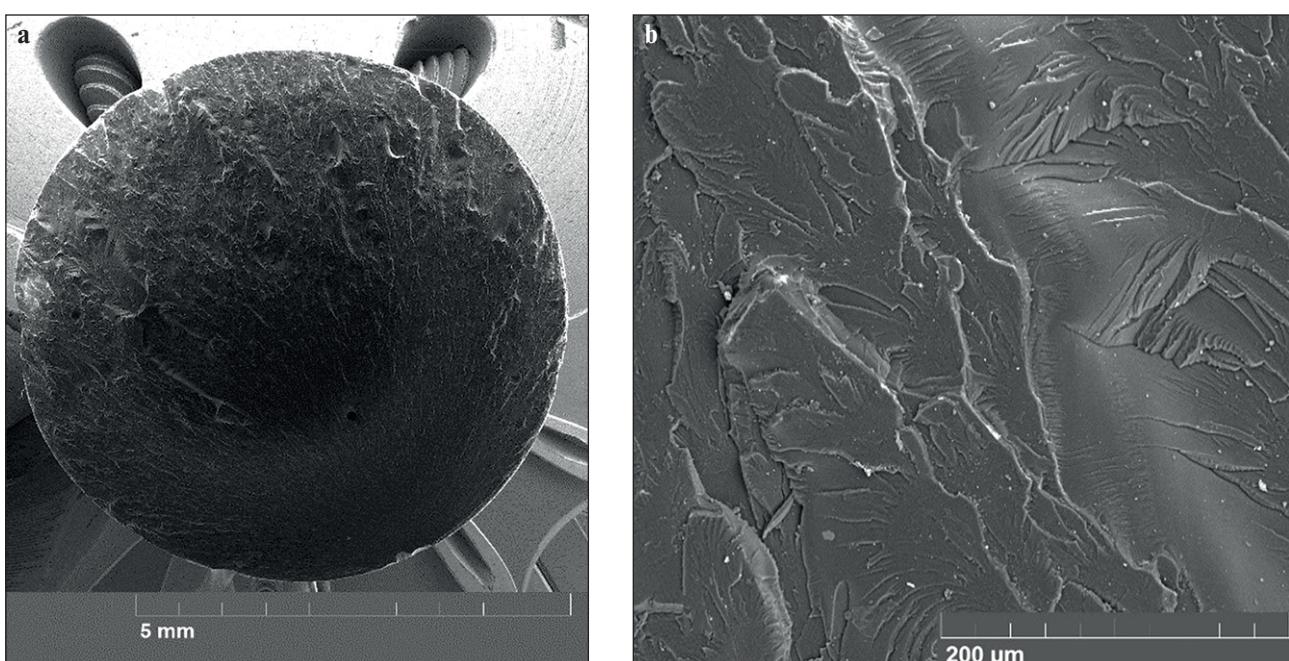


Fig. 5. Typical Macrostructure (a) and Microstructure (b) of Epoxy Resin Crack without Fillers

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS

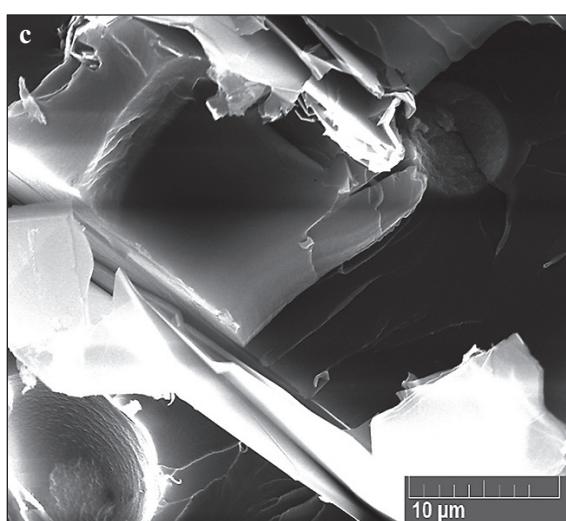
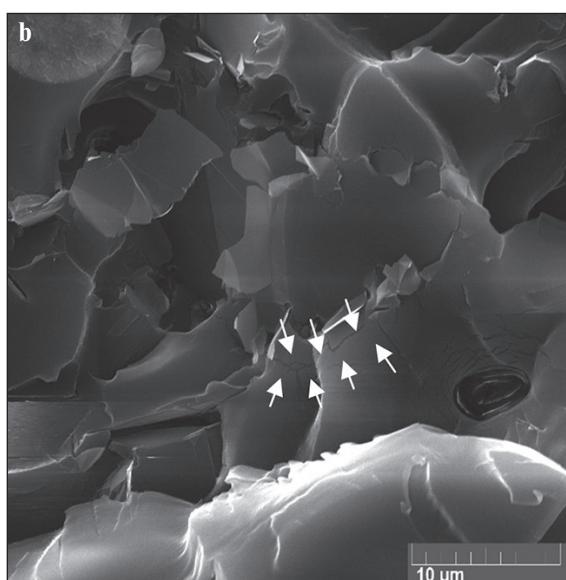
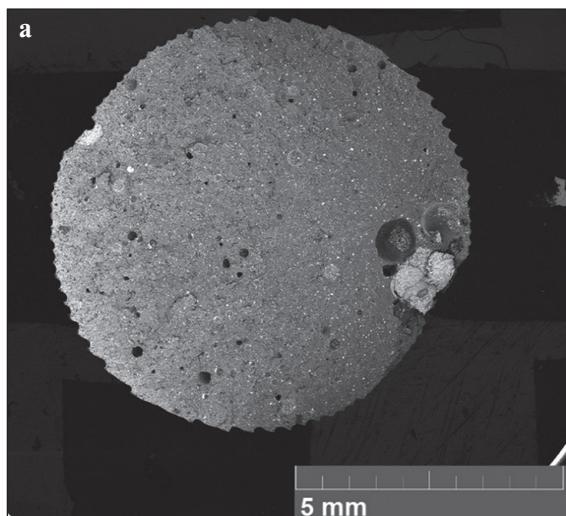


Fig. 6. Typical Macrostructure (a) and Microstructure (b, c) of Crack in Composite with Graphene Filler: Arrows Indicate Branching of Microcrack

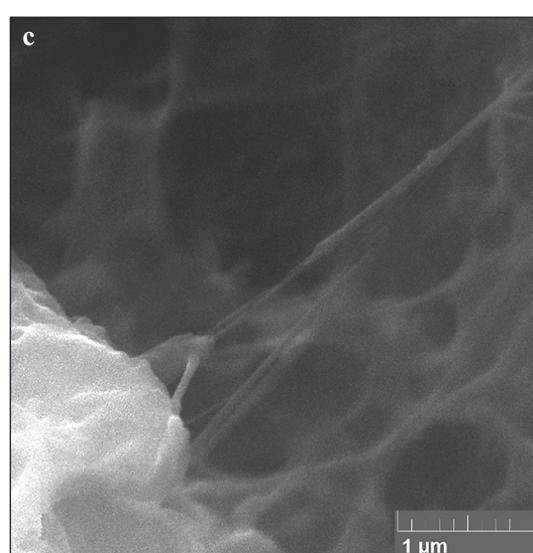
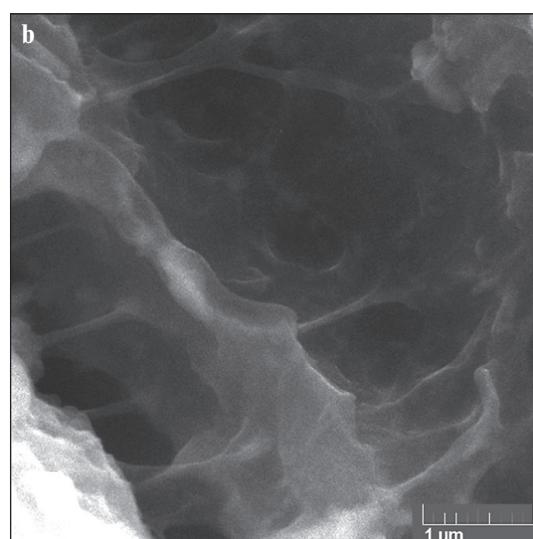
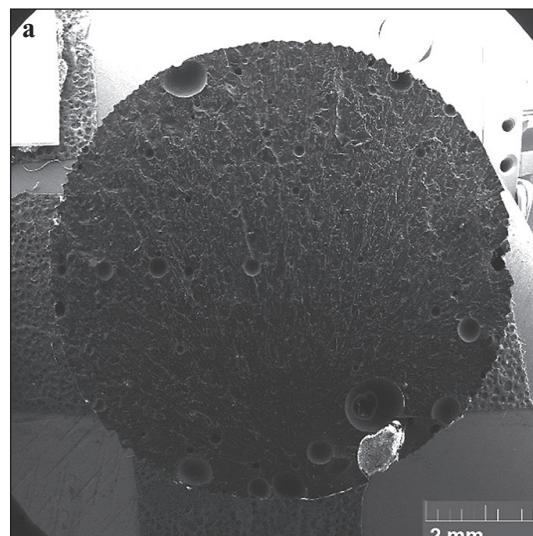


Fig. 7. Typical Macrostructure (a) and Microstructure (b, c) of Crack in Composite with CNT Filler

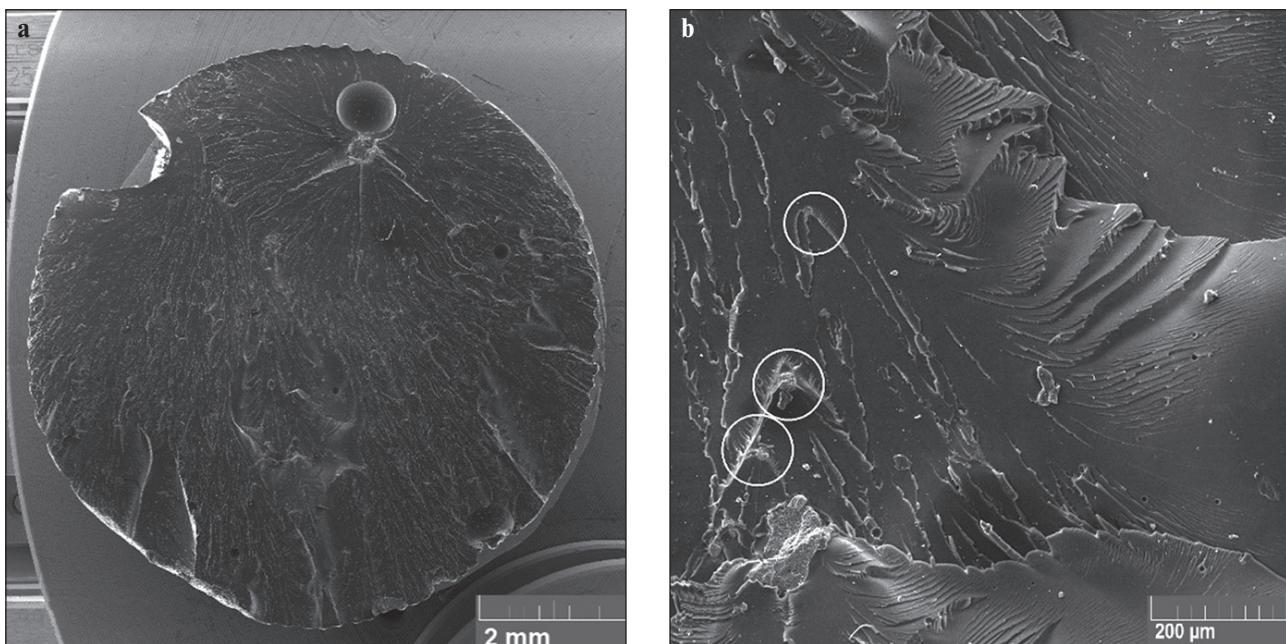


Fig. 8. Typical Macrostructure (a) and Microstructure (b) of Crack in Composite with Fullerene Filler: Circles Indicate Places Where Crack Front Goes Around Fullerene Agglomerates

sented in Fig. 7. It is clear that the microcracks expand radially away from the pore concentration area. CNT get attached to the walls and prevent the crack edge from expanding (Fig. 7b). For example, we have similar findings in [26]. The CNT-filled composite material hardens because the crack energy disperses due to friction forces caused by CNTs extracted from the epoxy matrix (Fig 7c).

Adding the fullerenes does not significantly alter the structure of the default matrix (Fig. 5b). However, the sample faces major plastic destruction (Fig. 8a). The fullerene agglomerates effectively obstruct the crack expanding. It forces the crack to go around the agglomerates. (Fig. 8b). This causes the new crack areas, extension of the crack front and boosts the energy necessary for the material to get destroyed. For example, we have similar findings in [27].

CONCLUSION

The research showed that adding nano-carbon fillers (graphene, CNT and fullerenes) as the reinforcing components in the epoxy binder causes altering its structure. The study defines possible mechanisms for hardening of the composite materials due to adding the nano-carbon fillers. The crack energy disperses through the graphene-filled composite due to branching and elongation of the crack. The carbon nano tubes get attached to the walls and prevent the crack edge from expanding. The crack energy may also be dispersed to overcome the frictional forces caused by carbon nano tubes extracted from the epoxy matrix. The fullerene agglomerates effectively obstruct crack expanding. They force cracks to go around the agglomerates. This causes new crack areas. Alongside, the crack front extends while boosting the energy necessary for the material to get destroyed.

REFERENCES

1. Gafarova V.A. *Materials and method of sealing cracks in oil and gas equipment during the maintenance period of operation*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.16.09. Ufa. 2019. 132 p. (In Russ.).
2. Gafarova V.A., Krioni N.K., Mingazhev A.D. Restoration repair of the main pipeline during its operation. *Prom-Engineering: III International Scientific and Technical Conference*. 2017;121–125. (In Russ.).
3. Gafarova V.A., Babin A.Yu., Bazarova Yu.V., Kuzeev A.M. Influence of composite material on stress distribution in the crack region *Modern technologies of composite materials*. 2019;295–296. (In Russ.).
4. Gafarova, V.A., Babin A.Yu., Gareeva E.R., Abdurakhmanova K.N., Lomakina L.N. Influence of a filler on strength characteristics of the properties of a composite material based on epoxy resin. *Materials Today: Proceedings*. 2019; 11:252–257.

5. Abdurakhmanova K. N., Babin A.Yu., Gareeva E.R., Gafarova, V.A. Modeling of crack filling with composite material in the Abaqus software package. *Industrial safety expertise and diagnostics of hazardous production facilities*. 2018;135-140. (In Russ.).
6. Gafarova V. A., Nevezorov V.N. Modeling of the process of penetration of composite material into the crack cavity. *Welding and control – 2016. Ufa*. 2016;85-86. (In Russ.).
7. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Petrova G.N., Mekalina I.V. Polymer composite materials of structural purpose with functional properties. *Aviation materials and technologies*. 2017; 405-419. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419>. (In Russ.).
8. Zagora A.G., Kondrashov S.V., Antyufeeva N.V., Pykhtin A.A. Investigation of the influence of technological modes of manufacturing epoxinanocomposites with carbon nanotubes on their heat resistance. *Proceedings of VIAM*. 2019;1(73):64-73. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73>. (In Russ.).
9. Pykhtin A.A. *High-tech epoxy nanodispersions and nanocomposites with a controlled structure and a set of properties*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.17.06. Moscow: 2017. (In Russ.).
10. Ivanov V.A. *Methods of restoration of technological and auxiliary equipment with wear-resistant composite materials*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.02.13. Moscow; 2015. (In Russ.).
11. Brusentseva T.A., Filippov A.A., Fomin V.M. Composite materials based on epoxy resin and nanoparticles. *Proceedings of the Altai State University*. 2014;1-1(81):25-27. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)1.1-04](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)1.1-04). (In Russ.).
12. Chebotareva E.G. *Nanomodified composites for construction purposes using epoxy resin*: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences: 05.23.05. Belgorod; 2010. (In Russ.).
13. Novoselova S.N. *Development and research of properties of low-viscosity polymer composites of functional purpose*: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences: 05.17.06. Biysk; 2012. (In Russ.).
14. Gorbunov F.K., Shevtsov Yu.N., Berdnikova L.K. Thermodynamic characteristics of materials used for the repair of road and airfield coatings. *Roads and bridges*. 2017;2(38):21. (In Russ.).
15. Gorbacheva S.N., Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Antonov S.V. Properties of composite polymer materials based on epoxy resin modified with boron nitride. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2017;11(192):35-36. (In Russ.).
16. Irzhak V.I. *Structure and properties of polymer materials*: textbook. Saint Petersburg: Lan; 2019. URL: <https://e.lanbook.com/book/123663> (accessed: 11.22.2022). (In Russ.).
17. Ilyina V.N., Gafarova V.A., Bugai D.E., Ilyin S.V., Kuzeev I.R. Adhesive and cohesive strength of composite material with carbon fillers for sealing cracks. *Petroleum engineering*. 2021;19(6):124-133. <https://doi.org/10.17122/ngdlo-2021-6-124-133>. (In Russ.).
18. Chen Ya., Marakhovsky P.S., Malysheva G.V. Determination of thermophysical properties of epoxy materials during their curing. *Works of VIAM*. 2018;9(69):119-123. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123>. (In Russ.).
19. Brusentseva T.A., Zobov K.V., Filippov A.A., Bazarova D.J., Lhasaranov S.A., Chermoshentseva A.S., Syzrantsev V.V. Introduction of nanopowders and mechanical properties of materials based on epoxy resins. *Nanoindustry*. 2013;3(41):24-31. (In Russ.).
20. Mostovoy A.S. *Development of compositions, technologies and determination of properties of micro- and nanofilled epoxy composites of functional purpose*: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences. 05.17.06. Saratov; 2014. (In Russ.).
21. Samoilova D.O. Investigation of the conditions for the introduction of carbon nanotubes into a polymer-carbon composite in order to increase strength. *Chelyabinsk: SUSU. ET*. 2018;443:138 p. (In Russ.).
22. Marakhovsky P.S., Kondrashov S.V., Akatenkov R.V. About modification of heat-resistant epoxy binders by carbon nanotubes. *Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Mechanical Engineering series*. 2015;2(101):118-127. (In Russ.).
23. Topolyansky P.A. Investigation of adhesive properties and the mechanism of formation of a coating applied by the method of finishing plasma hardening. Part 2. *Mater. 7th international. practical conference-exhibitions “Technologies of repair, restoration and hardening of machine parts, mechanisms, equipment, tools and technological equipment”*. 12–15th April 2005. St. Petersburg. 2005:316-333. (In Russ.).
24. Zimon A.D. *Adhesion of films and coatings*. Moscow: Chemistry; 1977 (In Russ.).
25. Zorin V.A., Baurova N.I. *The use of intelligent materials in the production, diagnosis and repair of machines. Second edition, revised and expanded*. Moscow: Limited Liability Company “Scientific and Publishing Center INFRA-M”; 2015 (In Russ.).
26. Ognev A.Yu., Teplykh A.M., Bataev V.A. Polymer composite material based on epoxy resin, reinforced with multilayer carbon nanotubes. *Scientific Bulletin of the Novosibirsk State Technical University*. 2009;4(37):115-122. (In Russ.).

27. Khvostov S.A. *Principles of modification of epoxy binders by carbon nanoparticles and technology for obtaining composites based on them*: specialty 05.02.01: abstract of the dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Barnaul; 2007. (In Russ.).
28. Krutikov I.Y. *Restoration of operability of parts of technical devices with crack-like defects by composite materials*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.02.13. Ufa; 2010. (In Russ.).
29. Tlyasheva R.R., Gafarova V.A., Vagazova K.R., Kuzeev A.M. Composite material for filling the cavity of cracks and crack-like defects. *Bashkir Chemical Journal*. 2016;23(3):56-62. (In Russ.).
30. Patent for invention No. 2601782 Method of pipeline restoration repair and device for its implementation. Kuzeev I.R., Gafarova V.A., Mingazhev A.D. (RF). Application no. 2015122333. Announced on 10.11.2015. Zareg. 14.10.2016 Publ. 10.11.2016, Byul. No. 31. 11 p. (In Russ.).
31. Gafarova V.A. Application of composite materials for containment of crack growth in oil and gas equipment. *Petroleum engineering*. 2018;16(5):99-107. <https://doi.org/10.17122/ngdeto-2018-5-99-107>. (In Russ.).
32. Gafarova V.A., Kravtsov V.V., Kuzeev I.R. Analysis of methods and review of composite materials for sealing cracks in structures. *Actual problems of science and technology: materials of the VII International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Ufa, November 18–20, 2014. Ufa*. 2014;2:104-106. (In Russ.).
33. Tulinov A.B., Ivanov V.A., Goncharov A.B. *Progressive technologies and materials for the restoration of mining equipment. Modern technologies in mining engineering: collection of scientific papers from the seminar*. Moscow; 2012.
34. Gvozdev A.A. Ways to improve the technology of repair of parts and joints with HMS compounds – cold molecular welding. *Vladimirsky husbandman*. 2014;4(70):39-40. (In Russ.).
35. Berezkin V.I., Viktorovsky I.V., Vul A.Ya. Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds. *Physics and Technology of semiconductors*. 2003;37(7):802-810. (In Russ.).
36. Berkovsky B.M., Medvedev V.F., Krakow M.S. *Magnetic fluids*. Moscow: Chemistry; 1989. (In Russ.).
37. Smirnov I.V. *Modeling of physical and mechanical properties and climatic resistance of epoxy composites*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.23.05. Saransk; 2017. (In Russ.).
38. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Popkov O.V., Solovyanchik L.V. Promising technologies for obtaining functional materials for structural purposes based on nanocomposites with CNT (review). *Proceedings of VIAM*. 2016;3(39):7. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7>. (In Russ.).
39. Yeletsky A.V. Sorption properties of carbon nanostructures. *Successes of physical sciences*. 2004;174(11):1191-1231. (In Russ.).
40. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. Polymer composite materials: textbook. Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University. 2013. (In Russ.).
41. Korneev A.D., Burkov P.V., Klyshnikov A.A., Papin I.V. Structuring of protective polymer coatings. *Bulletin of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Construction and Architecture*. 2011;22(41):69-72. (In Russ.).
42. Danchenko Yu., Andronov V., Teslenko M., Permiakov V., Rybka E., Meleshchenko R., Kosse A. Study of the free surface energy of epoxy composites using an automated measurement system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018;12:9-17.
43. Lizunov D.A. *Development of high-strength carbon fiber plastics based on epoxy-containing oligomers*: diss. ... cand. tech. sciences: 05.17.06. Moscow; 2014. (In Russ.).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vlada N. Ilyina – Postgraduate student, lecturer, Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, moskovkina.vlada@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-7010-4937>

Stepan V. Ilyin – Postgraduate student, lecturer, Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, stephan91@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6840-8344>

Gulnara R. Khalikova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia; Senior Researcher, Institute for Metals Superplasticity Problems, Ufa, Russia, gulnara.r.khalikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6712-8469>

Victoria A. Gafarova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, gafarova.vika@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9793-2394>

Iskander R. Kuzeev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, head of the Technological Machines and Equipment Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, kuzeev2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3569-1086>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Vlada N. Ilyina – literature review; conducting the experimental part of the study; research results analysis.

Stepan V. Ilyin – conducting the experimental part of the study; research results analysis.

Gulnara R. Khalikova – assistance in conducting the experimental part of the study; discussion of research results; conclusions of the article.

Victoria A. Gafarova – scientific consulting; participation in the preparation of the experimental work plan.

Iskander R. Kuzeev – scientific guidance; research concept; drawing up a plan for experimental work; discussion of research results.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 01.05.2023; approved after reviewing 24.05.2023; accepted for publication 02.06.2023.

Исследование влияния наноуглеродных наполнителей на морфологию эпоксидного связующего

Влада Николаевна Ильина^{1*} , Степан Викторович Ильин¹ , Гульнара Рашитовна Халикова^{1,2} ,
Виктория Александровна Гафарова¹ , Искандер Рустемович Кузеев¹ 

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: moskovkina.vlada@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. При разработке композиционного материала важно понимать, как компоненты, входящие в его состав, влияют на свойства. Наполнители, взаимодействуя с матрицей, могут изменять ее исходную структуру, за счет чего композит приобретает отличные от матрицы характеристики, что дает возможность создавать композиционные материалы с заданными физико-механическими свойствами. Высокая модифицирующая способность нанонаполнителей определяется значительной удельной площадью поверхности. Это дает возможность при относительно небольшой концентрации частиц перекрывать суммарную площадь границ раздела между матрицей и дисперсной фазой даже при использовании небольшого количества наполнителя. **Методы и материалы.** Изучались композиционные материалы с наноуглеродными наполнителями, в качестве которых использовали фуллерены, нанотрубки и графен. Для оценки структуры композитов выбрано фрактографическое исследование изломов образцов на растяжение, которое позволяет определить характер разрушения и способность композита сдерживать рост трещин. Микроструктура композиционных материалов, а также морфология упрочняющих наноуглеродных наполнителей исследовалась на растровом электронном микроскопе Tescan MIRAZ. **Результаты и обсуждение.** В композите с графеном энергия трещины рассеивается за счет ветвления и удлинения пути ее развития. Углеродные нанотрубки, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов. Энергия трещины также расходуется на преодоление сил трения при вытягивании УНТ из эпоксидной матрицы. Агломераты фуллеренов являются эффективными местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя, в результате чего образуются новые площади поверхностей разрушения. При этом происходит увеличение длины фронта и рост энергии, необходимой для разрушения материала. **Заключение.** Добавление наноуглеродных наполнителей (графена, УНТ и фуллеренов) как армирующих компонентов в эпоксидное связующее способствует изменению его структуры. Установлены вероятные механизмы упрочнения композиционных материалов при добавлении в них наноуглеродных наполнителей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: композиционный материал, фуллерен, углеродные нанотрубки, графен, фрактографический анализ изломов, растровый электронный микроскоп.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ильина В.Н., Ильин С.В., Халикова Г.Р., Гафарова В.А., Кузеев И.Р. Исследование влияния наноуглеродных наполнителей на морфологию эпоксидного связующего // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 328–336. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-328-336>. – EDN: KDJDUV.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы нашли широкое применение во многих сферах: авиационной и космической технике [7–9], приборо- и машиностроении [10, 11, 33, 34], строительной индустрии [12–15], в том числе в нефтегазовой отрасли, где они применяются в качестве ремонтных материалов и защитных покрытий поверхностей от коррозионного воздействия [1–6, 28–32].

Область применения композитов напрямую влияет на требования, предъявляемые к физико-механическим свойствам этих материалов. При разработке композиционного материала важно понимать, как компоненты, входящие в его состав, влияют на свойства. Наполнители, взаимодействуя с матрицей, могут изменять ее исходную структуру, за счет чего композит приобретает отличные от матрицы характеристики, что дает возможность создавать композиционные материалы с заданными физико-механическими свойствами.

© Ильина В.Н., Ильин С.В., Халикова Г.Р., Гафарова В.А., Кузеев И.Р., 2023

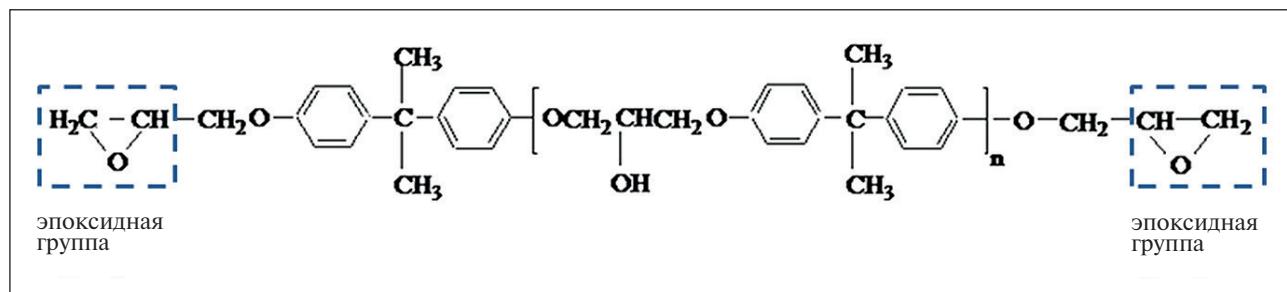


Рис. 1. Структурная формула ЭД-20

Высокая модифицирующая способность нанона-полнителей, в отличие от макро- и микроразмерных, определяется значительной удельной площадью поверхности [8, 9, 37–43]. Это дает возможность при относительно небольшой концентрации частиц перекрывать суммарную площадь границ раздела между матрицей и дисперсной фазой, а также позволяет эффективно воздействовать на физико-механические свойства композитов даже при использовании небольшого количества наполнителя.

Целью данной работы было исследование влияния наполнителей на морфологию эпоксидного связующего и способность композита сдерживать рост трещин.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидно-диановая смола ЭД-20, структурная формула которой представлена на рис. 1. Эпоксидная смола представляет собой олигомер, на концах цепи молекулы которого располагаются эпоксидные группы.

В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин (ПЭПА), структурная формула которого приведена на рис. 2. В процессе отверждения

в результате химической реакции с аминогруппами отвердителя происходит раскрытие эпоксидных групп с образованием спиральных полимеров сетчатого строения.

В качестве армирующих наполнителей выбраныnanoуглеродные материалы: фуллерены, нанотрубки и графен. Их выбор обусловлен различной морфологией структур.

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одномерными структурами. Они представляют собой свернутые листы графена, которые образуют полые молекулы цилиндрической формы, их удельная площадь поверхности составляет около $500 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [16]. Типичная структура УНТ приведена на рис. 3а и 3б.

Графен является двумерной аллотропной формой углерода. Его удельная площадь поверхности доходит до $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ [16]. Типичная структура графена приведена на рис. 3в и 3г.

Фуллерены относят к трехмерным наполнителям, так как они представляют собой многоатомные молекулы с замкнутым объемом и поверхностью большой кривизны, их удельная площадь поверхности составляет около $1340 \text{ м}^2/\text{г}$ [35]. Типичная структура фуллеренов приведена на рис. 3д и 3е.

В качестве разбавителя применялась жидкость на основе керосина, содержащая магнитные частицы Fe_2O_3 размером от 5 до 30 нм, выбор которой обусловлен ее способностью снижать сопротивление движению композиционного материала в узких каналах [1, 36]. Для предотвращения образования крупных агломератов магнитных частиц в состав жидкости входило поверхностно-активное вещество (ПАВ) – стеариновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, которая образует вокруг частиц Fe_2O_3 молекулярный слой толщиной около 2 нм за счет притяжения полярной структуры $\text{O}^- \text{H}^+$ к поверхности магнитной частицы. В неполярных дисперсионных средах, таких, как керосин, гибкие неполярные концы ПАВ направлены от частицы к жидкости (рис. 4).

Соотношения компонентов в композиционных материалах были выбраны исходя из проведенных ранее авторами данной работы полных факторных

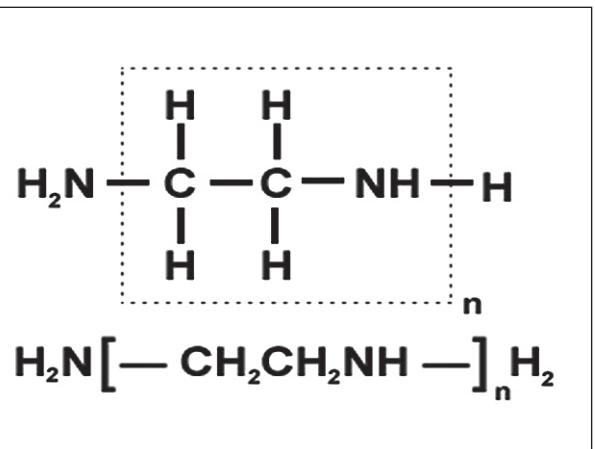


Рис. 2. Структурная формула ПЭПА

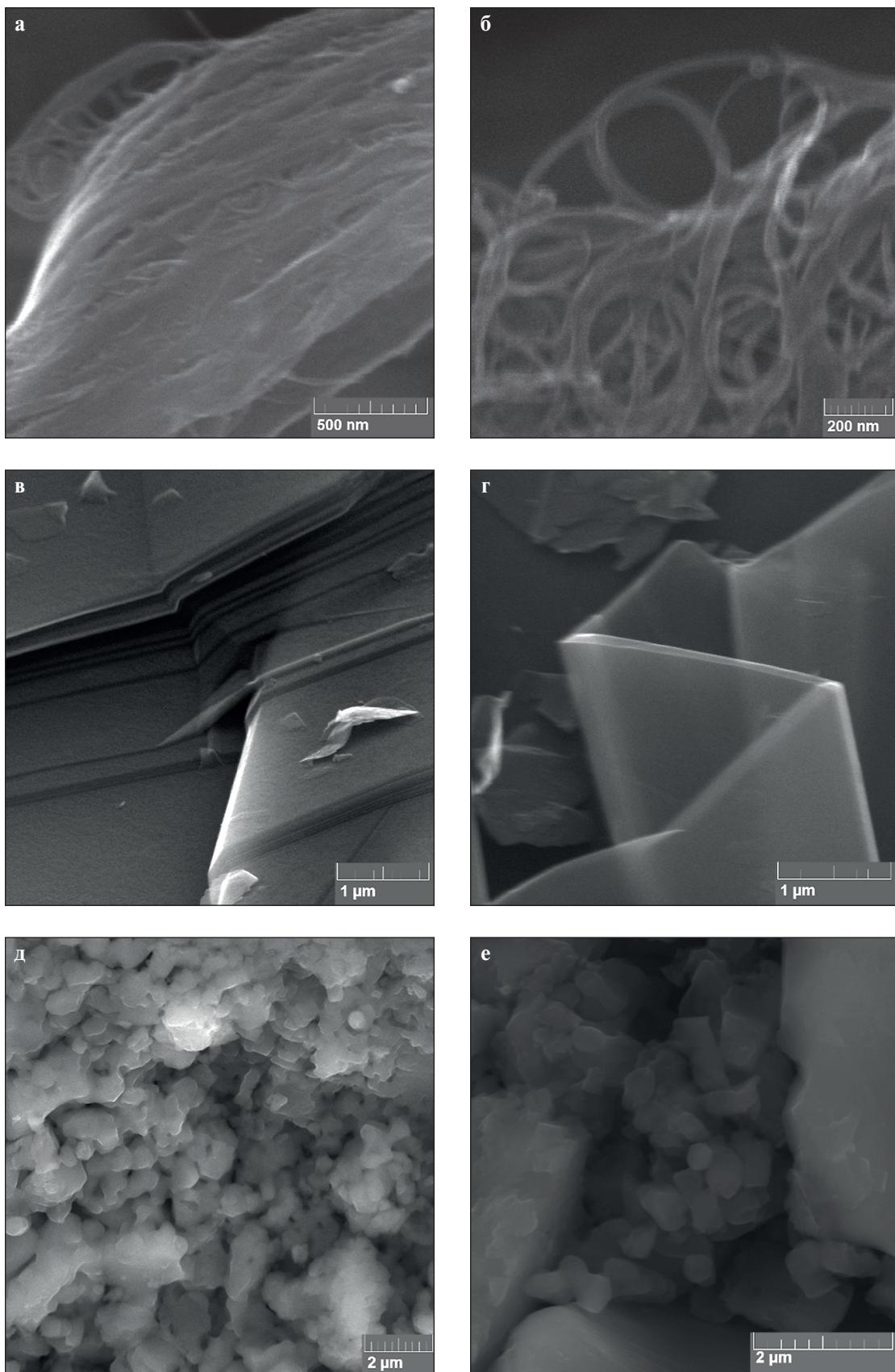


Рис. 3. Типичная структура углеродных наполнителей: а, б – УНТ; в, г – графен; д, е – фуллерены

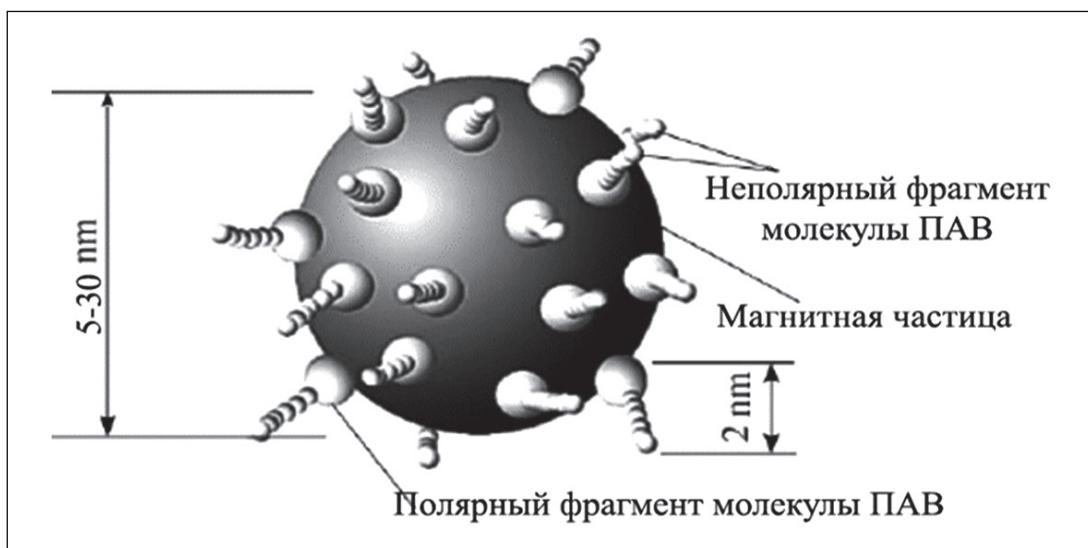


Рис. 4. Частица Fe_2O_3 с адсорбированным на ней слоем ПАВ

экспериментов [21]. В результате были определены оптимальные составы для обеспечения требуемого баланса адгезионной и когезионной прочности композитов.

В рамках данной работы для оценки структуры композитов выбрано фрактографическое исследование изломов образцов на растяжение, которое позволяет определить характер разрушения и способность композита сдерживать рост трещин.

Микроструктура композиционных материалов, а также морфология упрочняющих наноуглеродных

наполнителей исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan MIRA3. Предварительно на поверхность образцов напылялась тонкая пленка углерода с помощью Polaron E6700, толщина покрытия составляла около 20 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность излома эпоксидной смолы без наполнителей, а также ее типичная микроструктура приведены на рис. 5.

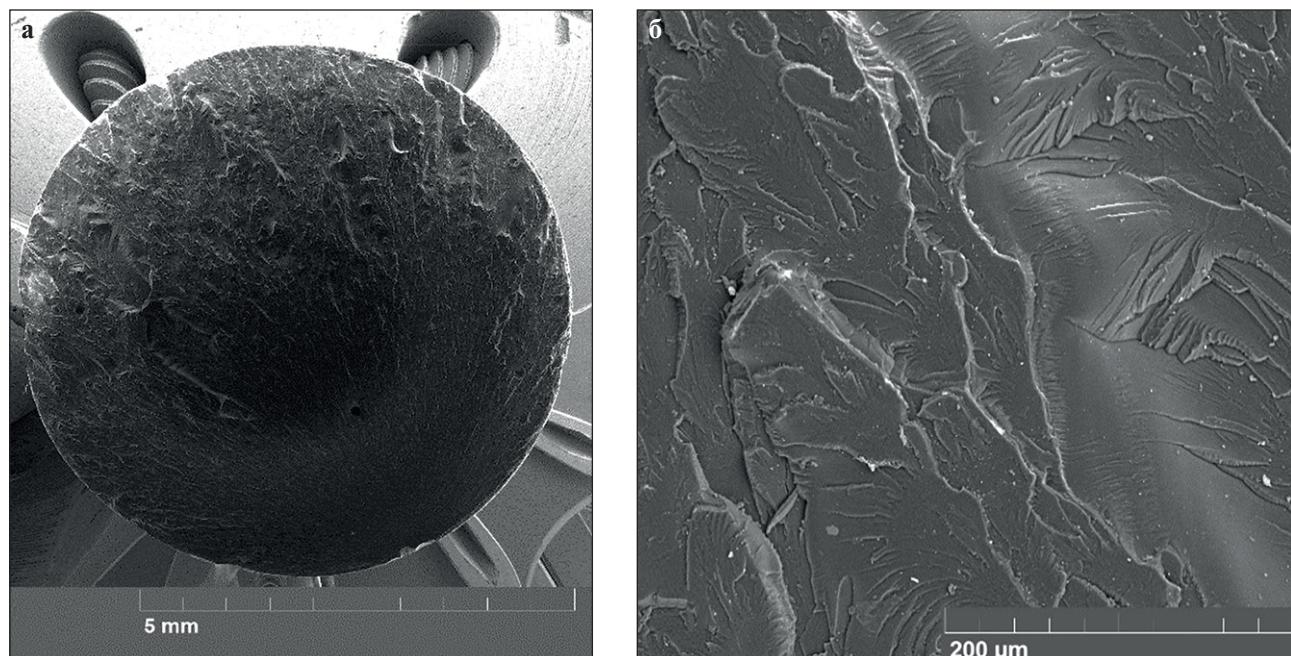


Рис. 5. Типичное макростроение (а) и микростроение (б) излома эпоксидной смолы без наполнителей

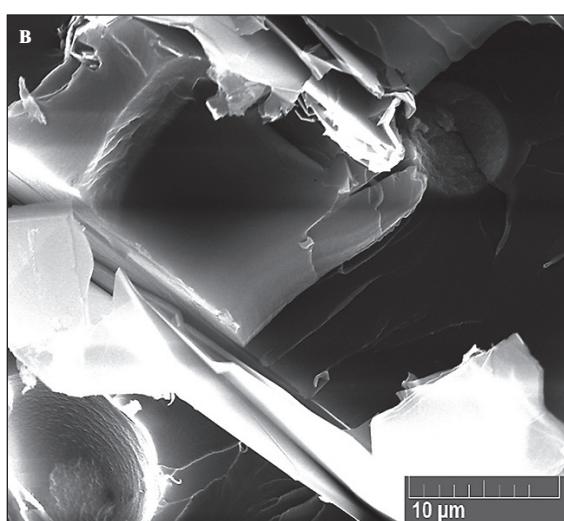
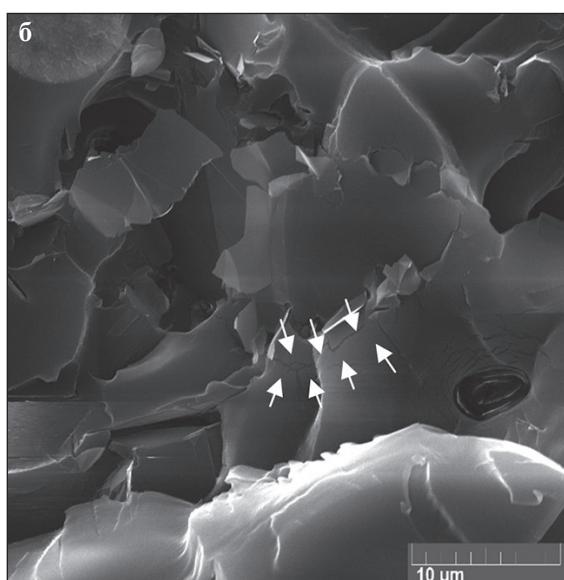
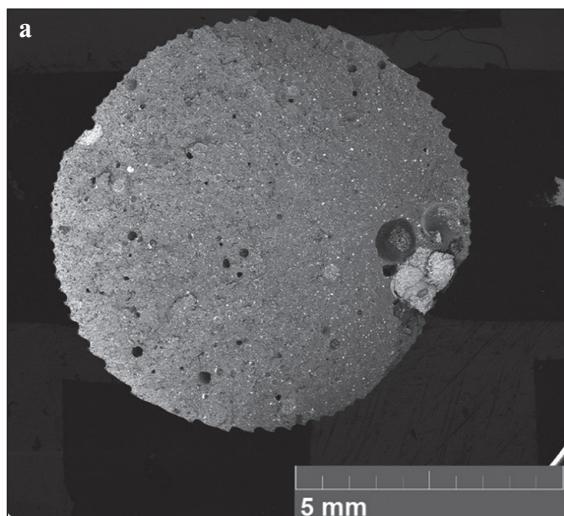


Рис. 6. Типичное макростроение (а) и микростроение (б, в) излома композита с наполнителем графен: стрелками обозначено ветвление микротрещины

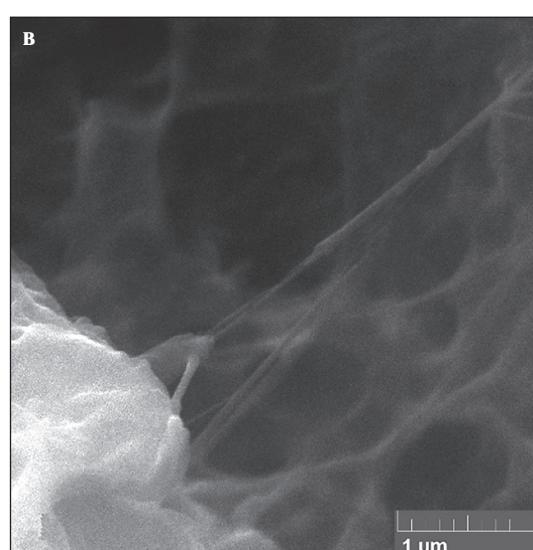
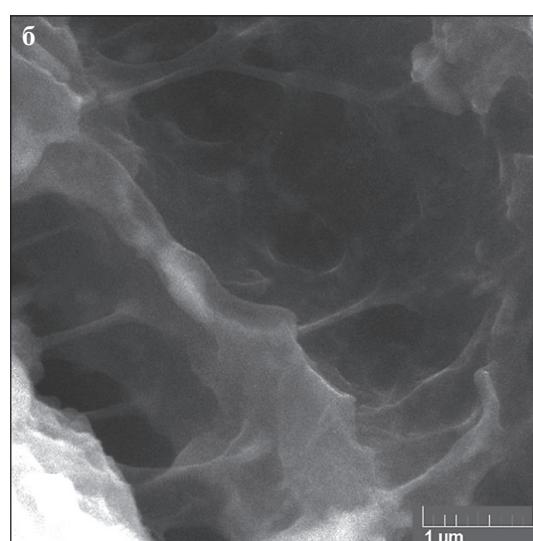
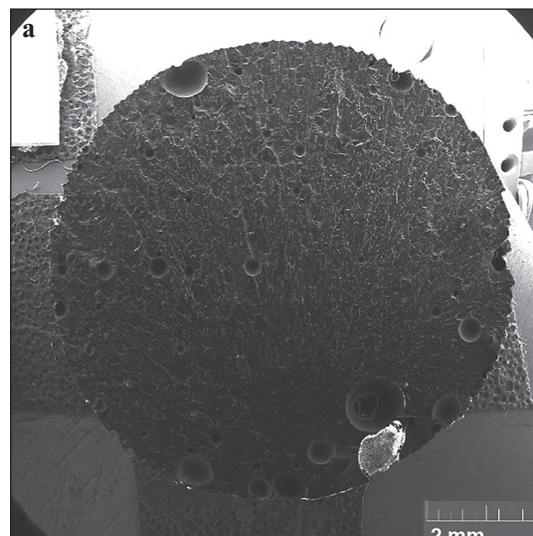


Рис. 7. Типичное макростроение (а) и микростроение (б, в) излома композита с наполнителем УНТ

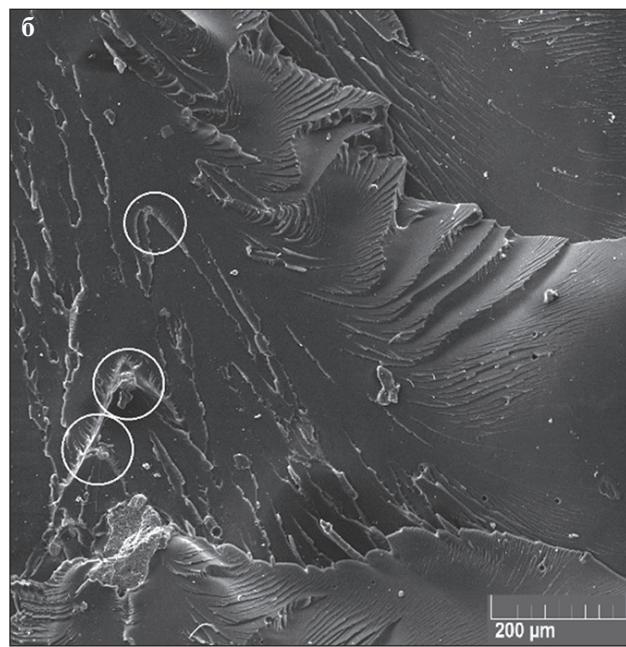
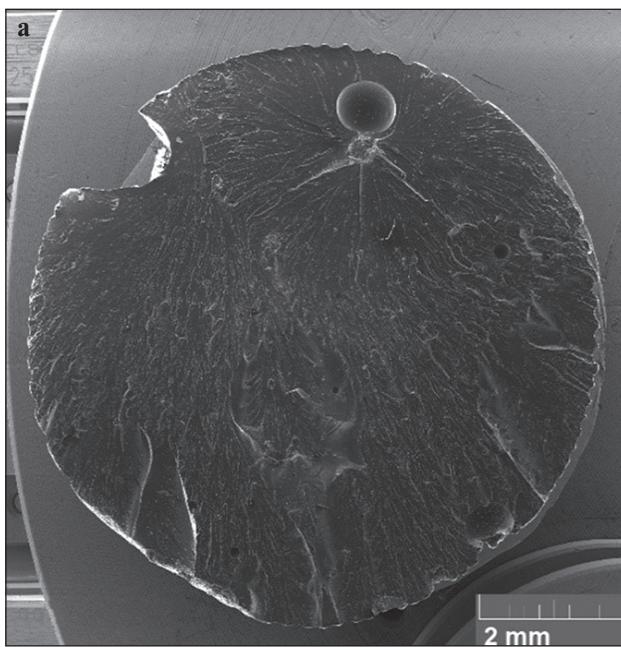


Рис. 8. Типичное макростроение (а) и микростроение (б) излома композита с наполнителем фуллерен: кругами обозначены места огибания фронта трещины агломератов фуллеренов

Видно, что разрушение носит хрупкий характер, так как излом является прямым. Наличие незначительного количества пор не влияет на распространение макротрещины. Наблюдаются также локальные области, свидетельствующие о течении материала в процессе его разрушения. На всей поверхности скола расположены протяженные микротрещины, ориентированные в направлении роста магистральной трещины при разрушении (рис. 5а). Распределение микротрещин имеет «веерообразный» характер (рис. 5б).

Добавление углеродных нанонаполнителей в эпоксидную смолу приводит к формированию большего количества пор, по сравнению с эпоксидной смолой без наполнителей (рис. 5а). Это связано с тем, что нанонаполнители обладают большой удельной площадью поверхности, в результате чего они могут адсорбировать эпоксидную смолу или отвердитель, меняя стехиометрию в локальных областях. Наноразмерные частицы также проявляют повышенную склонность к слипанию и образованию агломератов, размеры которых могут достигать сотен микрометров [11].

Добавление графена в композиционный материал приводит к образованию слоистой структуры (рис. 6б). Скол образца является прямым, что свидетельствует о хрупком характере разрушения (рис. 6а). Вероятностным механизмом упрочнения такого композита является то, что энергия трещины при ее раскрытии расходуется на преодоление сил трения между слоями композиционного материала

(рис. 6в), а также удлинение пути развития трещины в результате ее ветвления (рис. 6б).

Добавление в качестве наполнителя УНТ приводит к получению волокнистого композиционного материала (рис. 7б). Поверхность излома композита с УНТ, а также ее типичная структура представлены на рис. 7. Видно, что микротрещины распространяются радиально от места скопления пор. УНТ, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов (рис. 7б). Подобные результаты получены, например, в [26]. Механизмом упрочнения композиционных материалов с УНТ может являться то, что при раскрытии трещины энергия рассеивается за счет трения при вытягивании УНТ из эпоксидной матрицы (рис. 7в).

Добавление фуллеренов заметно не изменяет структуру исходной матрицы (рис. 5б), однако в образце появляется большая доля пластического разрушения (рис. 8а). Агломераты фуллеренов являются местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя (рис. 8б). Это приводит к образованию новых площадей поверхностей разрушения, увеличению длины фронта трещины и росту энергии, необходимой для разрушения материала. Подобные результаты были получены, например, в [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что добавление наноуглеродных наполнителей (графена, УНТ и фуллеренов) как армирующих компонентов в эпоксидное

связующее способствует изменению его структуры. Установлены вероятные механизмы упрочнения композиционных материалов при добавлении в них наноуглеродных наполнителей. В композите с графеном энергия трещины рассеивается за счет ветвления и удлинения пути ее развития. Углеродные нанотрубки, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов. Энергия трещины

также расходуется на преодоление сил трения при вытягивании УНТ из эпоксидной матрицы. Агломераты фуллеренов являются эффективными местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя, в результате чего образуются новые площади поверхности разрушения. При этом происходит увеличение длины фронта и рост энергии, необходимой для разрушения материала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гафарова В.А. Материалы и способ заделки трещин в нефтегазовом оборудовании в межремонтный период эксплуатации: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. Уфа, 2019. 132 с.
2. Гафарова В.А., Криони Н.К., Мингажев А.Д. Восстановительный ремонт магистрального трубопровода в процессе его эксплуатации // Пром-Инжиниринг: материалы III Международной научно-технической конференции. Челябинск. 2017. С. 121–125.
3. Влияние композиционного материала на распределение напряжений в области трещины / В.А. Гафарова, А.Ю. Бабин, Ю.В. Базрова, А.М. Кузеев // Современные технологии композиционных материалов. 2019. С. 295–296.
4. Gafarova, V.A., Babin A.Yu., Gareeva E.R., Abdrrakhmanova K.N., Lomakina L.N. Influence of a filler on strength characteristics of the properties of a composite material based on epoxy resin. Materials Today: Proceedings. 2019; 11:252-257.
5. Моделирование заполнения трещины композитным материалом в программном комплексе Abagus / К.Н. Абдрахманова, А.Ю. Бабин, Э.Р. Гареева, В.А. Гафарова // Экспертиза промышленной безопасности и диагностика опасных производственных объектов: материалы Международной научно-практической конференции. Уфа. 2018. С. 135–140.
6. Гафарова В.А., Невзоров В.Н. Моделирование процесса проникновения композиционного материала в полость трещины // Сварка и контроль: материалы научно-практической конференции. Уфа. 2016. С. 85–86.
7. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, Г.Н. Петрова, И.В. Мекалина // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 405–419. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419>
8. Исследование влияния технологических режимов изготовления эпоксианокомпозитов с углеродными нанотрубками на их теплостойкость / А.Г. Загора, С.В. Кондрашов, Н.В. Антюфеева, А.А. Пыхтин // Труды ВИАМ. 2019. № 1(73). С. 64–73. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73>
9. Пыхтин А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокомпозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: дисс. ... канд. техн. наук.: 05.17.06. Москва, 2017. 125 с.
10. Иванов В.А. Методы восстановления технологического и вспомогательного оборудования износостойкими композиционными материалами: дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.13. Москва, 2015. 195 с.
11. Брусенцева Т.А., Филиппов А.А., Фомин В.М. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и наночастиц // Известия Алтайского государственного университета. 2014. № 1-1(81). С. 25–27. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)1.1-04](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)1.1-04)
12. Чеботарева Е.Г. Наномодифицированные композиты строительного назначения с использованием эпоксидированной смолы: автореф. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук: 05.23.05. Белгород, 2010. 19 с.
13. Новоселова С.Н. Разработка и исследование свойств низковязких полимерных композитов функционального назначения: автореф. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук: 05.17.06. Бийск, 2012. 16 с.
14. Горбунов Ф.К., Шевцов Ю.Н., Бердникова Л.К. Термодинамические характеристики материалов, применяемых для ремонта дорожного и аэродромного покрытий // Дороги и мосты. 2017. № 2(38). С. 317–327.
15. Свойства композиционных полимерных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированных нитридом бора / С.Н. Горбачева, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, С.В. Антонов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. № 11(192). С. 35–36.
16. Иржак В.И. Структура и свойства полимерных материалов : учеб. пособие. Санкт-Петербург : Лань, 2019. 168 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/123663> (дата обращения: 22.11.2022).

17. Адгезионная и когезионная прочность композиционного материала с углеродными наполнителями для заделки трещин / В.Н. Ильина, В.А. Гафарова, Д.Е. Бугай, С.В. Ильин, И.Р. Кузеев // Нефтегазовое дело. 2021. № 19(6). С. 124–133. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-6-124-133>
18. Чэн Я., Мараховский П.С., Малышева Г.В. Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения // Труды ВИАМ. 2018. № 9(69). С. 119–123. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123>
19. Введение нанопорошков и механические свойства материалов на основе эпоксидных смол / Т.А. Бруценцева, К.В. Зобов, А.А. Филиппов, Д.Ж. Базарова, С.А. Лхасаранов, А.С. Чермошенцева, В.В. Сызранцев // Наноиндустрия. 2013. № 3(41). С. 24–31.
20. Мостовой А.С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения: автореф. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук. 05.17.06. Саратов, 2014. 20 с.
21. Самойлова Д.О. Исследование условий введения углеродных нанотрубок в полимер-углеродный композит с целью повышения прочности. Челябинск: ЮУрГУ, 2018. 138 с. – URI: <http://dspace.susu.ru/handle/0001.74/23510> (дата обращения: 22.11.2022).
22. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение. 2015. № 2(101). С. 118–127.
23. Тополянский П.А. Исследование адгезионных свойств и механизма образования покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Ч. 2 // Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: материалы 7-й Международной практической конференции-выставки Санкт-Петербург. 2005. С. 316–333.
24. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. Москва: Химия, 1977. 352 с.
25. Зорин В.А., Баурова Н.И. Применение интеллектуальных материалов при производстве, диагностировании и ремонте машин. Изд. 2-е, переработ. и доп. М. : ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М», 2015. 110 с.
26. Огнев А.Ю., Теплыkh А.М., Батаев В.А. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидной смолы, упрочненный многослойными углеродными нанотрубками // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2009. № 4(37). С. 115–122.
27. Хвостов С.А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технологии получения композитов на их основе: автореф. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук: 05.02.01. Барнаул, 2007. 19 с.
28. Крутиков И.Ю. Восстановление работоспособности деталей технических устройств с трещиноподобными дефектами композитными материалами: дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.13. Уфа, 2010. 124 с.
29. Композиционный материал для заполнения полости трещин и трещиноподобных дефектов / Р.Р. Тляшева, В.А. Гафарова, К.Р. Вагазова, А.М. Кузеев // Башкирский химический журнал. 2016. № 23(3). С. 56–62.
30. Способ восстановительного ремонта трубопровода и устройство для его осуществления: пат. 2601782 Рос. Федерация 2015122333/06 / Кузеев И.Р., Гафарова В.А., Мингажев А.Д.; заявл. 10.11.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. 11 с.
31. Гафарова В.А. Применение композиционных материалов для сдерживания роста трещин в нефтегазовом оборудовании // Нефтегазовое дело. 2018. № 16(5). С. 99–107. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2018-5-99-107>
32. Гафарова В.А., Кравцов В.В., Кузеев И.Р. Анализ способов и обзор композиционных материалов для заделки трещин в конструкциях // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых. Уфа. 2014. С. 104–106.
33. Тулинов А.Б., Иванов В.А., Гончаров А.Б. Прогрессивные технологии и материалы для восстановления горного оборудования // Современные технологии в горном машиностроении: сборник научных трудов семинара. М. 2012. 445 с.
34. Гвоздев А.А. Пути совершенствования технологии ремонта деталей и соединений составами ХМС – холодная молекулярная сварка // Владимирский земледелец. 2014. № 4(70). С. 39–40.
35. Березкин В.И., Викторовский И.В., Вуль А.Я. Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений // Физика и техника полупроводников. 2003. № 37(7). С. 802–810.
36. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Krakov M.C. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
37. Смирнов И.В. Моделирование физико-механических свойств и климатической стойкости эпоксидных композитов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Саранск, 2017. 252 с.

38. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокомпозитов с УНТ (обзор) / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, О.В. Попков, Л.В. Соловьянчик // Труды ВИАМ. 2016. № 3(39). С. 7. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7>
39. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродныхnanoструктур // Успехи физических наук. 2004. № 174(11). С. 1191–1231.
40. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2013. 111 с.
41. Структурообразование защитных полимерных покрытий / А.Д. Корнеев, П.В. Борков, А.А. Клышиков, И.В. Папин // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2011. № 22(41). С. 69–72.
42. Danchenko Yu., Andronov V., Teslenko M., Permiakov V., Rybka E., Meleshchenko R., Kosse A. Study of the free surface energy of epoxy composites using an automated measurement system. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018;12:9-17.
43. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06. Москва, 2014. 243 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильина Влада Николаевна – аспирант, преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, moskovkina.vlada@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-7010-4937>

Ильин Степан Викторович – аспирант, преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, stephan91@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6840-8344>

Гульнара Рашитовна Халикова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет; старший научный сотрудник Института проблем сверхпластиичности металлов РАН, Уфа, Россия, gulnara.r.khalikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6712-8469>

Гафарова Виктория Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, gafarova.vika@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9793-2394>

Кузеев Искандер Рустемович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, kuzeev2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3569-1086>

ВКЛАД АВТОРОВ

Ильина В.Н. – литературный обзор; проведение экспериментальной части исследования; анализ результатов исследований.

Ильин С.В. – проведение экспериментальной части исследования; анализ результатов исследований.

Халикова Г.Р. – помощь в проведении экспериментальной части исследования; обсуждение результатов исследований; выводы статьи.

Гафарова В.А. – научное консультирование; участие в составлении плана экспериментальных работ.

Кузеев И.Р. – научное руководство; концепция исследований; составление плана экспериментальных работ; обсуждение результатов исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 01.05.2023; одобрена после рецензирования 24.05.2023; принята к публикации 02.06.2023.



WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Wuhan University of Technology (WUT), is a state key university directly affiliated to the Ministry of Education of the People's Republic of China. WUT is among the first batch of universities which have entered the national "211 Project" and China's "Double-First Class" Initiative. WUT is jointly developed by the Ministry of Education and the Ministry of Transport. As the university directly affiliated to the Ministry of Education which cultivates the largest amount of talents in three major industrial sectors, namely, building and construction materials, transportation, and automobile industries, WUT becomes an important base for the cultivation of high-level scientific talents and technological innovation for the three industrial sectors.

WUT has three campuses, including Mafangshan campus, Yujiatou campus and the South Lake campus, with a total land area of 2.67 million square meters and a total gross floor area of 1.95 million square meters. Currently, WUT has over 50,000 faculty and students, 24 academic schools, 4 National Technology Innovation Bases and 4 modern libraries with a collection of 3.61 million books. Since 2000, WUT has been awarded over 20 national science and technology prizes, ranking in the forefront of all Chinese colleges and universities. In 2019, WUT was listed in Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

Since the founding of New China, WUT has cultivated more than 600,000 senior professionals. In the recent

10 years, the first-time employment rate of graduates has remained above 95%, and about 55% of total employment join world's top 500 enterprises and fields of strategic emerging industries.

Over the years, WUT has formed educational ideology system with distinctive characteristics, with the lofty ideal of "Building an excellent university to win worldwide recognition and admiration", the spirit of "Sound in morality, broad in learning and pursuing excellence", the principle of "Taking students' cultivation as our essence, and taking academic development as our priority", and the educational concept of "Implementing excellent education, nurturing excellent talents and creating an excellent life". Guided by the WUT Charter approved by the Ministry of Education, WUT is committed to the modernization of the governance system and capability, aiming to rank among the world-class universities with distinctive features.

MSE Discipline of Wuhan University of Technology

Founded in 1958, the Materials Science & Engineering (MSE) discipline of Wuhan University of Technology (WUT) was supported in priority through the "State 211 Project for Higher Education Universities" from 1995 to 2015, and has been supported via the "World-Class University & World-Class Discipline" development plan of China since 2016. WUT's MSE ranks A+ among 172 leading universities in China (No.1 alongside MSEs of Tsinghua University and Beihang University) in the 4th round national discipline evaluation organized by the



Ministry of Education in 2017, and is world top 1% in Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

WUT's MSE owns 1 member of Chinese Academy of Sciences, 3 members of Chinese Academy of Engineering, 3 members of Academia Europaea, 1 member of the Royal Academy of Belgium, 1 member of the World Academy of Ceramics, 1 fellow of the Australian Academy of Technology and Engineering, 10 fellows of the Royal Society of Chemistry, American Physics Society and American Ceramic Society. It also owns 23 national high-level talents including recipients of the National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (equal of NSF Career Awards), and 22 national high-level young talents.

WUT's MSE has established 2 state key laboratories, the State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing and the State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures. The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing was evaluated "Excellence" among 21 state key laboratories in MSE in 2018. It also has built 2 state international joint-research laboratories, and 4 bases of foreign outstanding expertise-introduction for discipline innovation (also known as "111 Project").

International School of Materials Science and Engineering

The International School of Materials Science and Engineering (ISMSE) was selected into the list of "Network of International Centers for Education" supported by the State Administration of Foreign Experts Affairs and Ministry of Education of P. R. C. in June 2015 as one of the 16 international schools all over the country.

Driven by the "National innovation driven development strategy" and the great demand for national higher education reformation, ISMSE is devoted to building

a world-leading MSE discipline through optimizing a high-level research and teaching team, constructing an innovative training pilot zone and establishing an innovative talents training system. Guided by the idea of "enterprise cooperation, international cooperation and research cooperation", ISMSE organized 21 mentor teams lead by academicians or distinguished professors and 4 interdisciplinary innovation and entrepreneurship training teams.

Aiming at leading the world's building materials and new materials in the 21st century, ISMSE values the innovative ability as one of the core capabilities and reform the innovative talent training system of the bachelor program, master and PhD program and international program. ISMSE provides students with a comprehensive curriculum, which covers materials science, life science, energy science, environmental science, information science and advanced manufacturing science. To expose all students to international experiences, joint training programs were created in cooperation with world-leading universities. Furthermore, ISMSE built a variety of platforms for students' all-round development, such as Distinguished Scholars Forum, International Vision Forum, Quality Education Seminar and Material Advantage WUT Chapter. The Material Advantage WUT Chapter was awarded Chapter of Excellence Award in the past 5 years from 2018 to 2022.

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

The State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing was approved by the State Development Planning Commission in 1987. After state inspection, it was opened for the public in March 1990. The laboratory is under the direct administration



of the Ministry of Science and Technology. Currently, Professor Gu Binglin, an academician of the Chinese Academy of Sciences, is the Chair of the laboratory's academic committee, and Professor Fu ZhengYi, an academician of the Chinese Academy of Engineering, is the Director of the laboratory. The laboratory is located in the Wuhan University of Technology, and it is a state key laboratory that specializes in the field of new materials. The Department of Materials Science and Engineering at the Wuhan University of Technology has been classified as a first-class State Key Discipline, included in the national "985" project of "Build a world-class discipline program," and is ranked as A+ in the fourth round of national discipline evaluation. Aiming at the global frontier research of materials science and addressing the primary national needs, this laboratory provides a world-class platform for materials compounding and preparation technology, for developing advanced composite materials for national major projects and pillar industries, and for providing support at the national strategic level. Original and systematic research results, with international impact

in transformative technologies, frontier new materials, and interdisciplinary fields, have been reported in this laboratory, and therefore, it leads the international development in several strategic frontier new materials. The laboratory fosters the development of global first-class research talent through advanced scientific research in the field of materials science and technology. In addition, the laboratory has created a culture of international collaborative innovation and has carried out "Win-Win" international cooperative research, thereby enhancing the international influence, attractiveness, and cohesion of the laboratory. The laboratory has achieved a historic breakthrough in the evaluation of the State Key laboratories in the field of materials science.

Centering on the overall vision and objectives, the laboratory focuses on the establishment and development of multi-component, multi-scale, and multi-level composite principles and material design theories that are built on core research platforms comprising material gradient composite technology, in-situ composite technology, nanocomposite technology, and their integrated innova-

tions. Currently, research on five key materials, including advanced composite materials for national major projects and pillar industries, efficient energy conversion and storage materials for new energy technologies, nanocomposite biomaterials for life sciences, information functional materials for information technology, and frontier new materials for transformative technologies, is being carried out in this laboratory. Therefore, the laboratory has established the following five distinctive research directions: gradient composite technology and new materials, in-situ composite technology and new materials, nanocomposite technology and new materials, transformative technology and frontier new materials, and material composite principles and material design.

The laboratory has an active and innovative research team that mainly comprise young and middle-aged researchers. There are hundred permanent staff members, including one academician of the Chinese Academy of Sciences, two academicians of the Chinese Academy of Engineering, one academician of the Royal Academies for Science and the Arts of Belgium, two academicians of the European Academy of Sciences and Arts, one academician of the Australian Academy of Technology and Engineering, one academician of the World Academy of Ceramics, twelve national level researchers, one chief scientist of the National "973" program, five recipients of the national "Outstanding Youth Science Fund," and thirty recipients of the "national talent Support Plan". etc. This laboratory has been actively supporting outstanding scholars to visit and conduct collaborative research worldwide in world-class universities and research institutions. In recent years, the laboratory has sent several outstanding young scholars to world-class international universities for more than one year to conduct visits and collaborative research.

The laboratory emphasizes global academic exchange and collaboration. In the last five years, we have hired twenty-five international scholars as honorary and visit-

ing professors in the main research areas, with an aim to create cordial working conditions for world-renowned scientists to conduct collaborative research in the laboratory.

The laboratory has carried out substantial "Win-Win" collaborations with the University of Michigan; Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Japan); the Materials Research Center, University of Oxford (UK); Composites Research Center, the University of California (US); and the National Institute of Fuel Cells (Canada), among other internationally renowned research institutions. The Ministry of Science and Technology has established the "International Joint Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing," which is one of the first thirty-three international joint laboratories in China. Additionally, the State Administration of Foreign Experts Affairs and the Ministry of Education have jointly formed three discipline bases supported by the Program of Innovation and Talent Introduction, namely "New Material Composite Technology and Advanced Functional Materials," "Advanced Preparation Technology and Application Engineering of New Functional Thin Film Materials," and "Innovation and Talent Introduction Base of Life Composites." Relying on these important international collaboration platforms, the laboratory has undertaken several state key projects with international collaborations and achieved fruitful results in international collaboration and exchanges.

Currently, the laboratory has a floor area of 25,350 square meters, with several advanced materials synthesis and processing instruments, as well as state-of-the-art instruments specializing in materials structure analysis, characterization, and performance testing. The total estimated value of the instrumentation asset is approximately 430 million RMB.

Introduction to Interdisciplinary Materials

The new scientific journal *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) has been launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021. The first issue will be published in Jan, 2022 and the journal is free for publication in the first 3 years.

Interdisciplinary Materials is an open-access, peer-reviewed, and rapid-publication journal focusing on the interdisciplinary researches between materials science and other disciplines, such as physics, chemistry, mathematics, mechanics, biology, energy, environment, information, engineering, etc. The journal aims at reporting cutting-edge developments across science and technology around the world.

Interdisciplinary Materials is expected to take an interdisciplinary, frontier, and integrated approach to all areas of materials research while cultivating the exchange





of ideas between scientists involved in the different disciplines. Readership will include physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

Interdisciplinary Materials invites you to submit high-quality, innovative full-length research articles, rapid communications, reviews, perspectives, comments, and other editorial content of general interest to the field of interdisciplinary materials.

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 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Уханьский технологический университет (УТУ) – национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и «Double-First Class» для содействия развитию университетов и научных направлений мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Так как университет подчиняется напрямую Министерству образования, которое растит и развивает талантливые кадры в области строительства и строительных материалов, транспорта и автомобилестроения, УТУ стал важным центром по подготовке научных кадров и технологических инновационных разработок для этих трех крупнейших промышленных секторов.

Университет включает 3 кампуса: Мафангшан, Юдзитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров общей площадью зданий 1,95 млн м². В настоящее время в УТУ работают более 50 тыс. человек персонала и студентов, 24 академические школы, 4 Национальных технологических инновационных центра и 4 современные библиотеки с фондом в 3,61 млн изданий. С 2000 года УТУ удостоился 20 государственных национальных научных и технических премий, занимая первые позиции в рейтинге всех китайских университетов и колледжей. В 2019 году УТУ был внесен в рейтинги Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 тыс. высокопрофессиональных специалистов. В течение последних десяти лет процент впервые трудоустроенных выпускников остается свыше 95% и составляет около 55% от всех трудоустроенных выпускников в международном рейтинге «Top 500 компаний и новых отраслей».

На протяжении многих лет УТУ сформировал отличительную идеологию системы образования с высокими идеалами «построения отличного университета для завоевания всемирного признания и восхищения», следуя девизу «быть нравственно непоколебимым, разносторонним в учении, стремящимся к совершенству», а также принципу «сделать воспитание студентов нашей сущностью, а академическое развитие – приоритетом». Университет воплощает образовательную концепцию «внедрение отличного образования, воспитание первоклассных кадров и создание прекрасной жизни». Руководствуясь Хартией УТУ, утвержденной Министерством образования, УТУ вовлечен в модернизацию системы государственного регулирования с целью занять свое место среди университетов мирового уровня с отличительными признаками.

Здание корпуса научного направления «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) Уханьского технологического университета

Основанное в 1958 году в УТУ научное направление «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) приоритетно поддерживалось государственной про-

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

граммой «211 проектов для университетов» («State 211 Project for Higher Education Universities») в период с 1995 по 2015 годы, а с 2016 года поддержка стала осуществляться через план развития КНР «Университеты мирового уровня и научные направления мирового уровня» («World-Class University & World-Class Discipline»). Рейтинг этого направления составляет А+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№ 1 наравне с этим направлением в университетах Тинхуа и Бейхан) в 4-ом раунде оценки, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топ 1% в международной системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В развитие МИД вовлечены: 1 член Китайской академии наук, 3 члена Китайской инженерной академии, 3 члена Европейской академии, 1 член Бельгийской королевской академии, 1 член Международной академии керамики, 1 стипендиат Австралийской академии технологий и инженерии, 10 стипендиатов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Также в МИД работают 23 китайских высокопрофессиональных сотрудника, некоторые из которых являются стипендиатами Национального фонда National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (аналогичен премии NSF Career Awards), и 22 китайских молодых специалиста.

Для содействия развитию научного направления МИД были основаны 2 государственных ключевых лаборатории: Государственная ключевая лаборатория передовых технологий синтеза и обработки материалов и Государственная ключевая лаборатория силикатных материалов для архитектуры. Первая лаборатория получила оценку «превосходно» среди 21 государственной ключевой лаборатории по МИД

в 2018 году. Помимо этого, были построены 2 государственных международных лаборатории для совместных исследований и 4 базы внедрения зарубежных компетенций как инновационного составляющего научной области (известный как «111 Project»).

Международная Школа материаловедения и инженерии

Международная школа материаловедения и инженерного дела (МШМИД) была включена в список «Сети международных образовательных центров» при поддержке Государственной администрации КНР по делам иностранных экспертов и Министерства образования КНР в июне 2015 года как одна из 16 международных школ по всей стране.

Руководствуясь «Национальной стратегией развития, ориентированной на инновации» и большой потребностью в реформировании национальной системы высшего образования, МШМИД стремится создать ведущее в мире направление МИД путем привлечения исследовательского и преподавательского состава высокого уровня, создания инновационной пилотной зоны обучения и формирования инновационной системы подготовки талантов. Руководствуясь идеями «сотрудничества предприятий, международной кооперации и сотрудничества в области исследований», МШМИД организовала 21 группу наставников под руководством ученых или видных профессоров, а также 4 междисциплинарные группы по обучению инновациям и предпринимательству.

Стремясь стать ведущими мировыми разработчиками строительных материалов и новых материалов в 21 веке, МШМИД оценивает инновационные способности как одну из ключевых возможностей





и проводит реформирование инновационной системы подготовки кадров в рамках программы бакалавриата, магистратуры и докторанттуры, а также международной программы обучения. МШМИД предлагает студентам всеобъемлющую учебную программу, которая охватывает материаловедение, естественные науки, отраслевые энергетические науки, науки об окружающей среде, информатику и изучение передовых производственных технологий. Чтобы познакомить всех студентов с международным опытом, реализуются совместные программы обучения в сотрудничестве с ведущими мировыми университетами. Кроме того, при МШМИД создано несколько платформ для всестороннего развития студентов, таких как Форум выдающихся исследователей, Международный форум по видению будущего развития, Семинар оценки качества образования, Студенческое научное общество (СНО) материаловедения Уханьского технологического университета. СНО материаловедения пять лет подряд с 2018 по 2022 год удостаивается награды Chapter of Excellence Award.

Государственная стратегическая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов (Уханьский технологический университет)

Государственная ключевая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов была утверждена Государственной комиссией планирования развития в 1987 году. После государственной инспекции она была открыта для общественности в марте 1990 года. Лаборатория нахо-

дится в непосредственном ведении Министерства науки и технологий. В настоящее время профессор Гу Бинлинь, академик Китайской академии наук, является председателем академического Комитета лаборатории, а профессор Фу Чжэн И, академик Китайской инженерной академии, является директором лаборатории. Лаборатория расположена в Уханьском технологическом университете и является ключевой государственной лабораторией, специализирующейся в области новых материалов.

Факультет материаловедения и инженерного дела Уханьского технологического университета был классифицирован как первоклассное государственное ключевое научное направление, включенное в национальный проект «985», «Создание учебной программы мирового уровня», и получил оценку А+ в четвертом раунде национальной оценки научных направлений.

Стремясь к глобальным передовым исследованиям в области материаловедения и удовлетворяя основные национальные потребности, эта лаборатория представляет собой платформу мирового класса для технологии компаундинга и подготовки материалов, для разработки передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и отраслей промышленности, а также для оказания поддержки на национальном стратегическом уровне. Лаборатория сообщила об оригинальных и систематических результатах исследований с международным участием в области трансформационных технологий, передовых новых материалов и междисциплинарных областей, и поэтому она возглавляет разработку нескольких стратегических передовых новых материалов.

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

на международном уровне. Лаборатория способствует развитию первоклассных исследовательских талантов во всем мире посредством передовых научных исследований в области материаловедения и технологий. Кроме того, лаборатория создала культуру международных совместных инноваций и провела международные совместные исследования по принципу «win-win», тем самым укрепив международное влияние, привлекательность и сплоченность лаборатории. Лаборатория добилась исторического прорыва по оценке ключевых государственных лабораторий в области материаловедения.

Сосредоточившись на общем видении и целях, лаборатория фокусируется на создании и разработке многокомпонентных, разномасштабных и многослойных композитных материалов и теории проектирования материалов, изучение которых строится на основных исследовательских платформах, включающих технологию градиентных композитных материалов, технологию изготовления композитных материалов «в момент образования», нанокомпозитную технологию и интегрированные инновации.

В настоящее время проводятся исследования пяти ключевых материалов, в том числе передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и опорных отраслей, материалов для эффективного преобразования и хранения энергии для новых энергетических технологий, нанокомпозитных биоматериалов для естественных наук, информационных функциональных материалов для информационных технологий и передовых новых материалов для трансформационных технологий. Таким образом, лаборатория установила следующие пять отличительных направлений исследований: градиентная композитная технология и новые материалы, технология изготовления композитных материалов «в момент образования» и новые материалы, нанокомпозитная технология и новые материалы, преобразующая технология и передовые новые материалы, а также принципы композитных материалов и дизайн материалов.

В лаборатории работает активная и инновационная исследовательская группа, состоящая в основном из молодых исследователей и исследователей среднего возраста. 100 постоянных сотрудников, в том числе 1 академик Китайской академии наук, 2 академика Китайской инженерной академии, 1 академик Королевской академии наук и искусств Бельгии, 2 академика Европейской академии наук и искусств, 1 академик Австралийской инженерно-технологической академии, 1 академик Всемирной академии керамики, 12 исследователей национального уровня, 1 главный научный сотрудник Национальной программы «973», 5 стипендиатов национального фонда «Outstanding Youth Science Fund» и 30 стипендиатов

«Национального плана поддержки талантов» и т.д. Лаборатория активно поддерживает выдающихся ученых, которые приезжают и проводят совместные исследования по всему миру в университетах и исследовательских институтах мирового уровня. В последние годы лаборатория направила несколько выдающихся молодых ученых в международные университеты мирового уровня более чем на один год для проведения совместных исследований.

Лаборатория делает упор на глобальный академический обмен и сотрудничество. За последние пять лет мы приняли на работу 25 зарубежных ученых в качестве почетных и приглашенных профессоров в основных областях исследований с целью создания благоприятных условий работы для всемирно известных ученых и проведения совместных исследований в лаборатории.

Лаборатория наладила взаимовыгодное сотрудничество с Мичиганским университетом; Японским агентством аэрокосмических исследований (JAXA); Институтом материаловедения Университета Тохоку (Япония); Центром исследования материалов Оксфордского университета (Великобритания); Центром исследования композитов Калифорнийского университета (США) и Национальным институтом топливных элементов (Канада), а также с другими всемирно известными научно-исследовательскими учреждениями. Министерство науки и технологий создало «Международную совместную лабораторию передовых технологий синтеза и обработки материалов», которая является одной из первых 33 международных совместных лабораторий в Китае. Кроме того, Государственная администрация КНР по делам иностранных экспертов и Министерство образования совместно сформировали три научные базы, поддерживаемые Программой инноваций и развития талантов, а именно «Новые композитные материалы и передовые функциональные материалы», «Передовые технологии подготовки и прикладного проек-





тирования новых функциональных тонкопленочных материалов» и «Иновации и таланты для увеличения срока службы композитов». Опираясь на эти важные платформы международного сотрудничества, лаборатория осуществила несколько ключевых государственных проектов с международным сотрудничеством и добилась плодотворных результатов.

В настоящее время площадь лаборатории составляет 25 тыс. 350 м², с оснащением современным оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также самыми современными приборами для анализа структуры материалов, характеристики и тестирования производительности. Общая оценочная стоимость оснащения лаборатории составляет приблизительно 430 млн юаней.

Знакомство с журналом *Interdisciplinary Materials*

Новый научный журнал *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) был запущен Уханьским технологическим университетом совместно с John Wiley & Sons, Inc в декабре 2021 года. Первый выпуск журнала вышел в свет в январе 2022 года, публикация в журнале бесплатная в течение первых трех лет его существования.

Interdisciplinary Materials – это рецензируемый журнал открытого доступа с быстрой публикацией статей, фокусирующийся на междисциплинарных исследованиях между материаловедением и другими дисциплинами, такими как физика, химия, математика, механика, биология, энергетика, окружающая среда, информация, инженерия и т.д. Журнал стремится представлять информацию о передовых разработках в области науки и техники по всему миру.

Ожидается, что *Interdisciplinary Materials* будет использовать междисциплинарный, особый передовой и комплексный подход ко всем областям материаловедения, одновременно способствуя обмену идеями между учеными, занимающимися различными направлениями исследований. Аудитория журнала будет включать ученых-физиков, химиков, математиков, механиков, биологов, специалистов в области энергетики, окружающей среды, материаловедения, инженеров-теоретиков и практиков, а также политических деятелей.

Журнал *Interdisciplinary Materials* приглашает вас представить высококачественные, инновационные полноформатные исследовательские статьи, обзоры, точки зрения, комментарии и другой редакционный контент, представляющий общий интерес в области междисциплинарных исследований.

Контактная информация

Уханьский технологический университет

430070, Китай, провинция Хубэй, г. Ухань,
район Хунгшан, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn

Контактные лица: Джо Сянг, Джоу Лихуа

R

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-342-348>

CC BY 4.0

Production method of nanostructured wood-polymer composition with microwave application

Evgeny V. Boev , Liliya Z. Kasyanova , Aigul A. Islamutdinova , Elmira K. Aminova* 

Branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Sterlitamak, Russia

* Corresponding author: e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. Currently, wood-polymer compositions (WPC) are widely used in the national economy and construction. The composition of WPC varies widely depending on the further purpose. Improving the binding quality in the wood-polymer system is one of the promising areas for enhancing operational characteristics. Organic and inorganic substrates nanostructured with individual substances, including metal particles, are used as binding components. In the petrochemical industry, most high-capacity productions use catalysts based on active carriers like heavy metals when developing targeted products for various purposes. After several stages of regeneration, recovering these heavy metals becomes impossible. Consequently, spent catalysts accumulate in sedimentation tanks and sludge collectors, lacking an efficient method for disposal and secondary use. One of the components included in the composition of spent catalysts is chromium (+6), which belongs to carcinogenic metals. Numerous disposal methods are currently inadequate for neutralizing this metal on an industrial scale, which is of interest for research. **Methods and materials.** The study is aimed at converting carcinogenic chromium (+6) into non-carcinogenic chromium (+3) by ultrahigh frequency exposure (microwave), which will open up opportunities for its use as a chromium-containing nanocomplex binding a tree-polymer. **Results and discussions.** The ultrahigh-frequency effect on the mixture of wood-polymer composition and spent chromium (+6) causes an increase in the penetration depth of high-frequency waves, characterized by a uniform distribution of energy over the entire area of the composite, which is explained by the reduction of chromium (VI) oxide into chromium (III) oxide, and there is also a change in the color of the nanostructured wood-polymer composition (WP – compositions) from yellow to malachite. **Conclusion.** This study, which consists in the application of microwave exposure to the wood-nanoparticle-polymer system, confirms the receipt of a durable construction product and its use in the construction of roofs, facade boards, sidewalks, piers, port facilities, etc.

KEYWORDS: wood-polymer materials, spent alumochrome catalyst, chromium cations, nanocomplex, compounding, microwave radiation, polypropylene.

FOR CITATION: Boev E.V., Kasyanova L.Z., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Production method of nanostructured wood-polymer composition with microwave application. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(4): 342–348. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-342-348>. – EDN: LWTISZ.

INTRODUCTION

Currently, the consumption of wood materials is growing annually with an increase in consumption in various areas of construction. Among the most popular tree species, pine, spruce, cedar and larch should be singled out. Their popularity in the Russian Federation can be attributed to their widespread availability and affordability. Products made from these wood varieties boast exceptional strength, durability, and resistance to decay. Statistics show that the woodworking industry generates a large amount of waste (sawdust) that is not fully used.

The accumulation of large volumes of sawdust, most often stored on the soil surface, has a serious negative

impact on it and significantly acidifies the soil cover, as well as impoverishes it in nitrogen. In this regard, part of the research is aimed at studying the possibility of qualified use.

The production of thermally stable plastic wood-polymer materials is currently a priority and constantly developing direction in the construction industry. Waste from the technology of sawmilling and woodworking production is multi-tonnage and harms the soil by oxidizing it. To date, the use of sawdust in the production of wood-polymer materials is generally recognized and environmentally friendly. Various types of polymers are used as a binding component of wood-polymer materials. Part of the polymers are by-products, the second is waste

or substandard product. Materials that do not cause negative effects on humans and are resistant to environmental influences (light, air, temperature changes, humidity, etc.) are in great demand. Despite this, most building materials do not satisfy consumers in terms of technological indicators, having low-quality components and fillers [1–4]. The method of introducing nanocomponents into the structure of polymer-plant materials is diverse. The technology of introducing nanocomponents into the composition of building materials allows you to adjust the performance characteristics of the product according to customer requirements [5–9].

One of the most common methods is compounding, since it allows the nanoaddition to be evenly distributed in the main polymer-wood material with subsequent heat treatment [5–11]. The great demand for this type of nanostructured plant material is associated with an increase in demand due to the increase in construction sites in the newly annexed territories of the Russian Federation. Thus, the growing demand for wood-polymer compositions requires the search for more effective binding materials to meet customer orders.

One of the interesting approaches to obtaining nanostructured wood-polymer materials is to obtain them using spent or secondary materials of petrochemical industries. As practice shows, it has been proved by research that metals forming complexes are capable of forming nanostructures that ensure the strength and durability of the building material.

In this regard, we have studied chromium-containing catalyst waste, which accumulates annually in large volumes and has not yet found proper use.

The main source of chromium-containing waste is large-tonnage production associations and other petrochemical industries. Alumochrome catalysts are microspherical and are used in processes such as dehydrogenation of light hydrocarbons, in particular, isobutane and isopentane. The process is carried out in a fluidized bed. Despite the fact that the technology that uses such catalysts containing hexavalent chromium, which is a carcinogen, is justified from an economic point of view, since the components included in this catalyst are cheap and affordable, the use of these catalysts is economically justified, and the disposal of solid waste from production using alumochrome catalysts is an urgent task.

Petrochemical enterprises spend billions of rubles annually on the disposal of spent catalysts. Despite this, the number of accidents is growing. However, enterprises take into account only the possibility of regeneration of spent catalysts and their reuse in catalytic processes. Although these wastes can be considered from the point of view of valuable recyclables, for many industries, including in construction, about 95% of industrial wastes used alumochrome catalysts are not qualified due to their high toxicity. More than 80% of accidents occur due to a high

degree of deterioration and long-term use of storage facilities. Many researchers have been developing ways to recycle these wastes. The previously proposed methods of waste disposal of alumochrome catalysts have a number of disadvantages: incomplete extraction of solid waste of valuable metals, separation of components using aggressive media of acids and alkalis, methods involving high costs for processing, significantly exceeding the cost of raw materials, which is not economically justified.

The paper proposes the processing of carcinogenic chromium-containing waste under the influence of a microwave field into non-toxic chromium (+3) and its secondary use as a nanostructured complex in the production of building materials. The proposed method can be implemented in production using the technologies of heterogeneous catalysts widely used in petrochemistry. The use of microwave radiation will lower the calcination temperature. Lowering the temperature will significantly reduce energy consumption by reducing the calcination time and conducting reactions in milder conditions. In production, during the dehydrogenation of isoparaffins, in particular, isopentane, an alumochrome catalyst of the IM-2201 brand is used, the active center of this catalyst is hexavalent chromium. By subjecting the spent alumochrome catalyst of the IM-2201 brand to reduction in the microwave field, it is possible to neutralize highly toxic chromium (VI) oxide into less toxic chromium (III) oxide. This transition will significantly increase the speed of the recovery process of hexavalent chromium oxide.

Ultrahigh-frequency exposure, firstly, ensures uniform distribution of heating and drying of almost any material at a high speed [12]. Secondly, it effectively warms and dries composite materials without radiating harmful effects on the external environment with a wide frequency coverage. Absorption of residual moisture from the studied objects is usually used in the range of more than 300 MHz [13, 14].

In [15, 16], the authors applied microwave exposure during the preparation of heterogeneous catalysts, which allowed increasing the rate of catalyst production, uniform distribution of active centers and uniform heating of the bulk phase of contact. The subject of the study is attractive because these alumochrome catalysts are widely used in the production of popular monomers of the composition C3–C5, intermediates of high-molecular compounds [17].

The use of microwave exposure to various materials was actively studied back in 2000–2010 and still arouses the interest of scientists, in connection with which the possibility of microwave processing of a wood-polymer composition, which includes a spent catalyst containing chromium and aluminum ions, the main component of which is carcinogenic chromium (+6) as a complex, has been investigated nano-binding. Under microwave exposure, chromium is simultaneously restored and a three-

component wood-metal nanoparticle-polymer complex is formed.

A modern and effective method of recycling waste from the woodworking industry is the creation of wood-metal compositions. The presence of metal fillers in the composition of the wood-polymer composition makes it possible to obtain materials with high vibration-damping properties, in addition, they provide high thermal conductivity of the composition, such characteristics are important for building structural materials.

The analysis of scientific literature has shown that an increase in the wear resistance of parts and structures made of wood-metal compositions is probably achieved by improving the volumetric characteristics associated with the structure and physico-chemical properties of individual structural components of the wood matrix and metal nanostructure. The presence of metal fillers makes it possible to obtain more durable materials.

The use of metal elements introduced into the volume of wood-polymer compositions leads to a change in the structure of the surface layer, improves the mutual microgeometry of the contacting surfaces. This composition increases the coefficient of friction and effectively removes heat from the metal surface over the entire area of the composition. This thermal effect contributes to the formation of high adhesion in the wood-metal-polymer complex. With the further use of such materials in construction, it is possible to obtain products with the geometric shape required by consumers, such as sheets, beams, slabs, floors, etc.

Depending on the fraction and composition of sawdust and polymer materials, when solid waste of an alumochrome catalyst is included in their composition, it is also possible to regulate such basic physical properties for the consumer as plasticity, flexibility, heat resistance, moisture capacity and color fastness.

METHODS AND MATERIALS

The paper proposes a study of sawdust obtained by longitudinal and transverse cutting of sawmaterials, which include crushed wood in an amount of 5–10% of the total weight. The fractional composition of sawdust (diameter) ranges from 5.5 to 0.16 mm (the fraction was sorted by a sieve with a diameter of no more than 5.5 mm). Sawdust having a diameter of more than 6 mm, when compounded with polymer and catalyst waste during microwave processing, showed an uneven surface of the material, a decrease in the quality of adhesion, and heterogeneity of the nanocomposition. Thus, it was decided to continue the study using smaller fractions of wood processing industry waste, not exceeding 6 mm.

Polyethylene, polypropylene, and polystyrene films of substandard composition were studied as a polymer material. Thus, the problem of an additional method of

recycling polymer industry waste was solved in the work. Of the studied polymer waste, polypropylene proved to be the most preferable for compounding due to its strength and resistance to environmental factors. The disadvantage of polystyrene composite is the presence of an odor that is not acceptable when used in construction, especially in enclosed spaces.

For the processing of waste from the woodworking industry, it is necessary to take into account their physico-chemical parameters when exposed to high-frequency radiation. An important indicator determining the depth of penetration is the degree of absorption of electromagnetic radiation by a wood-polymer composition [18, 19]. The calculation of the height of the layer of a wood-polymer composition is determined by the depth of full penetration of microwave radiation [20]. The effect of an electromagnetic field on an alumochrome catalyst contributes to the conversion of a hexavalent chromium (Cr^{+6}) nanoparticle into trivalent chromium (Cr^{+3}). The geometric dimensions of the wood-polymer composition are significantly larger than the penetration depth of the electromagnetic field, which leads to uneven absorption of electromagnetic energy and heterogeneity of heating of the WP-composition.

The impregnation method for the synthesis of catalysts based on aluminum-chromium includes the following sequential operations. The preparatory stage consists of the preparation of an impregnation solution, impregnation of the contact base of the catalyst, its drying with subsequent activation. The process of preparation of the catalyst is associated with its physical and chemical changes, therefore, the effect of microwaves and the depth of their penetration during the compounding of wood-polymer waste with aluminum-chromium catalyst waste is different at each stage.

The calculation of the distance of penetration of microwave radiation into the studied nanocomposition is shown in Fig. 1. Research conditions: RF = 2450 MHz, G = 366.24 watts.

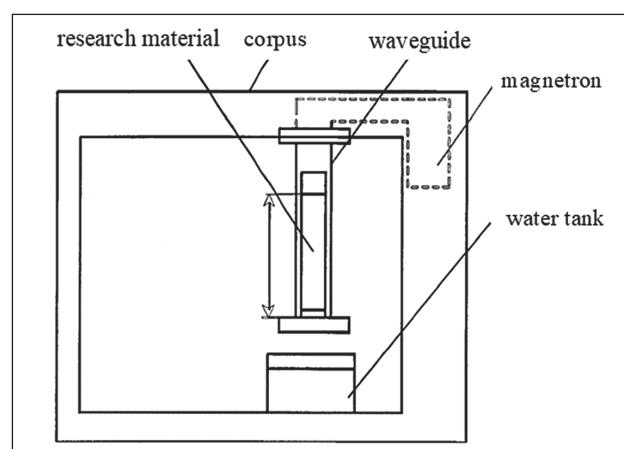


Fig. 1. Installation of radiation depth detection

Table 1
The penetration depth of microwave radiation

Name of samples of wood-polymer composites	Bulk density, g/cm ³	Penetration depth, cm	Specific power, kW/kg
Sample WP-composition 1 (without chromium, wet)	1.17	10	3.571
Sample WP-composition 2 (chromium – 5%)	1.21	17	4.123
Sample WP-composition 3 (chrome – 10%)	1.25	15	2.575

RESULTS

The results of the study on calculating the penetration depth of electromagnetic exposure to a WP-composition containing chromium nanoparticles are shown in Table 1.

According to the table, the penetration depth of electromagnetic radiation was 10 cm without compounding with waste of alumochrome catalysts, and in the composition with chromium – 5% and 10%, 17 cm and 15 cm, respectively.

The installation of high-frequency electromagnetic exposure is shown in Fig. 2. Samples of the wood-polymer composition were exposed in the resonator of an electromagnetic radiation generator. Experimental conditions: G = 900 W, CHI = 2450 MHz (wavelength 12.2 cm). The uniformity of the heating distribution of the transverse layer of the test sample was carried out by control

points in the experimental unit of the electromagnetic furnace with a mercury thermometer. The rate of temperature change in the studied samples was monitored using a Testo 882 thermal imager every 10 minutes. The duration of the experiment is 30 minutes, at the end of the experiment, the samples were subjected to weight analysis.

At the end of the microwave exposure, the penetration depth of samples 2 and 3 was 17 and 15 cm. The penetration depth increased significantly, which is explained by the significant content of crystallization water in the wood-polymer material without chromium. As moisture is removed during heat treatment from WP-compositions, the depth of penetration of radiation increases to 17 and 15 cm. A WP-composition with a chromium content of 5% has a greater depth of penetration of microwave radiation, an increase in the concentration of waste reduces the depth of penetration of the microwave field.

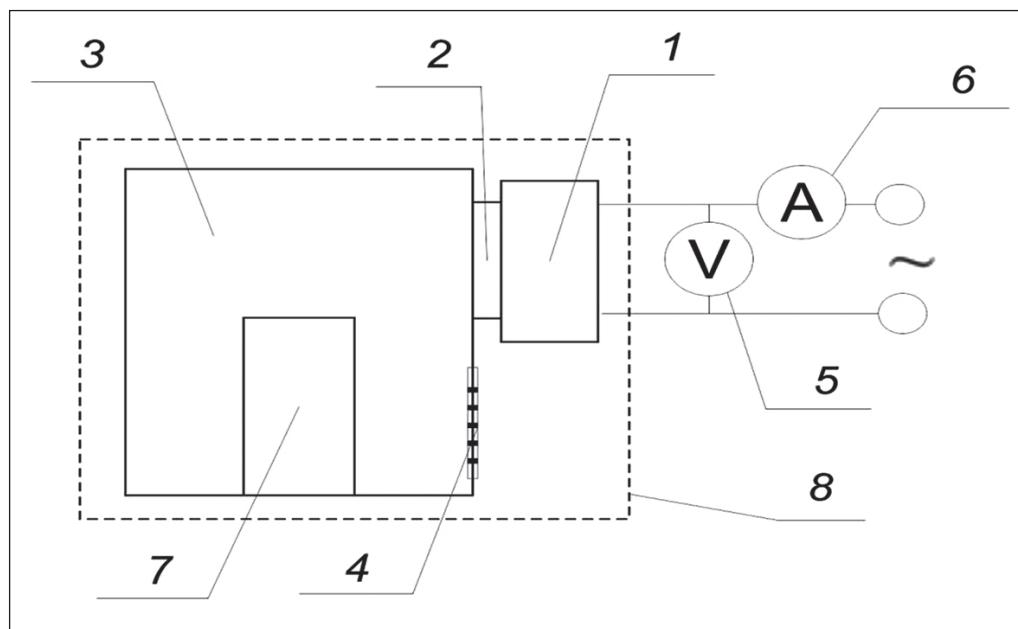


Fig. 2. Diagram of a laboratory microwave installation: 1 – electromagnetic generator;
2 – waveguide; 3 – experimental unit; 4 – ventilation holes; 5 – voltmeter; 6 – ammeter;
7 – WP-composition samples; 8 – electromagnetic radiator housing

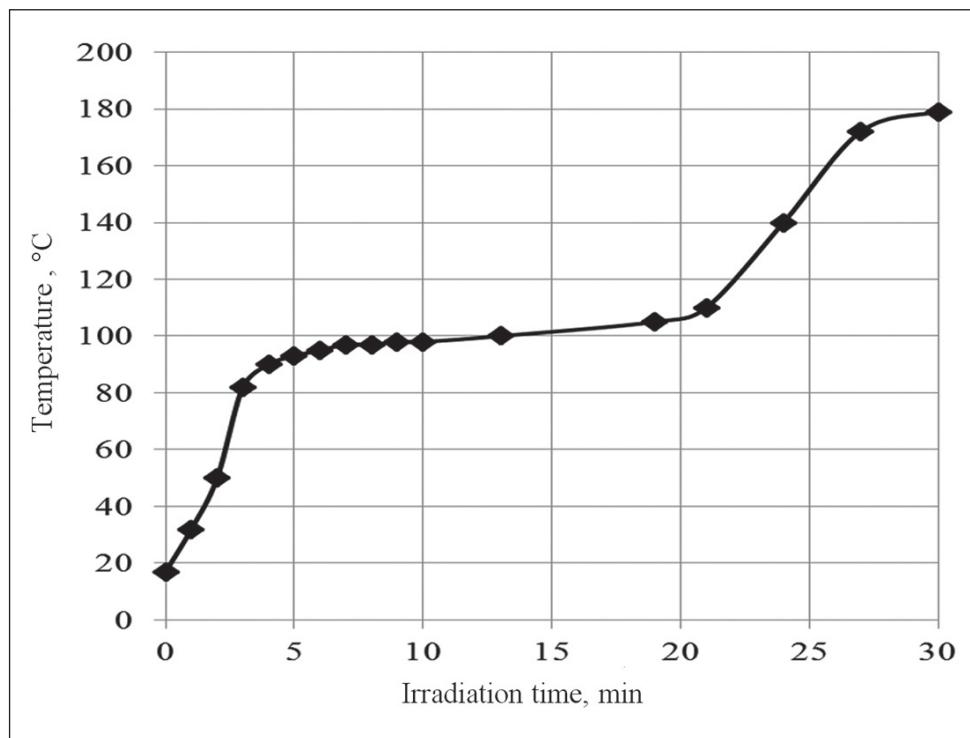


Fig. 3. The curve of the heating rate of the WP composition

This is due to a change in the nanostructure of the WP-composition in terms of such indicators as density and strength. It should also be noted that the microwave exposure caused a change in the chemical composition of the WP-composition: Cr⁺⁶ recovered to Cr⁺³ ($\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$).

The heating rate depending on the temperature in the range from 20 to 200°C in time is shown in Fig. 3. The heating rate curve demonstrates in the first five minutes of the experiment a sharp removal of moisture in the upper layers of the WPC sample. Then, over the next 15 minutes, there was a slow evaporation of water associated with the transformation of the nanostructure and the transition of chromium (VI) to chromium (III). Further, a sharp rise in the velocity curve indicates the transition of the WP-composition into a homogeneous structure.

DISCUSSION

The conducted studies using microwave radiation on a compound of WP-composition and spent chromium (+6) allow solving the environmental problem of catalytic processes where carcinogenic chromium compounds are formed to obtain strong and durable nanomaterials in demand in construction. The depth of penetration of high-frequency waves is determined, which contributes to a decrease in the valence of chromium, and a change in the color of the nanostructured wood-polymer composition (WP-composition) from yellow to malachite is also observed.

The resulting nanostructured wood-polymer composite was tested for the technological indicators presented in Table 2.

Table 2
Technological indicators

The name of the indicator	WP-composition (chrome 5%)	WP-composition (chrome 10%)
Density	0.911	0.978
Tensile strength	20.136–30.338	30.178–39.15
Compressive strength	27	35
Flexural strength	18–33	37.5
Swelling	0.01	0.01

The proposed WP-composition is not inferior in its technological characteristics and improves bending strength, surpassing the performance of a pure polymer. In terms of strength, it surpasses the indicators of pure wood.

The second advantage is the low water absorption rate, which contributes to durability and resistance to microbiological decomposition.

Water absorption is noticeable in the outer layers of the WP-composition, it decreases evenly into the depth of the material.

Thus, microwave exposure is an effective way to obtain a WP-composition. It is worth paying attention only to the size of the treated area of the WP-composition when used in industrial conditions or it is necessary to design special microwave exposure devices [22].

CONCLUSION

With microwave exposure to the charge, the composition of softwood sawdust – chromium (III)-polypropylene is preferable to use a fraction of sawdust in the range of 2.5–1 mm. The resulting product after microwave treatment is a homogeneous, almost smooth plastic mass. This nanocomposite material was extruded through a die (extrusion method) to obtain a construction profile. The nanostructured compositions obtained by us based on waste from the woodworking industry will allow us to solve two technological problems: firstly, to reuse waste from woodworking, and secondly, to dispose of carcinogenic chromium (+6) to obtain safe, high-performance nanomaterials that can be used in the construction of roofs, facade boards, sidewalks, piers, port facilities, etc.

REFERENCES

1. Klesov A.A. *Wood-polymer composites*. Saint Petersburg: Scientific foundations and Technologies; 2010.
2. Tyukina Yu.P., Makarova N.S. *Technology of sawmill and woodworking production* [Text] / Yu.P. Tyukina, N.S. Makarova. M.: Higher School; 1988.
3. Kokta B.V. Composites of Polyvinyl Chloride-Wood Fibers. *Vinyl Tech.* 1990;12(3):146–53.
4. Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B. Surface Characteristics of Chemically Modified Fibers Determined by Inverse Gas Chromatography. *Wood Fiber Sci.* 1999;31:116–27.
5. Korshun O.A., Romanov N.M., Nanazashvili I.H. Environmentally friendly wood-filled plastics. *Build Mater.* 1997;5:8–11.
6. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Development of technology for obtaining anticorrosive nanostructured polyalkenylamide-succinimide coatings in construction. *Nanotechnol Constr.* 2023;15(1):6–13.
7. Ilin V.M., Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar. *Nanotechnol Constr.* 2022;14(5):398–404.
8. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Method of obtaining calcium silicate for construction. *Nanotechnol Constr.* 2021;13(6):350–57.
9. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Obtaining the retainer for waterproofing road bitumens. *Nanotechnol Constr.* 2021;13(5):319–27.
10. Karimov O.H., Daminev R.R., Kasyanova L.Z., Karimov E.H. The use of microwave radiation in the preparation of metal oxide catalysts. *Fundam Res.* 2013;4-4:801–805.
11. Karimov O.H., Daminev R.R., Kasyanova L.Z., Karimov E.H. Modification of an alumina carrier for a catalyst for dehydrogenation of light hydrocarbons under the action of a microwave field. *Bashkir Chem J.* 2012;19(4):7–9.
12. Musin I.N., Fayzullin I.Z., Wolfson S.I. The effect of additives on the properties of wood-polymer composites. *Bull Kazan Technol Univ.* 2012;15(24):97–99.
13. Rogov I. A., Nekrutman S. V. *Ultra-high-frequency heating of food products*. Moscow: Food Industry; 1986.
14. Bikbulatov I.H., Daminev R.R., Shulaev N.S., Shulaeva E.A. The use of electromagnetic radiation of the ultrahigh frequency range for drying mineral salts. *Izv Vuz Chem Chem Technol.* 1999;42(2):135–138.
15. Khaidurova A.A., Fedchishin V.V., Konovalov N.P. Microwave drying of brown coals and improvement of their technological characteristics. *Izv High Educ Inst Energy Probl.* 2010;1-2:31–35.
16. Bykovsky N.A., Puchkova L.N., Fanakova N.N. Study of the toxicity of distiller liquid of ammonia-soda production by various test objects. *Ecol Ind Russia.* 2015;19(10):48–51.
17. Bolshina E.P. *Ecology of metallurgical production*. Novotroitsk: NF NUST MISIS; 2012.
18. RU Patent 2176288, IPC C23F1/46. Method for disposal and neutralization of waste from titanium production etching / A.N. Trubin, G.I. Gril. No. 2000105528/02; filed on 06.03.2000, published on 27.11.2001.

19. RU Patent 2546646 C1. Catalyst, method of its preparation and the process of dehydrogenation of paraffin hydrocarbons C4-C5 olefin using a catalyst" / L.Z. Kasyanova, A.N. Ibragimov, I.D. Gumerov, D.A. Zhavoronkov No. 2014110169/04; application 17.03.2014, publ. 10.04.2015.
20. Patent 4943419 USA, IPC C01G23/00. Process for recovery in galkali metal titanium fluoride salts from titanium pickleacid baths / JosephA.Megy (USA). No.US07/331.583; application 30.03.1989, publ. 24.07.1990.
21. Karimov E.H., Flid V.R., Movsumzade E.M., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A. Application of lignosulfonates to reduce waste of spent ion exchange catalysts in petrochemical production. *Ecol Ind Russia*. 2022;26(1):4-8.
22. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Chemistry of wood and synthetic polymers*. Saint Petersburg: SPbLTA; 1999.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Evgeny V. Boev – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Associate Professor, Department of General Chemical Technology, Deputy Director for studies and pedagogical work, branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, 9196011116@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-6142>

Liliya Z. Kasyanova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor, Department of General Chemical Technology, branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, kasyanova-liliya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1831-2793>

Aigul A. Islamutdinova – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Associate Professor, Department of General Chemical Technology, branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, aygul_ru@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3104-2097>

Elmira K. Aminova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor, Department of General Chemical Technology, branch of the Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia, k.elmira.k@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3105-3477>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 30.06.2023; approved after reviewing 24.07.2023; accepted for publication 28.07.2023.

Научная статья

УДК 674.8

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-342-348>

CC BY 4.0

Способ производства наноструктурированной древесно-полимерной композиции с СВЧ-применением

Евгений Владимирович Боев , Лилия Зайнулловна Касьянова , Айгуль Акрамовна Исламутдинова* , Эльмира Курбангалиевна Аминова 

Институт химических технологий и инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Стерлитамак, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: aygul_ru@mail.ru

РЕЗЮМЕ: **Введение.** Древесно-полимерные композиции (ДПК) в настоящее время нашли широкое применение в народном хозяйстве и строительстве. Состав ДПК широко варьируется в зависимости от дальнейшего назначения. Одним из перспективных направлений улучшения эксплуатационных характеристик является повышение качества связывания системы дерево – полимер. В качестве связующих компонентов применяют органические и неорганические субстраты, наноструктурированные индивидуальными веществами, в том числе и частицами металлов. Большинство многотоннажных производств нефтехимической промышленности при выработке целевой продукции различного назначения используют катализаторы, в основу которых входят активные носители – тяжелые металлы, дальнейшее восстановление которых после многочисленных стадий регенерации является невозможным. Отработанные катализаторы накапливаются в отстойниках, шламонакопителях, не находя квалифицированного метода утилизации и вторичного применения. Одним из компонентов, входящих в состав отработанных катализаторов, является хром (+6), относящийся к канцерогенным металлам. Многочисленные способы утилизации не дают возможности обезвреживать данный металл в промышленных масштабах, что представляет интерес для исследования. **Методы и материалы.** Исследование направлено на перевод канцерогенного хрома (+6) в неканцерогенный хром (+3) методом сверхвысокочастотного воздействия (СВЧ), что позволит открыть возможности для применения его в качестве хромсодержащего нанокомплекса, связывающего дерево-полимер. **Результаты и обсуждения.** Сверхвысокочастотное воздействие на смесь древесно-полимерной композиции и отработанный хром(+6) вызывает повышение глубины проникновения волн высокой частоты, характеризующееся равномерным распределением энергии по всей площади композита, что объясняется восстановлением оксида хрома (VI) в оксид хрома (III), а также наблюдается изменение цвета наноструктурированной древесно-полимерной композиции (ДП – композиции) с желтого цвета на малахитовый. **Заключение.** Данное исследование, заключающееся в применении СВЧ-воздействия на систему дерево-наночастица-полимер, подтверждает получение прочного строительного продукта и применение его в строительстве кровли, фасадной доски, тротуаров, пирсов, портовых сооружений и т.д.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: древесно-полимерные материалы, отработанный алюмохромовый катализатор, катионы хрома, нанокомплекс, компаундирование, СВЧ-излучение, полипропилен.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Боев Е.В., Касьянова Л.З., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Способ производства наноструктурированной древесно-полимерной композиции с СВЧ-применением // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 342–348. – EDN: LWTISZ.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-342-348>. – EDN: LWTISZ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время потребление материалов из дерева ежегодно растет с увеличением потребления в различных областях строительства. Среди наиболее востребованных пород деревьев следует выделить сосну, ель, кедр и лиственницу. Использование данных пород связано с их низкой стоимостью и наибольшей

распространенностью на территории Российской Федерации. Продукция, полученная на основе переработки данных видов дерева, обладает высокой прочностью, стойкостью к гниению. Как показывает статистика, деревообрабатывающая промышленность образует большое количество отходов (древесных опилок), не находящих полноценного применения.

© Боев Е.В., Касьянова Л.З., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К., 2023

Скопление больших объемов опилок, чаще всего складирующихся на поверхности почвы, оказывает серьезное негативное воздействие на нее и существенно закисляет почвенный покров, а также обедняет ее по азоту. В связи с этим часть исследований направлена на изучение возможности квалифицированного применения.

Получение термостабильных пластических древесно-полимерных материалов в настоящее время является приоритетным и постоянно развивающимся направлением в области строительной индустрии. Отходы технологии лесопильно-деревообрабатывающего производства являются многотоннажными и наносят вред почве, окисляя ее. На сегодняшний день общепризнанным и экологичным является использование древесных опилок при производстве древесно-полимерных материалов. Связующим компонентом древесно-полимерных материалов используют различные виды полимеров. Часть полимеров представляет собой побочные продукты, вторая — отходы или некондиционный продукт. Большой спрос имеют материалы, не вызывающие негативного воздействия на человека и стойкие к воздействию окружающей среды (свет, воздух, перепады температур, влажность и др.). Несмотря на это, большинство строительных материалов не удовлетворяет потребителей по технологическим показателям, имея в составе некачественные компоненты и наполнители [1–4]. Способ введения нанокомпонентов в структуру полимерно-растительных материалов разнообразен. Технология введения нанокомпонентов в состав строительных материалов позволяет регулировать эксплуатационные характеристики продукта согласно требованиям заказчика [5–9].

Одним из наиболее распространенных методов является компаундингование, так как он позволяет равномерно распределить нанодобавку в основном полимерно-древесном материале с последующей термической обработкой [5–11]. Большой спрос на данный вид наноструктурированного растительного материала связан с увеличением потребности в связи с увеличением строительных площадок на вновь присоединенных территориях Российской Федерации. Таким образом, растущий спрос на древесно-полимерные композиции требует поиска более эффективных связующих материалов для удовлетворения заказов потребителей.

Одним из интересных подходов по получению наноструктурированных древесно-полимерных материалов является получение их с применением отработанных или вторичных материалов нефтехимических производств. Как показывает практика, исследовательским путем доказано, что металлы, образующие комплексы, способны образовывать

наноструктуры, обеспечивающие прочность и долговечность строительного материала.

В связи с этим в работе нами были изучены хромсодержащие катализаторные отходы, которые ежегодно накапливаются в больших объемах и до сих пор не нашли надлежащего применения.

Основным источником хромсодержащих отходов являются крупнотоннажные производственные объединения и другие нефтехимические производства. Алюмохромовые катализаторы являются микросферическими и используются в таких процессах, как дегидрирование легких углеводородов, в частности, изобутана и изопентана. Процесс проводят в псевдоожженном слое. Несмотря на то, что технология, в которой используются такие катализаторы, содержащие шестивалентный хром, являющийся канцерогеном, оправдывается с экономической точки зрения, так как компоненты, входящие в данный катализатор, являются дешевыми и доступными, использование этих катализаторов экономически оправдано, а утилизация твердых отходов производства с использованием алюмохромовых катализаторов является актуальной задачей.

Нефтехимические предприятия затрачивают ежегодно миллиарды рублей на захоронение отработанных катализаторов. Несмотря на это, количество аварийных случаев растет. Однако предприятия учитывают только возможность регенерации отработанных катализаторов и повторного их использования в каталитических процессах. Хотя данные отходы можно рассмотреть с точки зрения ценного вторсырья, для многих производств, в том числе в строительстве, около 95% отходов производств, используемых алюмохромовые катализаторы, квалифицированно не применяется в связи с их высокой токсичностью. Более 80% аварийных случаев возникает из-за высокой степени изношенности и длительного использования хранилищ. Многие исследователи занимались разработкой способов переработки данных отходов. Предлагаемые ранее способы утилизации отходов алюмохромовых катализаторов имеют ряд недостатков: неполное извлечение твердых отходов ценных металлов, выделение компонентов с помощью агрессивных сред кислот и щелочей, способы, предполагающие на переработку большие затраты, значительно превышающие стоимость исходных материалов, что экономически не оправдано.

В работе предлагается переработка канцерогенного хромсодержащего отхода под воздействием СВЧ- поля в нетоксичный хром (+3) и его вторичное использование в качестве наноструктурированного комплекса в производстве строительных материалов. Предлагаемый способ может быть внедрен в производство, использующее технологии гетерогенных катализаторов, широко применяемых в нефтехимии.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Применение микроволнового излучения позволит понизить температуру прокаливания. Снижение температуры позволит существенно снизить энергозатраты за счет уменьшения времени прокаливания и проведения реакций в более мягких условиях. На производстве при дегидрировании изопарафинов, в частности, изопентана, используют алюмохромовый катализатор марки ИМ-2201, активным центром данного катализатора является шестивалентный хром. Подвергнув отработанный алюмохромовый катализатор марки ИМ-2201 восстановлению в СВЧ-поле, удается обезвредить высокотоксичный оксид хрома (VI) в менее токсичный оксид хрома (III). Данный переход позволит значительно увеличить скорость процесса восстановления шестивалентного оксида хрома.

Сверхвысокочастотное воздействие, во-первых, обеспечивает равномерное распределение нагрева и осушки практически любого материала с высокой скоростью [12]. Во-вторых, эффективно прогревает и осушает композиционные материалы, не излучая вредное воздействие на внешнюю среду с широким частотным охватом. Впитывание остаточной влаги из исследуемых объектов обычно применяют в диапазоне более 300 МГц [13, 14].

В работах [15, 16] авторы применили СВЧ-воздействие в процессе приготовления гетерогенных катализаторов, что позволило увеличить скорость получения катализатора, равномерное распределение активных центров и равномерный прогрев объемной фазы контакта. Тематика исследования привлекательна тем, что данные алюмохромовые катализаторы широко применяются при получении востребованных мономеров состава C_3-C_5 , полупродуктов высокомолекулярных соединений [17].

Применение микроволнового воздействия на различные материалы активно изучалось еще в 2000–2010 гг. и до сих пор вызывает интерес ученых, в связи с чем исследована возможность СВЧ-обработки древесно-полимерной композиции, в состав которой входит отработанный катализатор, содержащий ионы хрома и алюминия, основным компонентом которого является канцерогенный хром (+6) в качестве комплексного наносвязующего. Под СВЧ-воздействием происходит одновременное восстановление хрома и образование трехкомпонентного комплекса дерево-nanoчастица металла-полимер.

Современным и эффективным методом переработки отходов деревообрабатывающей промышленности является создание древесно-металлических композиций. Наличие металлических наполнителей в составе древесно-полимерной композиции позволяет получить материалы с высокими виброгасящими свойствами, кроме того, они обеспечивают высокую теплопроводность композиции, такие ха-

рактеристики важны для строительных конструкционных материалов.

Анализ научной литературы показал, что увеличение износстойкости деталей и конструкций из древесно-металлических композиций, вероятно, достигается за счет улучшения объемных характеристик, связанных со строением и физико-химическими свойствами отдельных структурно-компонентных составляющих древесной матрицы и металлической наноструктуры. Наличие металлических наполнителей дает возможность получить более прочные материалы.

Применение металлических элементов, вводимых в объем древесно-полимерных композиций, приводит к изменению структуры поверхностного слоя, улучшает взаимную микрорельефную контактирующих поверхностей. Данная композиция повышает показатель коэффициента трения и эффективно отводит тепло от поверхности металла по всей площади композиции. Данный тепловой эффект способствует образованию высокого сцепления в комплексе древесина-металл-полимер. При дальнейшем использовании таких материалов в строительстве имеется возможность получения продукции с требуемой потребителями геометрической формой, такой как листы, балки, плиты, покрытия и т.д.

В зависимости от фракции и состава древесных опилок и полимерных материалов при включении в их состав твердых отходов алюмохромового катализатора можно также регулировать такие основные физические свойства для потребителя, как пластичность, гибкость, термостойкость, влагоемкость и цветоустойчивость.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В работе предлагается исследование древесных опилок, полученных путем продольного и поперечного раскрытия пиломатериалов, в состав которых входит измельченная древесина в количестве 5–10% к общей массе. Фракционный состав опилок (диаметр) составляет от 5,5 до 0,16 мм (сортировка фракции производилась ситом с диаметром не более 5,5 мм). Опилки, имеющие диаметр более 6 мм, при компаундингии с полимером и катализаторными отходами при СВЧ обработке показали неравномерность поверхности материала, снижение качества сцепления, неоднородность нанокомпозиции. Таким образом, было принято решение продолжить исследование с использованием более мелких фракций отходов деревообрабатывающей промышленности, не превышающих 6 мм.

В качестве полимерного материала были изучены полиэтиленовые, полипропиленовые, полистирольные пленки некондиционного состава. Таким

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

образом, в работе решалась проблема дополнительного способа переработки отходов полимерной промышленности. Из изученных полимерных отходов наиболее предпочтительным при компаундировании показал себя полипропилен за счет своей прочности и стойкости к воздействию окружающих факторов. Недостатком полистирольного композита является присутствие запаха, не приемлемого при использовании в строительстве, особенно в закрытых помещениях.

Для переработки отходов деревообрабатывающей промышленности необходимо учитывать их физико-химические показатели при воздействии высокочастотного излучения. Важным показателем, определяющим глубину проникновения, является степень поглощения древесно-полимерной композицией электромагнитного излучения [18, 19]. Расчет высоты слоя древесно-полимерной композиции определяют величиной глубины полного проникновения СВЧ-излучения [20]. Воздействие электромагнитного поля на алюмохромовый катализатор способствует переводу наночастицы шестивалентного хрома (Cr^{+6}) в трехвалентный хром (Cr^{+3}). Геометрические размеры древесно-полимерной композиции существенно больше, чем глубина проникновения электромагнитного поля, что приводит к неравномерному поглощению электромагнитной энергии и неоднородности нагрева ДП-композиции.

Пропиточный способ синтеза катализаторов на основе алюминий-хром включает следующие последовательные операции. Подготовительный этап состоит из приготовления пропиточного раствора, пропитки основы контакта катализатора, его осушки с последующей активацией. Процесс приготовления катализатора сопряжен с его физическими и химическими изменениями, следовательно, воздействие микроволн и глубина их проникновения при компаундировании древесно-полимерных отходов с отходом алюмохромового катализатора на каждом этапе различна.

Расчет расстояния проникновения микроволнового излучения в изучаемую нанокомпозицию

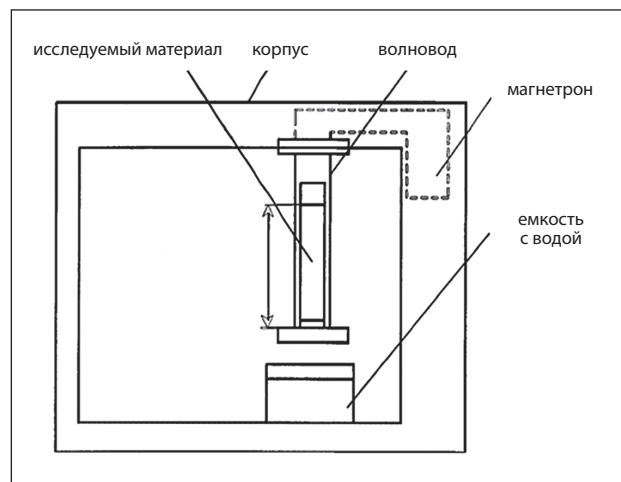


Рис. 1. Установка определения глубины излучения

представлен на рис. 1. Условия исследования: РЧ = 2450 МГц, G = 366,24 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты исследования по вычислению глубины проникновения электромагнитного воздействия на ДП-композицию, содержащую наночастицы хрома, приведены в табл. 1.

Согласно данным таблицы, глубина проникновения электромагнитного излучения составила без компаундирования с отходами алюмохромовых катализаторов 10 см, а в составе с хромом – 5% и 10%, 17 см и 15 см, соответственно.

Установка высокочастотного электромагнитного воздействия представлена на рис. 2. Образцы древесно-полимерной композиции подвергались воздействию в резонаторе генератора электромагнитного излучения. Условия проведения эксперимента: G = 900 Вт, ЧИ = 2450 МГц (длина волны 12,2 см). Равномерность распределения нагрева поперечного слоя исследуемого образца вели по контрольным точкам в экспериментальном блоке электромагнитной печи ртутным термометром. Скорость изменения тем-

Таблица 1
Глубина проникновения микроволнового излучения

Наименование	Насыпная плотность, г/см ³	Глубина проникновения, см	Удельная мощность, кВт/кг
Образец ДП-композиция 1 (без хрома, влажный)	1,17	10	3,571
Образец ДП-композиция 2 (хром – 5%)	1,21	17	4,123
Образец ДП-композиция 3 (хром – 10%)	1,25	15	2,575

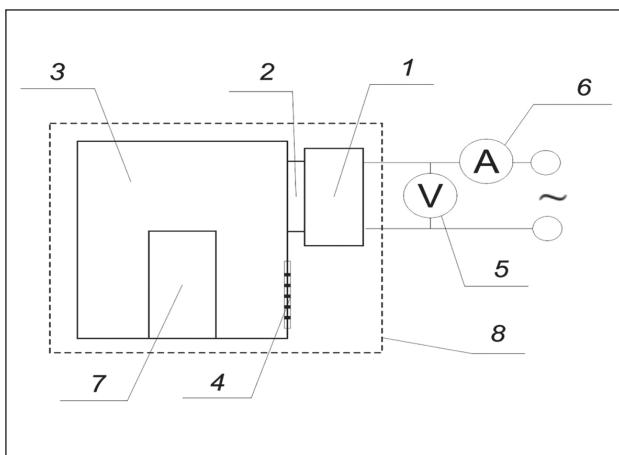


Рис. 2. Схема лабораторной СВЧ установки:
 1 – электромагнитный генератор; 2 – волновод; 3 – экспериментальный блок; 4 – отверстия для вентиляции; 5 – вольтметр; 6 – амперметр; 7 – образцы ДП-композиции; 8 – корпус электромагнитного излучателя

пературы в исследуемых образцах контролировали с помощью тепловизора марки Testo 882 каждые 10 минут. Длительность эксперимента 30 минут, по завершении эксперимента образцы подвергались весовому анализу.

По окончании СВЧ-воздействия глубина проникновения образцов 2 и 3 составила 17 и 15 см. Глубина проникновения увеличилась значительно, что объясняется значительным содержанием кристаллизационной воды в древесно-полимерном материале без хрома. По мере удаления влаги при термической обработке из ДП-композиций величина глубины проникновения излучения растет до 17 и 15 см. ДП-композиция с содержанием хрома 5% имеет большую глубину проникновения СВЧ-излучения, увеличение концентрации отхода снижает глубину проникновения СВЧ-поля. Это связано с изменениемnanoструктуры ДП-композиции по таким показателям, как плотность и прочность. Следует также отметить, что СВЧ-воздействие вызвало изменение химического состава ДП-композиции: Cr^{+6} восстановился до Cr^{+3} ($\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Скорость нагрева в зависимости от температуры в диапазоне от 20 до 200°C во времени представлена на рис. 3. Кривая скорости нагрева демонстрирует в первые пять минут эксперимента резкий съем влаги в верхних слоях ДПК-образца. Далее в течение следующих 15 минут происходит медленное испарение воды, связанное с преобразованием nanoструктуры и переходом хрома (VI) в хром (III). Далее резкий подъем кривой скорости свидетельствует о переходе ДП-композиции в однородную структуру.

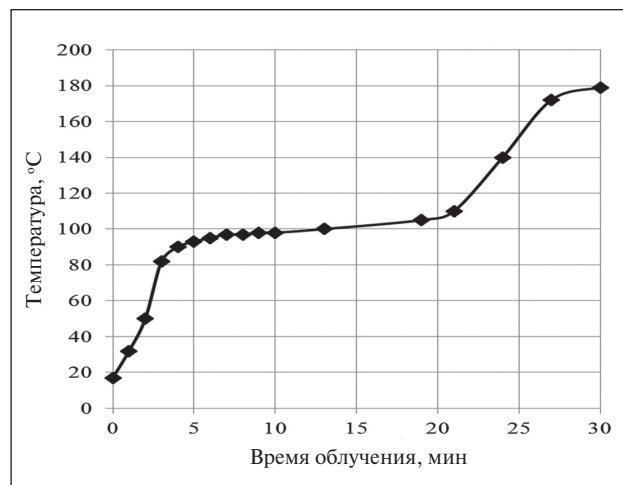


Рис. 3. Кривая скорости нагрева ДП-композиции

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования с использованием микроволнового излучения на компаунд ДП-композиции и отработанного хрома (+6) позволяют решить экологическую проблему каталитических процессов, где образуются канцерогенные соединения хрома с получением востребованных в строительстве прочных и долговечных наноматериалов. В работе определена глубина проникновения волн высокой частоты, способствующая снижению валентности хрома, также наблюдается изменение цвета nanostructured древесно-полимерной композиции (ДП – композиции) с желтого цвета на малахитовый.

Полученный nanostructured древесно-полимерный композит испытан на технологические показатели, представленные в табл. 2.

Предложенная ДП-композиция не уступает по своим технологическим характеристикам и улучшает прочность при изгибе, превосходя показатели чистого полимера. По прочности превосходит показатели чистого дерева.

Вторым преимуществом является низкий показатель водопоглощения, что способствует долговечности и стойкости к микробиологическому разложению.

Поглощение воды заметно в наружных слоях ДП-композиции, оно равномерно снижается в глубь материала.

Таким образом, СВЧ-воздействие является эффективным способом получения ДП-композиции. Стоит обратить внимание только на размеры обрабатываемой зоны ДП-композиции при использовании в промышленных условиях или необходимо конструирование специальных аппаратов СВЧ-воздействия [22].

Таблица 2

Технологические показатели

Наименование показателя	ДП-композиция (хром 5%)	ДП-композиция (хром 10%)
Плотность	0,911	0,978
Прочность при растяжении	20,136–30,338	30,178–39,15
Прочность при сжатии	27	35
Прочность при изгибе	18–33	37,5
Набухание	0,01	0,01

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При СВЧ воздействии на шихту, в составе опилки хвойных пород – хром (III)-полипропилен предпочтительнее использовать фракцию опилок в диапазоне 2,5–1 мм. Полученный продукт после СВЧ-обработки представляет собой однородную, почти гладкую пластичную массу. Данный нанокомпозиционный материал был выдавлен через фильеру (метод экструзии) с получением строительного

профиля. Полученные нами наноструктурные композиции на основе отходов деревообрабатывающей промышленности позволяют решить две технологические проблемы: во-первых, вторично использовать отходы деревообработки, во-вторых, утилизировать канцерогенный хром (+6) с получением безопасных, характеризующихся высокими эксплуатационными показателями наноматериалов, которые могут быть использованы в строительстве кровли, фасадной доски, тротуаров, пирсов, портовых сооружений и т.д.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. СПб: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
2. Тюкина Ю.П., Макарова Н.С. Технология лесопильно-деревообрабатывающего производства [Текст] / Ю.П. Тюкина, Н.С.Макарова. М.: Высшая школа, 1988. 271 с.
3. Kokta B.V. Composites of Polyvinyl Chloride-Wood Fibers. *Vinyl Tech.* 1990;12(3):146–53.
4. Matuana L.M., Balatinecz J.J., Park C.B. Surface Characteristics of Chemically Modified Fibers Determined by Inverse Gas Chromatography. *Wood Fiber Sci.* 1999;31:116–27.
5. Коршун О.А., Романов Н.М., Наназашвили И.Х. Экологически чистые древеснонаполненные пластмассы // Строительные материалы. 1997. № 5. С. 8–11.
6. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Development of technology for obtaining anticorrosive nanostructured polyalkenylamide-succinimide coatings in construction. *Nanotechnol Constr.* 2023;15(1):6–13.
7. Ilin V.M., Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar. *Nanotechnol Constr.* 2022;14(5):398–404.
8. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Method of obtaining calcium silicate for construction. *Nanotechnol Constr.* 2021;13(6):350–57.
9. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Obtaining the retainer for waterproofing road bitumens. *Nanotechnol Constr.* 2021;13(5):319–27.
10. Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов // Фундаментальные исследования. 2013. № 4-4. С. 801–805.
11. Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. Модифицирование алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования легких углеводородов под действием СВЧ-поля. Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 4. С. 7–9.
12. Мусин И.Н., Файзуллин И.З., Вольфсон С.И. Влияние добавок на свойства древесно-полимерных композитов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 24. С. 97–99.
13. Рогов И. А., Некрутман С. В. Сверхвысокочастотный нагрев пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1986. 351 с.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

14. Использование электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона для сушки минеральных солей / И.Х. Бикбулатов, Р.Р. Даминев, Н.С. Шулаев, Е.А. Шулаева // Известия Вузов: Химия и хим. Технология, 1999. Т. 42, вып. 2. С. 135–138.
15. Хайдурова А.А., Федчишин В.В., Коновалов Н.П. Микроволновая сушка бурых углей и повышение их технологических характеристик // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. Казань: Изд-во Казанского государственного энергетического университета, 2010. № 1–2. С. 31–35.
16. Быковский Н.А., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н. Исследование токсичности дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства различными тест-объектам // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 10. С. 48–51.
17. Большина Е.П. Экология металлургического производства. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012.155 с.
18. Патент РФ 2176288, МПК C23F1/46. Способ утилизации и обезвреживания отходов травления титанового производства / А.Н. Трубин, Г.И. Гриль. №2000105528/02; заявл. 06.03.2000, опубл. 27.11.2001
19. Патент РФ 2546646 С1. Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования парафиновых углеводородов С4–С5 олефиновые с использованием катализатора» / Л.З. Касьянова, А.Н. Ибрагимов, И.Д. Гумеров, Д.А. Жаворонков №2014110169/04; заявл. 17.03.2014, опубл. 10.04.2015
20. Патент 4943419 США, МПК C01G23/00. Process for recover in galkali metal titanium fluoride salts from titanium pickleacid baths / JosephA.Megy (США). №US07/331.583; заявл. 30.03.1989, опубл. 24.07.1990
21. Каримов Э.Х., Флид В.Р., Мовсумзаде Э.М., Тептерева Г.А., Четвертнева И.А. Применение лигносульфонатов для снижения отходов отработанных ионообменных катализаторов в нефтехимическом производстве // Экология и промышленность России, 2022. Т. 26, №. 1. С. 4–8.
22. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенска А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. Санкт-Петербург: СПБЛТА, 1999. 627 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Боев Евгений Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», заместитель директора по учебной и воспитательной работе, Институт химической технологии и инжиниринга ФГБОУ ВО Уфимского государственного нефтяного университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, 9196011116@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-6142>

Касьянова Лилия Зайнулловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», Институт химической технологии и инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, kasyanova-liliya@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0003-1831-2793>

Исламутдинова Айгуль Акрамовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», Институт химической технологии и инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, aygul_ru@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3104-2097>

Аминова Эльмира Курбангалиевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», Институт химической технологии и инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, k.elmira.k@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3105-3477>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 30.06.2023; одобрена после рецензирования 24.07.2023; принятая к публикации 28.07.2023.

Potentiometric method for assessing the pozzolanic activity of highly dispersed materials

Yulia V. Sokolova* , Arkady M. Ayzenshtadt , Maria A. Frolova , Anna A. Shinkaruk , Tatyana A. Makhova 

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

* Corresponding author: e-mail: yu.sokolova@narfu.ru

ABSTRACT: Introduction. Pozzolanic activity is an important indicator for highly dispersed materials, particularly clay soils. It determines their effective use and characterizes the ability of the active components in their composition to interact with calcium hydroxide. Various methods are employed to assess this pozzolanic activity. Potentiometric methods are effective. They are based on measuring the electrode potential, which is functionally related to the change in the concentration (activity) of calcium ions in the analyzed solutions as the main information parameter of the pozzolanic reaction. The purpose of the research is to test the potentiometric method to assess the pozzolanic activity of highly dispersed materials, as well as the application of suggested approach to determine the rational amount of an active mineral lime-containing additive as a binder component for producing soil-concrete.

Materials and Methods. We have chosen clay soil models with different plasticity index and sandy loam of the Arkhangelsk region as the objects. The potentiometric analysis method involved sequentially adding 0.015 mol/l calcium hydroxide solution, in amounts ranging from 0.2 to 0.8 ml, to a suspension containing 0.5 g of soil in 80 ml of distilled water. The potential of the system was measured while continuously stirring at a fixed speed. **Results and Discussion.** All studied objects are characterized by the pozzolanic activity, which increases in the series sandy loam sandy → clay loam light silty → clay light silty ≈ sandy loam silty and has the order of absolute values coinciding with the literature data. The rational amount of the active mineral lime-containing additive was 1–2% for clay soil models, depending on the plasticity index, and more than 2 % for the sandy loam of the Arkhangelsk region (from the soil mass on dried basis). **Conclusion.** We have shown the applicability of the potentiometric method of analysis using a calcium-selective electrode to assess the pozzolanic activity of highly dispersed materials on the example of models of clay soils with different plasticity index and sandy loam of the Arkhangelsk region.

KEYWORDS: potentiometric method, sorption capacity, coefficient of hydraulic activity, pozzolanic activity, sorption capacity of calcium ions, highly dispersed material, clay soil, active mineral additive, soil-concrete.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was carried out with the unique unit "Physical chemistry of the surface of nanodispersed systems" of NArFU named after M.V. Lomonosov with the financial support of the Russian Science Foundation Grant No. 23-13-20013.

FOR CITATION: Sokolova Y.V., Ayzenshtadt A.M., Frolova M.A., Shinkaruk A.A., Makhova T.A. Potentiometric method for assessing the pozzolanic activity of highly dispersed materials. *Nanotechnologies in Construction*: 2023; 15(4): 349–358. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-349-358>. – EDN: KIHBHW.

INTRODUCTION

Engineering and geological analysis showed that one of the most common types of soils in the north of the European part of Russia are clay soils. Thus, on the territory of the Arkhangelsk region, in particular on the Solovetsky Islands, clay formations belong to sandy loams [1, 2]. This subclass of dispersed soils has such properties as high deformability under load, quick state, low water resistance (slaking, high hydrophilicity, and swelling), heaving, stickiness, plasticity, cation exchange capacity and high adsorbability. Such properties change under the

influence of climatic and man-made factors and, thus, they make difficulties for the development of transport infrastructure to ensure high-quality and safe maintenance of tourist and pilgrimage routes [3–9].

To improve the physical and mechanical characteristics of clay soils, there are various methods of strengthening and stabilization, among which complex physical and chemical methods are the most effective and widely used. They consist in mixing soils with binders and active additives of various compositions, allowing through the formation of new rigid (crystallization) and plastic (coagulation) structural bonds between soil particles to

obtain materials with the required physical, mechanical and operational characteristics (soil-concrete) [10–19].

Thus, it is known that when lime or lime-containing wastes with a high content of calcium hydroxide (for example, carbide sludge) are injected into the soil, cementing compounds such as calcium hydrosilicates (CSH), calcium hydroaluminates (CAH) and calcium alumino-silicates (CASH) form as a result of the pozzolanic reaction [20, 21].

The possibility of this reaction on the surface of clay particles is associated with their pozzolanic activity. Pozzolanic activity is an indirect indicator of the effective use of highly dispersed materials. It characterizes the ability of the active components in their composition to interact with calcium hydroxide [22, 23]. One of the first artificial pozzolans is fine baked clay, the firing and grinding of which require significant energy costs. Therefore, the production of such pozzolans is not of economic benefit [24]. At the same time, it should be noted that pozzolanic activity (indirectly expressed through sorption capacity) is also characteristic of clay soils in the initial state, which were not subjected to thermal and mechanical activation. So, this parameter ranges from 18 mg/g for light silty clay loams to 65 mg/g for silty clays [25, 26]. This is due to the features of the mineral composition, particle size distribution, microaggregate composition and structure of clay rocks. They are the presence of clay minerals (micaceous, smectites, kaolinite-serpentine, mixed lattice, chlorites) with a high content (up to 61%) of natural pozzolanic compounds (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), nano- and micrometer particle sizes (from thin plates to flakes, tubes and leaflike formations from 10 nm to 20 μm in length and a maximum thickness (diameter) from 1 nm to 2 μm), crystalline, high specific surface area (from 10 000–75 000 m^2/kg for kaolinites to 550 000–900 000 m^2/kg for montmorillonites) and the presence of X-ray amorphous substance (up to 25 %) [1, 27–29].

There are various methods to determine the pozzolanic activity of highly dispersed additives, among which there are direct and indirect methods. Direct methods (chemical, X-ray diffraction, differential thermal, Zaporozhets' method, Fratgini's method) are aimed at measuring the content of calcium hydroxide during the pozzolanic reaction, and indirect methods are connected with measuring the physical properties of the test sample (compressive strength, electrical conductivity, generation of heat by calorimetric measurements) [30]. At the same time, the modern development of the instrumental base of physical and chemical research methods characterizing the interaction process between various components makes it possible to expand the list of possible analysis methods used to assess the pozzolanic activity of highly dispersed materials. For example, potentiometric analysis methods based on measuring the electrode potential functionally related to the concentration (activity) of the determined

component in the test solution are very effective in terms of accuracy, rapidity and labor intensity.

During the pozzolanic reaction, the main information parameter is the change in the concentration of calcium ions (Ca^{2+}) in the reaction medium. This is solved potentiometrically by using an ion-selective electrode, the potential of which has a pCa-function and is described by equation (1):

$$E = E_0 + S \lg a_{\text{Ca}^{2+}}, \quad (1)$$

where E_0 is standard electrode potential, mV;

S is the steepness of the linear part of the electrode characteristic, $S = (27 \pm 5) \text{ mV/pCa}$;

$a_{\text{Ca}^{2+}}$ is the activity of calcium ions in solution.

Thus, the research aim was to test the potentiometric method to assess the pozzolanic activity of highly dispersed materials on the example of models of clay soils with different plasticity index and sandy loam of the Arkhangelsk region. As well as the study was aimed at the application of suggested approach to determine the rational amount of an active mineral lime-containing additive as a binder component for producing soil-concrete.

MATERIALS AND METHODS

Clay soil models (samples 1–3) and sandy loam as one of the most representative types of clay soils in the Arkhangelsk region (sample 4) were chosen as research objects. Clay soil models were obtained by mixing river polymineral sand from the Krasnolotsky-Zapad deposit and a saponite-containing material representing a large-tonnage waste from the industrial processing of kimberlite ores from the diamond deposit named after M.V. Lomonosov, and corresponded to soils with different plasticity index (sandy loam, clay loam and clay). The results of the compositional analysis of clay soil models are presented in Table 1.

In addition, a 0.015 mol/l solution of calcium hydroxide and solutions of calcium chloride with a concentration of 10^{-5} – 10^{-1} mol/l were used as reagents.

Initially, composition and properties of the analyzed objects were studied to assess that the developed models

Table 1
Compositional analysis of clay soil models

No. sample	Content of components, %	
	sand	saponite-containing waste
1	85	15
2	40	60
3	0	100

correspond to clay soils in the north of the European part of Russia, as well as to pre-assess their pozzolanic activity. The particle size distribution of soils was determined using complex of research methods such as focused beam reflectance measurement on a Lasentec D600E analyzer and photon correlation spectroscopy on a Delsa Nano Series Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer. The elemental composition of soils (in terms of oxides) was determined by X-ray fluorescence spectroscopy on a Shimadzu EDX-800 HS spectrometer. The plasticity index of soils was calculated based on the values of liquid limit and plastic limit, which were measured in accordance with GOST 5180-2015. The soils were classified by the plasticity index and the content of sand particles (2–0.05 mm) according to GOST 25100-2020.

To conduct a potentiometric analysis, we assembled a laboratory unit shown in Figure 1. Before the start of the experiment, we soaked a calcium-selective electrode of the XC-Ca-001 type in a 0.01 mol/l solution of calcium chloride for 3 days. After that, we thoroughly washed the electrode in distilled water to the lowest possible value of the electrode potential and carried out a calibration measurement in the prepared standard solutions of calcium chloride with a concentration of 10^{-5} – 10^{-1} mol/l, successively changing the solution concentration from lower to higher. Based on the data obtained, electrode potential (E) – negative logarithm of the concentration of calcium ions in solution (pX) graph was plotted (Figure 2). A typical electrode characteristic in coordinates of electrode potential – logarithm of activity (concentration) of an ion is a straight line (equation 2) with possible deviations from linearity in low concentrations.

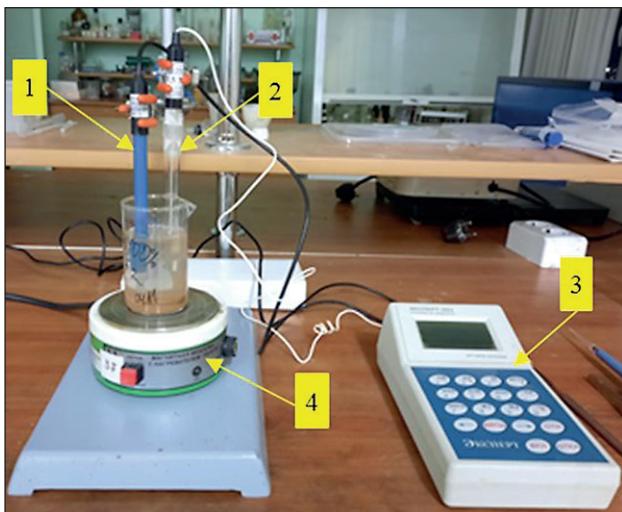


Fig. 1. Experimental unit: 1 – calcium-selective electrode of the XC-Ca-001 type; 2 – reference electrode; 3 – measuring transducer (ionomer Expert-001-3.0.1); 4 – magnetic mixer PE-6110

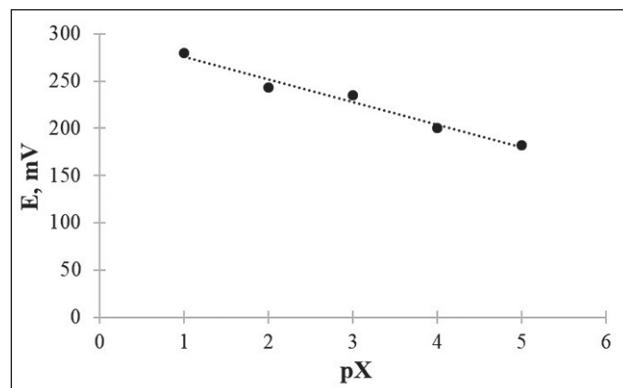


Fig. 2. Calibration graph

Calibration equation:

$$E = -23.9pX + 297.7 \quad (2)$$

It should be noted that during the experiments, we assumed the conditional equality of the activity of calcium ions ($a_{Ca^{2+}}$) to their concentration in solution ($C_{Ca^{2+}}$). This fact is associated with the use of $CaCl_2$ calibration solutions in the main range of potential measurements in low Ca^{2+} ion concentration (10^{-3} – 10^{-5} mol/l), for which, according to the theory of strong electrolytes, the activity coefficient (γ) of dependence (3) can be equated to one:

$$a_{Ca^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot C_{Ca^{2+}}, \quad (3)$$

Preliminary preparation for the experiment also included mixing of suspensions at a quantitative ratio of components: 0.5 g of soil (samples 1–4) per 80 ml of distilled water.

The experimental procedure consisted in successively adding 0.015 mol/l calcium hydroxide solution in an amount of from 0.2 to 0.8 ml to each suspension and measuring the system potential with constant stirring at a fixed speed. Comparing the obtained potential value with the calibration graph (Figure 1) or calculating according to equation 2, we determined the concentration of calcium ions in the analyzed sample as the antilogarithm of the values corresponding to pX . The concentration of calcium ions in the initial suspensions is at the boundary of the range of measured concentrations ($0.41 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Therefore, we did not take into account it in the calculations (the sensitivity limit of the electrode function). We recorded the appearance of an excess of calcium ions in the analyzed sample, when we observed a jump in the electrode potential by more than ± 3 mV when adding calcium hydroxide solution.

We calculated the given molar concentration of calcium hydroxide based on the law of multiple proportions according to the formula (4):

$$C_{\text{giv}} = \frac{C_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot V_{\text{Ca(OH)}_2}}{V_{\text{susp}}}, \quad (4)$$

where $C_{\text{Ca(OH)}_2}$ is the concentration of the calcium hydroxide solution added to the suspension, $C_{\text{Ca(OH)}_2} = 0.015 \text{ mol/l}$;

$V_{\text{Ca(OH)}_2}$ is the volume of 0.015 mol/l calcium hydroxide solution added to the suspension, ml;

V_{susp} is the total volume of the suspension, equal to the sum of the volume of distilled water (80 ml) and the added 0.015 mol/l calcium hydroxide solution, ml.

Assuming that the number of moles of calcium ions is equal to the number of moles of calcium hydroxide, we determined the actual molar concentration of calcium hydroxide according to the formula (5):

$$C_{\text{act}} = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{Ca}}}, \quad (5)$$

where $C_{\text{Ca}^{2+}}$ is concentration of calcium ions determined by the potentiometric method, mol/l;

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ is molar mass of calcium hydroxide, $M_{\text{Ca(OH)}_2} = 74.093 \text{ g/mol}$;

M_{Ca} is the molar mass of calcium, $M_{\text{Ca}} = 40.08 \text{ g/mol}$.

The amount of absorbed calcium hydroxide was calculated by the formula (6):

$$\Delta C_{\text{Ca(OH)}_2} = C_{\text{giv}} - C_{\text{act}}, \quad (6)$$

where C_{giv} is the given mass concentration of calcium hydroxide, mg/l;

Table 2
Plasticity indicators of samples

Name of indicator	Value of indicator for samples			
	1	2	3	4
Upper limit of plasticity – liquid limit, w_L , units	0.23	0.31	0.85	0.27
Lower limit of plasticity – plastic limit, w_P , units	0.19	0.23	0.65	0.22
Plasticity index, I_p , units	0.04	0.08	0.20	0.05
Classification of soil by the plasticity index	sandy loam	clay loam	clay	sandy loam

Table 3
Particle size distribution of samples

No. sample	Particle content (%) by fractions in the range, mm							Classification of soil by the plasticity index and the content of sand particles
	1–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.01	0.01–0.002	<0.002	
1	–	10.81	46.44	20.85	6.78	0.12	15.00	sandy loam sandy
2	–	5.09	21.85	9.81	3.19	0.06	60.00	clay loam light silty
3	–	–	–	–	–	–	100.00	clay light silty
4	–	–	1.00	17.73	44.79	19.89	16.59	sandy loam silty

Table 4
Elemental composition of samples (in terms of oxides)

Oxide	Content of elements (%) for samples			
	1	2	3	4
SiO ₂	85.41	67.59	51.75	61.06
MgO	2.91	11.64	19.40	0.83
Al ₂ O ₃	5.80	8.01	9.97	25.39
Fe ₂ O ₃	2.11	6.50	10.41	11.85
CaO	0.84	2.62	4.20	—
TiO ₂	0.19	0.63	1.02	0.65
K ₂ O	0.56	1.15	1.69	—
SO ₃	0.06	0.20	0.32	—
ZrO ₂	—	—	—	0.08
P ₂ O ₅	0.10	0.40	0.66	—
Cr ₂ O ₃	0.02	0.07	0.11	0.03
ZnO	—	0.02	0.03	0.01
BaO	0.03	0.12	0.20	—
MnO	0.02	0.10	0.16	0.09
SrO	0.01	0.02	0.04	—
CuO	0.01	0.02	0.04	—
Na ₂ O	1.16	0.55	—	—
LOI	0.77	0.36	—	0.01

A comparison of the obtained characteristics with literature and reference data showed that the developed model systems of clay soils (samples 1–3) correspond in terms of particle size distribution, elemental composition and plasticity indicators to clay soils in the north of the European part of Russia. In addition, all the studied objects (samples 1–4) are characterized by pozzolanic activity, which is confirmed by the predominance of silty and clay particles less than 20 µm in size in their composition and the presence of natural pozzolanic compounds (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃). However, the ranking of clay soils according to the coefficient of hydraulic activity, calculated taking into account the chemical composition (in terms of oxides), is incorrect. This is due to that Table 4 presents the total content of elements included also in the composition of the minerals of the sandy soil component, and oxides included only in clay minerals and an X-ray amorphous substance determine the pozzolanic activity.

The obtained experimental values of the electrode potential (E) depending on the volume of the added calcium hydroxide solution (V_{Ca(OH)₂}) for different soil systems, as well as the mathematical processing of the experimental results, are presented in Figure 3 and Table 5.

When processing and analyzing the experiment results, we excluded the part of functional dependences

E = f(V_{Ca(OH)₂}) in the range of Ca(OH)₂ solution volumes from 0.2 to 4 ml from the calculation. This is due to the low concentration of calcium ions in the system, and as well as their possible competition with solvent molecules for active sites on the surface of soil particles [31].

To calculate the sorption capacity of soils, we divided functional dependences of the E = f(V_{Ca(OH)₂}) type into characteristic parts, approximated by linear functions with high validity coefficients (R = 0.97 ± 0.03). It should be noted that a similar character of the change in the electrode potential is observed during the interaction of clay soil models (samples 1–3) with calcium hydroxide (Figures 3 a, 3 c, 3 e). When adding 4 ml of calcium hydroxide solution to suspensions, the sorption process of calcium ions by soil begins to be potentiometrically fixed. With a further increase in the volume of the added calcium hydroxide solution to a certain value (part 1), the electrode potential remains almost constant and the slope of the linear functions is close to zero (blue straight lines in Figures 3 b, 3 d, 3 f). The sorption process is completed when an excess of calcium ions appears in the system, and the electrode potential rises sharply with an increase in the volume of added calcium hydroxide (part 2), which is graphically displayed as a linear function with a non-zero slope (red straight lines in Figures 3 b, 3 d, 3 f).

НАЗВАНИЕ

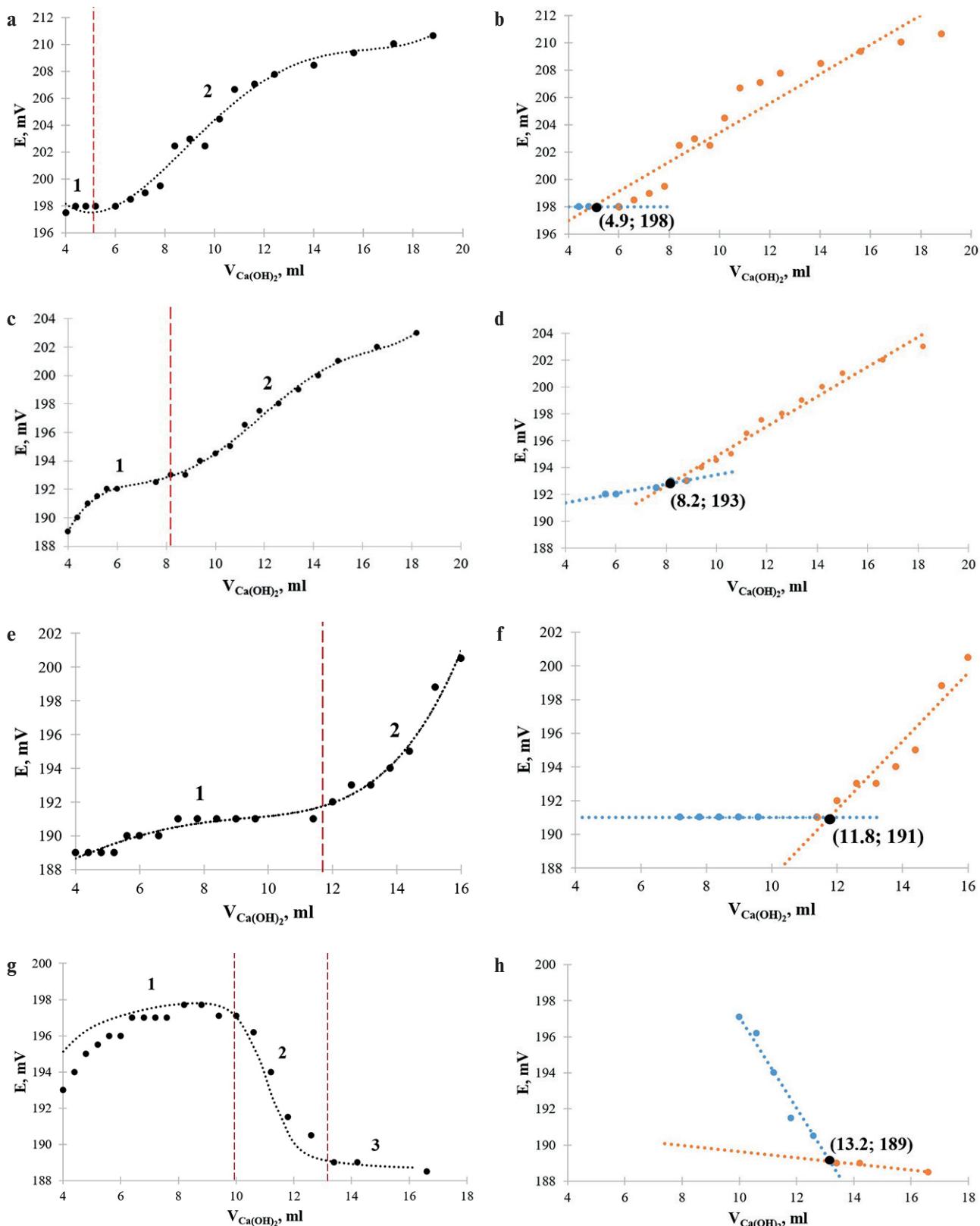


Fig. 3. Functional dependences of the electrode potential on the volume of the added calcium hydroxide solution for:
a, b – sample 1; c, d – sample 2; e, f – sample 3; g, h – sample 4, where a, c, e, g – obtained experimental data;
b, d, f, h – mathematical processing of the experimental results

НАЗВАНИЕ

The character of the functional dependence $E = f(V_{\text{Ca(OH)}_2})$ for sandy loam of the Arkhangelsk region (sample 4) (Figure 3g, h) differs from clay soil models (samples 1–3), which is due to the features of the mineral composition of soils in the north of the European part of Russia. When adding from 4 to 10 ml of calcium hydroxide solution to the suspension, we observed the establishment of the equilibrium potential of the electrode function on the membrane (part 1) (the potential value is reproduced with an accuracy of ± 3 mV). When increasing to 13 ml of calcium hydroxide solution (part 2), the electrode potential decreases sharply. This corresponds to the pozzolanic reaction on the surface of clay particles and is graphically displayed as a linear function with a non-zero slope (blue straight line in Figure 3h). The interaction process ends (part 3) when the electrode potential reaches a constant value and the slope of the linear function is close to zero (red straight line in Figure 3h).

Solving systems of 2 linear equations, the slope coefficients, constant terms and validity coefficients for which are given in Table 5, we determined the coordinates of points of intersection. They correspond to the end of the sorption (interaction) process of calcium ions for each sample and indicated in Figure 3 (b, d, f, h). We calculated concentrations of calcium ions, given and actual concentrations of calcium hydroxide, the sorption capacity of calcium oxide by soil, coefficients of hydraulic activity and the rational amount of an active lime-containing mineral additive for the values of the electrode potential at the points of intersection of linear functional dependencies. The obtained results are presented in Table 6.

The obtained results showed that the sorption capacity and the coefficient of hydraulic activity increase in the series sandy loam model \rightarrow clay loam model \rightarrow clay model \approx sandy loam and have the order of absolute values coinciding with the literature data [25, 26, 32]. These indicators for sandy loam and clay model practically coincide, which is most likely due to the predominance of active silty and clay particles in the particle size distribution of the studied samples (more than 80%). However, it should be noted that the pozzolanic activity of clay soils is 2–3 times lower than for active mineral additives subjected to preliminary thermal or mechanical activation.

Table 5
**Results of mathematical processing
of the experimental data**

No. sample	No. part	Coefficients in an equation $y = ax + b$		R
		a	b	
1	1	0	198.00	1.00
	2	1.07	192.69	0.95
2	1	0.35	189.97	0.97
	2	1.11	183.75	0.99
3	1	$-1 \cdot 10^{-13}$	191.00	1.00
	2	2.02	167.28	0.96
4	2	-2.52	222.28	0.98
	3	-0.17	191.31	0.97

Table 6
Calculation of the pozzolanic activity and the rational amount of an active mineral additive for studied samples

No. sample	Volume of added calcium hydroxide solution $V_{\text{Ca(OH)}_2}$, ml	Suspension volume V_{susp} , ml	Electrode potential E, mV	Concentration of Ca^{2+} ions, mol/l	Concentration of Ca^{2+} ions, mg/l	Given concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10^3$, mol/l	Given concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mg/l	Actual concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10^5$, mol/l	Actual concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mg/l	Sorption capacity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\Delta C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$, $\text{mg}/\text{g soil}$	Sorption capacity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\Delta C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$, $\text{mg}/\text{g soil}$	Sorption capacity of CaO , α_{CaO} mg/g soil	Coefficient of hydraulic activity Γ_a	Rational amount of an active mineral additive (at 100% content of CaO), %	
1	4.9	84.9	198	4.17	6.74	2.70	0.87	64.14	12.45	9.23	54.92	9	6.81	0.64	0.7
2	8.2	88.2	193	4.38	4.16	1.67	1.39	103.33	7.69	5.70	97.63	17	12.87	0.85	1.3
3	11.8	91.8	191	4.46	3.43	1.38	1.93	142.86	6.34	4.70	138.16	25	18.92	0.98	1.9
4	13.2	93.2	189	4.55	2.83	1.13	2.12	157.41	5.23	3.88	153.53	29	21.95	1.03	2.2

НАЗВАНИЕ

To complete interact with the active phase of the soil and obtain soil-concrete with the required operational characteristics, the rational amount of active mineral lime-containing additive (at 100% content of active calcium oxide in its composition), calculated taking into account the sorption capacity of calcium oxide by the soil, was 1–2% for clay soil models depending on the plasticity index and more than 2% for sandy loam (from the soil mass on dried basis).

CONCLUSIONS

Based on the conducted research, we can draw the following conclusions:

1. We studied the pozzolanic activity and determined the rational amount of the active mineral lime-containing additive for models of clay soils with different plasticity index and sandy loam of the Arkhangelsk region using the potentiometric method. This method is based on determining the sorption capacity of calcium ions by measuring the change in the electrode potential, functionally related

to the concentration (activity) of calcium ions in dilute solutions, using a calcium-selective electrode.

2. We established that the absolute values of the sorption capacity and the coefficient of hydraulic activity for the studied objects, which calculated from the data of the potentiometric analysis, coincide with the literature data. This indicates the applicability of the proposed rapid method to assess the pozzolanic activity of highly dispersed materials.

3. We ranked clay soils according to the increase in the pozzolanic activity in the following sequence: sandy loam sandy → clay loam light silty → clay light silty ≈ sandy loam silty. This is due to the features of their particle size distribution and mineral compositions.

4. To obtain soil-concretes with the required operational characteristics, the rational amount of an active mineral lime-containing additive (at 100% content of active calcium oxide in its composition) was 1–2% for clay soil models, depending on the plasticity index, and more than 2% for sandy loam of the Arkhangelsk region (from the soil mass on dried basis).

REFERENCES

1. Trofimov V.T., Voznesenskiy E.A., Korolev V.A. *Engineering Geology of Russia*. Vol. 1. Soils of Russia. Moscow: KDU; 2011. (In Russian).
2. Lukina V.A., Lukin A.Y. Temporary restriction of vehicle movement on the roads of the Arkhangelsk region. *Ind Civ Constr.* 2012;(10):44–46. (In Russian).
3. Kuzmin G.P. Limits of variation of physical properties of soils. *Sci Educ.* 2016;(3):83, 27–32. (In Russian).
4. Pavlov A.V., Malkova G.V. Dynamics of the cryolithozone of Russia under the conditions of modern climate change of the 20th–21st centuries. *Izvestia Russian Acad Sci Geogr Series.* 2010;(5):44–51. (In Russian).
5. Anisimov O.A., Zhirkov A.F., Sherstyukov A.B. Present-day changes in cryosphere and environment in the Arctic. *Arctic XXI Century: Nat Sci.* 2015;2(3):24–47. (In Russian).
6. Lebedeva M.D., Lavrova N.A., Platov N.A., Potapov A.D. On the relevance of assessing the possible change in soil properties during engineering surveys in modern conditions of technogenesis. *Bull Moscow State Univ Civ Engin.* 2009;(2):120–124. (In Russian).
7. Murashova E.G., Kisel E.K. Engineering-geological properties of clay soils. *Reg Aspects Dev Sci Educ Field Arch Constr Land Manag Cadastre Beginning Third Mill.* 2018:157–160. (In Russian).
8. Osipov V.I., Karpenko F.S., Kalbergenov R.G, Kuter'gin V.N., Rumyantseva N.A. Rheological properties of clay soils. *Geocol Eng Geol Hydrogeol Geocryol.* 2017;(6):41–51. (In Russian).
9. Vdovin E.A., Mavliev L.F., Stroganov V.F. Ways to improve the efficiency of soil reinforcement for road pavement construction. *Bull Siberian State Auto Highway Acad.* 2013;(1):29, 52–58. (In Russian).
10. Pourakbar S., Huat B. A review of alternatives to traditional cementitious binders for engineering improvement of soils. *Int J Geotech Eng.* 2017;11(2):206–206. <https://doi.org/10.1080/19386362.2016.1207042>
11. Rahgozar M., Saberian M., Li J. Soil stabilization with non-conventional eco-friendly agricultural waste materials: An experimental study. *Transport Geotech.* 2018;14:52–60. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2017.09.004>
12. Firooz A., Guney Olgun C., Firooz A., Baghini M. Fundamentals of soil stabilization. *Int J Geo-Engineering.* 2017;8(26):1–16. <https://doi.org/10.1186/s40703-017-0064-9>
13. Khudaikulov R.M., Mirzaev T.L. Application of stabilizers to improve the strength of roadbed soils. *Transport Facilities.* 2019;6(1):12. <https://doi.org/10.15862/14SATS119>. (In Russian).
14. Lazorenko G.I. Technologies for stabilizing clay soils using nanomaterials. *Eng Bull Don.* 2018;(1):48, 107. (In Russian).

15. Bezrodnikh A.A., Dmitrieva T.V. Experience of using soil concrete in road construction. *Innov Mater Technol Des.* 2019;84-85. (In Russian).
16. Trautvain A.I., Akimov A.E., Chernogil V.B. Study of the physical-mechanical characteristics of various types of soil strengthened with waste from clinker production. *Constr Mater Prod.* 2018;1(3):43-50. (In Russian).
17. Dmitrieva T.V., Kutsyna N.P., Bezrodnikh A.A., Strokova V.V., Markova I.Y. Effectiveness of strengthening technogenic soil with mineral modifiers. *Bull Belgorod State Technol Univ named VG Shukhov.* 2019;(7):14-23. https://doi.org/10.34031/article_5d14bdcc8eca43.21244159. (In Russian).
18. Mazgaleva A.V., Bobylska V.A., Leshchenko S.I. Soil concrete and reinforced soils for the construction of rural roads and facilities for agricultural facilities. *Theory Pract Mod Agrar Sci.* 2022:580-584. (In Russian).
19. Svintsov A.P., Kharun M.I. Prediction of the strength of soil concrete on hydraulic binder. *Industrial and Civil Construction.* 2016;11:76-79. (In Russian).
20. Rodygin K.S., Gyrdymova Y.V., Ananikov V.P. Carbide sludge – the key inorganic component of a sustainable carbon cycle . *Russian Chemical Reviews.* 2022;91(7): RCR5048. <https://doi.org/10.1070/RCR5048>. (In Russian).
21. Sokolova Y.V., Nelyubova V.V., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V. Rheology of soil concrete mixtures based on polymer-organic binder with mineral modifier. *Construction Materials.* 2022;12:26-32. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-26-32>. (In Russian).
22. Kosach A.F., Kuznetsova I.N., Rashchupkina M.A., Pedun G.A. Cement stone on quartz-cement binder. *Nanotechnologies in Construction.* 2022;14(2):83-88. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-83-88>. (In Russian).
23. Potapov V.V., Efimenko Y.V., Gorev D.S. Concrete modification with hydrothermal nano-silica. *Nanotechnologies in Construction.* 2019; 11(3):248-265. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-248-265>. (In Russian).
24. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Stoyanov O.V. Clay pozzolans. Part 1. Review. *Bulletin of Technological University.* 2016;19(1):5-13. (In Russian).
25. Bezrodnykh A.A., Strokova V.V., Markova I.Y., Stepanenko M.A. Assessment of the stabilizability of clay soils according to integral activity. *Engineering tasks: problems and solutions.* 2021:13-15. (In Russian).
26. Strokova V.V., Lyutenko A.O., Nikolaenko M.A., Karatsupa S.V. *Soil concretes based on waste from coal mining of the Korkino Deposit.* Belgorod: Belgorod State Technical University Publishing; 2010. (In Russian).
27. Osipov V.I., Sokolov V.N. *Clays and their properties. Composition, structure, and formation of properties.* Moscow: GEOS; 2013. (In Russian).
28. Vdovin E.A., Mavliev L.F., Bulanov P.E. Interaction of a complex additive based on octyltriethoxysilane and sodium hydroxide with the main components of road soil. *Izvestiya Kazan State Architectural and Construction University.* 2015;1(31):165-170. (In Russian).
29. Lyutenko A.O., Nikolaenko M.A., Lebedev M.S. Structure formation of soil concretes based on clay soils of the Arkhangelsk diamondiferous province when stabilized with cement. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after VG Shukhov.* 2008;2:25-30. (In Russian).
30. Potapova E.N., Manushina A.S., Zyryanov M.S., Urbanov A.V. Methods for determining pozzolanic activity of mineral additives. *Construction materials, equipment, technology XXI century.* 2017;7-8(222-223):29-33. (In Russian).
31. Syutova E.A., Dzhigola L.A. Study of the kinetic regularities of solid-phase concentration of calcium ions by natural sorbents. *Sorption and chromatographic processes.* 2020;20(1):64-78. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2381>. (In Russian).
32. Lukutsova N.P., Pykin A.A. *Theoretical and technological aspects of obtaining micro- and nano-dispersed additives based on shungite-containing rocks for concrete.* Bryansk: Bryansk State Engineering-Technological Academy Publishing; 2013. (In Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yulia V. Sokolova – Senior Lecturer, Department of the Composite Materials and Environmental Engineering, Higher School of Engineering, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia yu.sokolova@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6863-9113>

Arkady M. Ayzenshtadt – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of the Composite Materials and Environmental Engineering, Higher School of Engineering, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, a.isenshtadt@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2904-2549>

Maria A. Frolova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Composite Materials and Environmental Engineering, Head of the Department of Cultural Heritage Objects of the Northern and Arctic Territories, Higher School of Engineering, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, m.aizenstadt@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4079-5066>

Anna A. Shinkaruk – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Composite Materials and Environmental Engineering, Higher School of Engineering, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, a.shinkaruk@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3578-5974>

Tatyana A. Makhova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Composite Materials and Environmental Engineering, Higher School of Engineering, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, t.mahova@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4500-3251>

CONTRIBUTIONS OF THE AUTHORS

Yulia V. Sokolova – conducting experimental work; collection and systematization of experimental data; writing the initial text of the article.

Arkady M. Ayzenshtadt – scientific supervision; development of research concept and methodology; preparation of final conclusions.

Maria A. Frolova – analysis of research results; manuscript translation into English.

Anna A. Shinkaruk – processing and analysis of experimental data; graphical and tabular representation of research results.

Tatyana A. Makhova – conducting a literature review on the research topic; proofreading the initial text of the article and correcting grammatical, orthographic, punctuation, and stylistic errors.

The authors declare no conflict of interests.

The article was submitted 11.05.2023; approved after reviewing 05.06.2023; accepted for publication 15.06.2023.

Потенциометрический метод оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов

Юлия Васильевна Соколова* , Аркадий Михайлович Айзенштадт , Мария Аркадьевна Фролова ,
Анна Александровна Шинкарук , Татьяна Анатольевна Махова 

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: yu.sokolova@narfu.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Важным показателем высокодисперсных материалов, в частности, глинистых грунтов, определяющим эффективность их применения и характеризующим способность активных компонентов в их составе взаимодействовать с гидроксидом кальция, является пущолановая активность, для оценки которой применяют различные методы. Эффективными являются потенциометрические методы, основанные на измерении электродного потенциала, функционально связанного с изменением концентрации (активности) ионов кальция в анализируемых растворах как основным информационным параметром пущолановой реакции. Целью исследования являлась апробация потенциометрического метода для оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов, а также применение данного подхода для определения рационального количества активной минеральной известьодержащей добавки как компонента вяжущего для получения грунтобетона. **Материалы и методы исследования.** В качестве объектов были выбраны модели глинистого грунта с разным числом пластичности и супесь Архангельской области. Методика потенциометрического анализа заключалась в последовательном добавлении в суспензию (0,5 г грунта на 80 мл дистиллированной воды) 0,015 моль/л раствора гидроксида кальция в количестве от 0,2 до 0,8 мл и измерении потенциала системы при постоянном перемешивании с фиксированной скоростью. **Результаты и обсуждение.** Все исследуемые объекты характеризуются пущолановой активностью, которая увеличивается в ряду: супесь песчанистая → суглинок легкий пылеватый → глина легкая пылеватая ≈ супесь пылеватая – и имеет порядок абсолютных значений, совпадающих с литературными данными. Рациональное количество активной минеральной известьодержащей добавки составило для моделей глинистого грунта 1–2% в зависимости от числа пластичности, а для супеси Архангельского региона – более 2% (от массы грунта в пересчете на массу сухого вещества). **Заключение.** Показана применимость потенциометрического метода анализа с использованием кальцийселективного электрода для оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов на примере моделей глинистых грунтов с разным числом пластичности и супеси Архангельского региона.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: потенциометрический метод, сорбционная емкость, коэффициент гидравлической активности, пущолановая активность, емкость поглощения ионов кальция, высокодисперсный материал, глинистый грунт, активная минеральная добавка, грунтобетон.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследования выполнены с использованием уникальной научной установки «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» САФУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-20013.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Соколова Ю.В., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Шинкарук А.А., Махова Т.А. Потенциометрический метод оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 349–358. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-349-358>. – EDN: КИВHW.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ инженерно-геологических условий показал, что одним из распространенных типов грунтов на севере европейской части России являются глинистые грунты. Так, на территории Ар-

хангельской области, в частности, на Соловецких островах, это глинистые образования, относящиеся к супесям [1, 2]. Данный подкласс дисперсных грунтов обладает такими свойствами, как большая деформируемость под действием нагрузки, плавунное состояние, слабая водостойкость (размокание,

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

высокая гидрофильность, способность к набуханию), пучинистость, липкость, пластичность, емкость катионного обмена и повышенная адсорбционная способность, которые изменяются под действием природно-климатических и техногенных факторов и, как следствие, затрудняют развитие транспортной инфраструктуры для обеспечения качественного и безопасного обслуживания туристических и паломнических маршрутов [3–9].

Для улучшения физико-механических характеристик глинистых грунтов применяют различные методы укрепления и стабилизации, среди которых наиболее эффективными и широко распространенными являются комплексные физико-химические методы, заключающиеся в смешивании грунтов с вяжущими и активными добавками различного состава, позволяющими за счет формирования новых жестких (кристаллизационных) и пластичных (коагуляционных) структурных связей между частицами грунта получать материалы с требуемыми физико-механическими и эксплуатационными характеристиками (грунтобетоны) [10–19].

Так, известно, что при введении в грунт извести или известьсодержащих отходов (например, карбидного ила), характеризующихся высоким содержанием гидроксида кальция, в результате протекания пущолановой реакции образуются цементирующие соединения – гидросиликаты кальция (CSH), гидроалюминаты кальция (CAH) и алюмосиликаты кальция (CASH) [20, 21].

Возможность протекания реакции данного типа на поверхности глинистых частиц связана с их пущолановой активностью. Пущолановая активность – это косвенный показатель эффективности применения высокодисперсных материалов и характеризующий способность активных компонентов в их составе взаимодействовать с гидроксидом кальция [22, 23]. Одной из первых искусственных пущолановых добавок является тонкодисперсная обожженная глина, процессы обжига и измельчения которой требуют существенных энергетических затрат, поэтому производство таких пущоланов экономически невыгодно [24]. Вместе с тем, следует отметить, что пущолановая активность (косвенно выраженная через сорбционную емкость) характерна и для глинистых грунтов в исходном состоянии, не подвергнутых термо- и механоактивации. Так, данный параметр составляет от 18 мг/г для суглинков легких пылеватых до 65 мг/г для глин пылеватых [25, 26]. Это обусловлено особенностями минерального, гранулометрического и микроагрегатного составов и структуры глинистых пород: наличием глинистых минералов (слюдистые, смектиты, каолинит-серпентин, смешанослойные, хлориты) с высоким содержанием (до 61%) природных пущолановых соединений

(SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), нано- и микрометровыми размерами частиц (от тонких пластинок до чешуек, трубок и листоподобных образований длиной от 10 нм до 20 мкм и максимальной толщиной (диаметром) от 1 нм до 2 мкм), кристаллическим строением, высокой удельной поверхностью (от 10 000–75 000 м²/кг у каолинитов до 550 000–900 000 м²/кг у монтмориллонитов) и наличием рентгеноаморфного вещества (до 25%) [1, 27–29].

Существуют различные методы определения пущолановой активности высокодисперсных добавок, среди которых выделяют прямые методы измерения содержания гидроксида кальция в ходе протекания пущолановой реакции (химический, рентгенофазовый, дифференциально-термический, метод Запорожца, метод Фраттини) и косвенные методы испытаний, направленные на измерение физических свойств испытуемого образца (прочность на сжатие, электропроводность, выделение тепла по калориметрическим измерениям) [30]. Вместе с тем, современное развитие инструментальной базы физико-химических методов исследования, характеризующих процесс взаимодействия различных по своей природе компонентов, позволяет расширить перечень возможных методов анализа, применяемых для оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов. Так, например, потенциометрические методы анализа, основанные на измерении электродного потенциала, функционально связанного с концентрацией (активностью) определяемого компонента в испытуемом растворе, являются весьма эффективными с точки зрения точности, экспрессности и трудоемкости.

В процессе протекания пущолановой реакции основным информационным параметром является изменение концентрации ионов кальция (Ca^{2+}) в реакционной среде, потенциометрически это решается путем применения ион-селективного электрода, потенциал которого обладает р_{Ca}-функцией и описывается уравнением (1):

$$E = E_0 + S \lg a_{\text{Ca}^{2+}}, \quad (1)$$

где E_0 – стандартный потенциал электрода, мВ;

S – крутизна линейного участка электродной характеристики, $S = (27 \pm 5)$ мВ/р_{Ca};

$a_{\text{Ca}^{2+}}$ – активность ионов кальция в растворе.

Таким образом, целью исследования являлась апробация потенциометрического метода для оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов на примере моделей глинистых грунтов с разным числом пластичности и супеси Архангельского региона, а также применение данного подхода для определения рационального количества активной минеральной известьсодержащей добавки как компонента вяжущего для получения грунтобетона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны модели глинистого грунта (образцы 1–3) и супесь как один из наиболее представительных типов глинистых грунтов Архангельской области (образец 4). Модели глинистого грунта были получены путем смешивания речного полиминерального песка месторождения «Краснофлотский-Запад» и сапонитсодержащего материала, представляющего многотоннажный отход промышленного обогащения кимберлитовых руд месторождения алмазов имени М.В. Ломоносова и соответствовали разновидностям грунтов по числу пластичности (супеси, суглинку и глине). Компонентный состав моделей глинистых грунтов представлен в табл. 1.

Также в качестве реагентов были использованы 0,015 моль/л раствор гидроксида кальция и растворы хлорида кальция с концентрацией 10^{-5} – 10^{-1} моль/л.

Первоначально для оценки соответствия разработанных моделей глинистым грунтам севера европейской части России, а также предварительной оценки пущолановой активности анализируемых объектов были изучены их состав и свойства. Гранулометрический состав грунтов определяли с использованием комплекса методов исследования: анализа отражения сфокусированного луча на анализаторе Lasentec D600E и фотонно-корреляционной спектроскопии на анализаторе Delsa Nano Series Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer. Элементный состав грунтов в пересчете на оксиды определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX-800 HS. Число пластичности грунтов рассчитывали исходя из значений влажности на границе текучести и влажности на границе скатывания, измеренных в соответствии с ГОСТ 5180–2015. Грунты классифицировали по числу пластичности и содержанию песчаных частиц (2–0,05 мм) по ГОСТ 25100–2020.

Для проведения потенциометрического анализа была собрана установка, представленная на рис. 1. Перед началом проведения эксперимента кальций-селективный электрод типа XC-Ca-001 вымачивали в течение 3 суток в 0,01 моль/л растворе хлорида

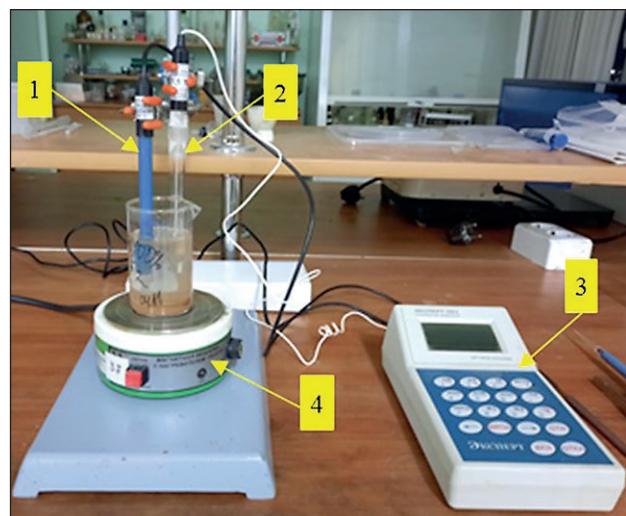


Рис. 1. Экспериментальная установка:

1 – кальций-селективный электрод типа XC-Ca-001; 2 – электрод сравнения; 3 – измерительный преобразователь (иономер Эксперт-001-3.0.1); 4 – мешалка магнитная ПЭ-6110

кальция. После этого электрод тщательно отмывали дистиллированной водой до возможно более низкого значения электродного потенциала и проводили калибровочное измерение в приготовленных стандартных растворах хлорида кальция с концентрацией 10^{-5} – 10^{-1} моль/л, последовательно меняя концентрацию раствора от меньшей к большей. По полученным данным был построен график зависимости потенциала электрода (E) от отрицательного логарифма концентрации ионов кальция в растворе (pX) (рис. 2). Типичная электродная характеристика в координатах потенциал электрода – логарифм активности (концентрации) иона представляет собой прямую линию (уравнение 2) с возможными отклонениями от линейности в области низких концентраций.

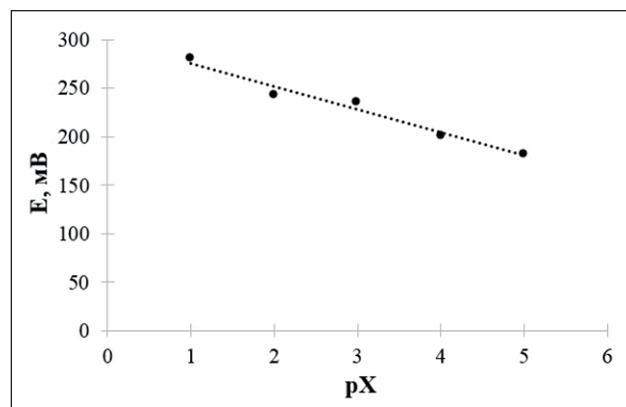


Рис. 2. Калибровочный график

Таблица 1
Компонентный состав моделей глинистых грунтов

№ образца	Содержание компонентов, %	
	песок	сапонитсодержащий отход
1	85	15
2	40	60
3	0	100

Калибровочное уравнение:

$$E = -23,9pX + 297,7. \quad (2)$$

Необходимо отметить, что при проведении экспериментов нами было принято условное равенство активности ионов кальция ($a_{Ca^{2+}}$) их концентрации в растворе ($C_{Ca^{2+}}$). Данный факт связан с использованием калибровочных растворов $CaCl_2$ в основном диапазоне измерений потенциала в областях низкой концентрации иона Ca^{2+} (10^{-3} – 10^{-5} моль/л), для которой согласно теории сильных электролитов значение коэффициента активности (γ) зависимости (3) можно приравнять к единице:

$$a_{Ca^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot C_{Ca^{2+}}. \quad (3)$$

Предварительная подготовка к проведению эксперимента включала также приготовление суспензий при количественном соотношении компонентов: 0,5 г грунта (образцы 1–4) на 80 мл дистиллированной воды.

Методика эксперимента заключалась в последовательном добавлении в каждую суспензию 0,015 моль/л раствора гидроксида кальция в количестве от 0,2 до 0,8 мл и измерении потенциала системы при постоянном перемешивании с фиксированной скоростью. Сравнивая полученное значение потенциала с калибровочным графиком (рис. 1) или рассчитывая по уравнению 2, определяли концентрацию ионов кальция в анализируемой пробе как антилогарифм значений, соответствующих pX . Концентрация ионов кальция в исходных суспензиях находится на границе диапазона измеряемых концентраций ($0,41 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и в расчетах не учитывалась (граница чувствительности электродной функции). Появление в анализируемом образце избытка ионов кальция фиксировали в момент, когда при добавлении раствора гидроксида кальция наблюдался скачок потенциала электрода на величину более, чем ± 3 мВ.

Заданную молярную концентрацию гидроксида кальция рассчитывали исходя из закона эквивалентов по формуле (4):

$$C_{зад} = \frac{C_{Ca(OH)_2} \cdot V_{Ca(OH)_2}}{V_{сusp}}, \quad (4)$$

где $C_{Ca(OH)_2}$ – концентрация раствора гидроксида кальция, добавляемого в суспензию, $C_{Ca(OH)_2} = 0,015$ моль/л;

$V_{Ca(OH)_2}$ – объем добавленного в суспензию 0,015 моль/л раствора гидроксида кальция, мл;

$V_{сusp}$ – суммарный объем суспензии, равный сумме объема дистиллированной воды (80 мл) и добавленного 0,015 моль/л раствора гидроксида кальция, мл.

Принимая, что количество молей ионов кальция равно количеству молей гидроксида кальция, фактическую молярную концентрацию гидроксида кальция определяли по формуле (5):

$$C_{факт} = \frac{C_{Ca^{2+}} \cdot M_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca}}, \quad (5)$$

где $C_{Ca^{2+}}$ – концентрация ионов кальция, определенная потенциометрическим методом, моль/л;

$M_{Ca(OH)_2}$ – молярная масса гидроксида кальция, $M_{Ca(OH)_2} = 74,093$ г/моль;

M_{Ca} – молярная масса кальция, $M_{Ca} = 40,08$ г/моль.

Количество поглощенного гидроксида кальция было рассчитано по формуле (6):

$$\Delta C_{Ca(OH)_2} = C_{зад} - C_{факт}, \quad (6)$$

где $C_{зад}$ – заданная массовая концентрация гидроксида кальция, мг/л;

$C_{факт}$ – фактическая массовая концентрация гидроксида кальция, мг/л.

Так как основной характеристикой известнякового материала, обуславливающей эффективность его применения в качестве активной минеральной добавки и позволяющей установить его минимальное количество для достижения рациональных условий структурообразования грунтобетона, является содержание активного оксида кальция, и, принимая, что количество молей гидроксида кальция равно количеству молей оксида кальция, емкость поглощения гидроксида кальция была пересчитана в емкость поглощения грунтом оксида кальция по формуле (7):

$$\Delta C_{CaO} = \frac{\Delta C_{Ca(OH)_2} \cdot M_{CaO}}{M_{Ca(OH)_2}}, \quad (7)$$

где M_{CaO} – молярная масса оксида кальция, $M_{CaO} = 56,08$ г/моль.

Кроме того, по емкости поглощения оксида кальция был рассчитан коэффициент гидравлической активности с использованием следующей зависимости (8):

$$\Gamma_{\alpha} = \ln^3 \alpha_{CaO}, \quad (8)$$

где α_{CaO} – активность, определяемая поглощением оксида кальция из известкового раствора (равна ΔC_{CaO}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики и классификация грунтов представлены в табл. 2–4.

Сравнение полученных характеристик с литературными и справочными данными показало, что разработанные модельные системы глинистых грунтов (образцы 1–3) по гранулометрическому и элемент-

Таблица 2
Показатели пластичности образцов

Наименование показателя	Значение показателя для образцов			
	1	2	3	4
Верхний предел пластичности – влажность на границе текучести, w_L , ед.	0,23	0,31	0,85	0,27
Нижний предел пластичности – влажность на границе раскатывания, w_p , ед.	0,19	0,23	0,65	0,22
Число пластичности, I_p , ед.	0,04	0,08	0,20	0,05
Классификация грунта по числу пластичности	супесь	суглинок	глина	супесь

Таблица 3
Гранулометрический состав образцов

№ образца	Содержание частиц (%) по фракциям в диапазоне, мм							Классификация грунта по числу пластичности и содержанию песчаных частиц
	1–0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,002	<0,002	
1	—	10,81	46,44	20,85	6,78	0,12	15,00	супесь песчанистая
2	—	5,09	21,85	9,81	3,19	0,06	60,00	суглинок легкий пылеватый
3	—	—	—	—	—	—	100,00	глина легкая пылеватая
4	—	—	1,00	17,73	44,79	19,89	16,59	супесь пылеватая

Таблица 4
Элементный состав образцов (в пересчете на оксиды)

Оксид	Содержание элементов (%) для образцов			
	1	2	3	4
SiO ₂	85,41	67,59	51,75	61,06
MgO	2,91	11,64	19,40	0,83
Al ₂ O ₃	5,80	8,01	9,97	25,39
Fe ₂ O ₃	2,11	6,50	10,41	11,85
CaO	0,84	2,62	4,20	—
TiO ₂	0,19	0,63	1,02	0,65
K ₂ O	0,56	1,15	1,69	—
SO ₃	0,06	0,20	0,32	—
ZrO ₂	—	—	—	0,08
P ₂ O ₅	0,10	0,40	0,66	—
Cr ₂ O ₃	0,02	0,07	0,11	0,03
ZnO	—	0,02	0,03	0,01
BaO	0,03	0,12	0,20	—
MnO	0,02	0,10	0,16	0,09
SrO	0,01	0,02	0,04	—
CuO	0,01	0,02	0,04	—
Na ₂ O	1,16	0,55	—	—
п.п.п.	0,77	0,36	—	0,01

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ному составам и показателям пластичности соответствуют глинистым грунтам севера европейской части России. Кроме того, все исследуемые объекты (образцы 1–4) характеризуются пущцолановой активностью, что подтверждается преобладанием в их составе пылеватых и глинистых частиц размерами менее 20 мкм и наличием природных пущцолановых соединений (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). Однако ранжирование глинистых грунтов по коэффициенту гидравлической активности, рассчитанному с учетом химического состава (в пересчете на оксиды), некорректно ввиду того, что в табл. 4 представлено суммарное содержание элементов, входящих, в том числе, в состав минералов песчаной компоненты грунта, а пущцолановую активность определяют оксиды, составляющие только глинистые минералы, а также рентгеноаморфное вещество.

Полученные экспериментальные значения потенциала электрода (E) в зависимости от объема добавленного раствора гидроксида кальция ($V_{\text{Ca(OH)}_2}$) для разных грунтовых систем, а также математическая обработка результатов эксперимента представлены на рис. 3 и в табл. 5.

При обработке и анализе результатов эксперимента участок функциональных зависимостей $E = f(V_{\text{Ca(OH)}_2})$ в диапазоне объемов раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от 0,2 до 4 мл был исключен из расчета, что обусловлено низкой концентрацией ионов кальция в системе, а также их возможной конкуренцией с молекулами растворителя за активные центры поверхности частиц грунта [31].

Для расчета сорбционной емкости грунтов функциональные зависимости вида $E = f(V_{\text{Ca(OH)}_2})$ были разделены на характерные участки, аппроксимируемые линейными функциями с высокими коэффициентами достоверности аппроксимации ($R = 0,97 \pm 0,03$). Следует отметить, что наблюдается схожий характер изменения потенциала электрода при взаимодействии моделей глинистого грунта (образцы 1–3) с гидроксидом кальция (рис. 3а, 3в, 3д). При добавлении в суспензии 4 мл раствора гидроксида кальция начинает потенциометрически фиксироваться процесс сорбции грунтом ионов кальция. При дальнейшем увеличении объема добавленного раствора гидроксида кальция до определенного значения (участок 1) потенциал электрода остается практически постоянным, тангенс угла наклона линейных функций близок к нулю (синие прямые на рис. 3б, 3г, 3е). Процесс сорбции завершается, когда в системе появляется избыток ионов кальция, и потенциал электрода резко возрастает при увеличении объема добавленного гидроксида кальция (участок 2), что графически отображается линейной функцией с угловым коэффициентом, отличным от нуля (красные прямые на рис. 3б, 3г, 3е).

Характер функциональной зависимости $E = f(V_{\text{Ca(OH)}_2})$ для супеси Архангельского региона (образец 4) (рис. 3ж, 3з) отличается от моделей глинистого грунта (образцы 1–3), что обусловлено особенностями минерального состава грунтов севера европейской части России. При добавлении в суспензию от 4 до 10 мл раствора гидроксида кальция наблюдается установление равновесного потенциала электродной функции на мембране (участок 1) (величина потенциала воспроизводится с точностью ± 3 мВ). При увеличении объема добавленного раствора гидроксида кальция (участок 2) до 13 мл потенциал электрода резко уменьшается, что соответствует протеканию пущцолановой реакции на поверхности глинистых частиц и графически отображается линейной функцией с угловым коэффициентом, отличным от нуля (синяя прямая на рис. 3з). Процесс взаимодействия завершается (участок 3), когда потенциал электрода достигает постоянного значения и тангенс угла наклона линейной функции близок к нулю (красная прямая на рис. 3з).

Решение систем из 2-х линейных уравнений, угловые коэффициенты, свободные члены и коэффициенты достоверности аппроксимации для которых приведены в табл. 5, позволило определить координаты точек пересечения, соответствующих окончанию процесса сорбции (взаимодействия) ионов кальция для каждого образца и указанных на рис. 3 (б, г, е, з). Для значений потенциала электрода в точках пересечения линейных функциональных зависимостей рассчитаны концентрации ионов кальция, заданные и фактические концентрации гидроксида кальция, емкости поглощения грунтом оксида кальция, коэффициенты гидравлической активности и рациональное количество активной

Таблица 5
Результаты математической обработки
экспериментальных данных

№ образца	№ участка	Коэффициенты в уравнении вида $y = ax + b$		R
		a	b	
1	1	0	198,00	1,00
	2	1,07	192,69	0,95
2	1	0,35	189,97	0,97
	2	1,11	183,75	0,99
3	1	$-1 \cdot 10^{-13}$	191,00	1,00
	2	2,02	167,28	0,96
4	2	-2,52	222,28	0,98
	3	-0,17	191,31	0,97

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

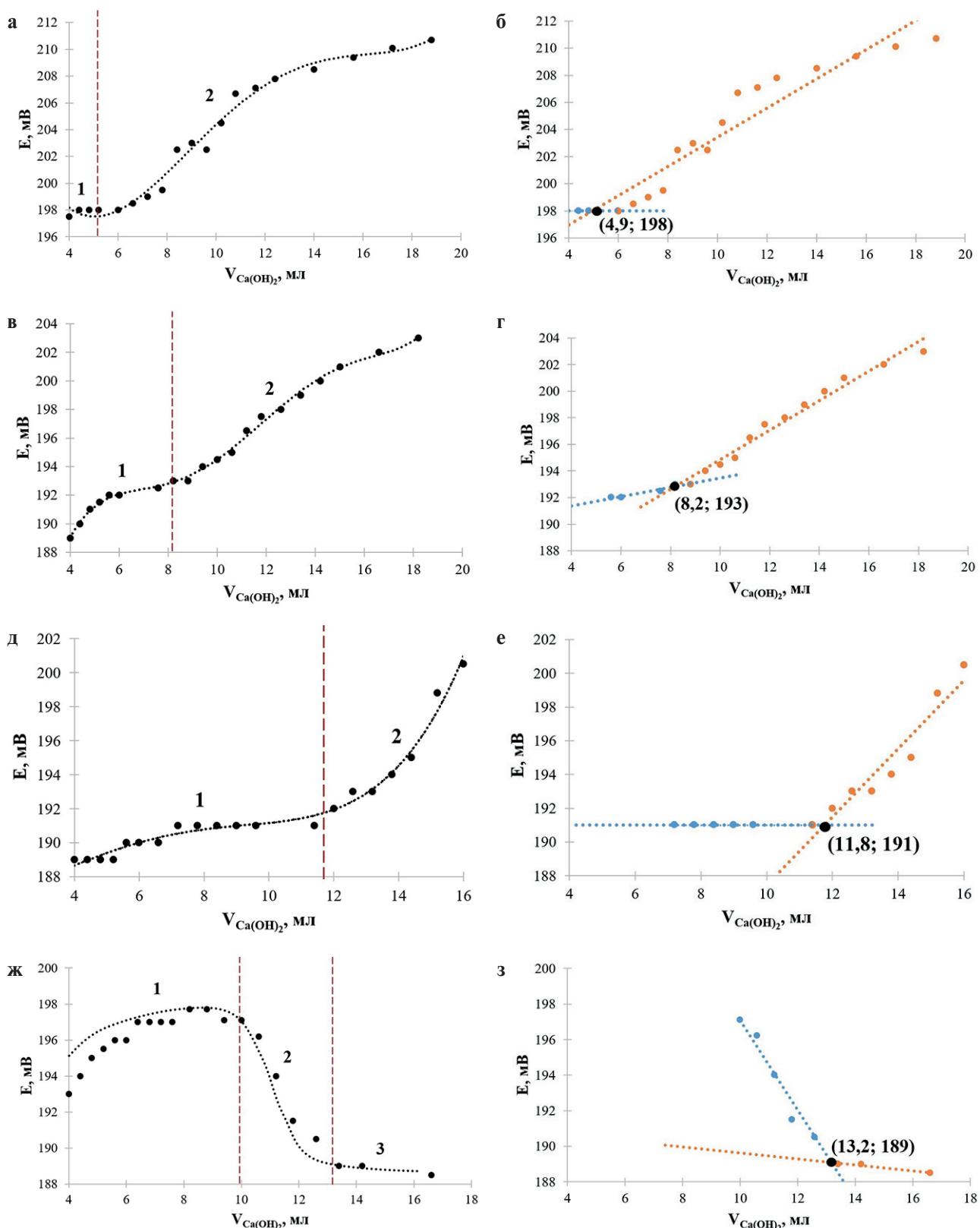


Рис. 3. Функциональные зависимости потенциала электрода от объема добавленного раствора гидроксида кальция для: а, б – образца 1; в, г – образца 2; д, е – образца 3; ж, з – образца 4, где а, в, д, ж – полученные экспериментальные данные; б, г, е, з – математическая обработка результатов эксперимента

Таблица 6

Расчет пущолановой активности и рационального количества активной минеральной добавки для исследуемых образцов

№ образца	Объем добавленного раствора гидроксида кальция $V_{\text{Ca(OH)}_2}$, мл	Объем суспензии $V_{\text{суп}}$, мл	Потенциал электрода Е, мВ	Концентрация ионов Ca^{2+} , рХ	Концентрация ионов $\text{Ca}^{2+} \cdot 10^5$, моль/л	Концентрация ионов Ca^{2+} , мг/л	Концентрация, заданная $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10^3$, моль/л	Концентрация, заданная $\text{Ca}(\text{OH})_2$, мг/л	Концентрация фактическая $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10^5$, моль/л	Концентрация фактическая $\text{Ca}(\text{OH})_2$, мг/л	Емкость поглощения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\Delta C_{\text{Ca(OH)}_2}$, мг/л	Емкость поглощения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\Delta C_{\text{Ca(OH)}_2}$, мг/г грунта	Емкость поглощения CaO , α_{CaO} мг/г грунта	Коэффициент гидравлической активности Γ_α	Рациональное количество активной минеральной добавки (при содержании CaO 100%), %
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	4,9	84,9	198	4,17	6,74	2,70	0,87	64,14	12,45	9,23	54,92	9	6,81	0,64	0,7
2	8,2	88,2	193	4,38	4,16	1,67	1,39	103,33	7,69	5,70	97,63	17	12,87	0,85	1,3
3	11,8	91,8	191	4,46	3,43	1,38	1,93	142,86	6,34	4,70	138,16	25	18,92	0,98	1,9
4	13,2	93,2	189	4,55	2,83	1,13	2,12	157,41	5,23	3,88	153,53	29	21,95	1,03	2,2

известьсодержащей минеральной добавки, представленные в табл. 6.

Полученные результаты показали, что сорбционная емкость и коэффициент гидравлической активности увеличиваются в ряду модель супеси → модель суглинка → модель глины ≈ супесь и имеют порядок абсолютных значений, совпадающих с литературными данными [25, 26, 32]. Данные показатели для супеси и модели глины практически совпадают, что обусловлено, вероятнее всего, преобладанием в гранулометрическом составе исследуемых образцов активных пылеватых и глинистых частиц (более 80%). Однако следует отметить, что пущолановая активность глинистых грунтов в 2–3 раза ниже, чем активных минеральных добавок, подвергнутых предварительной термо- или механоактивации.

Рациональное количество активной минеральной известьсодержащей добавки (при 100%-ном содержании в ее составе активного оксида кальция), необходимое для полного взаимодействия с активной фазой грунта и получения грунтобетонов с требуемыми эксплуатационными характеристиками и рассчитанное с учетом емкости поглощения грунтом оксида кальция, составило для моделей глинистого грунта в зависимости от числа пластичности 1–2%, а для супеси – более 2% (от массы грунта в пересчете на массу сухого вещества).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Исследована пущолановая активность и определено рациональное количество активной мине-

ральной известьсодержащей добавки для моделей глинистых грунтов с разным числом пластичности и супеси Архангельского региона с применением потенциометрического метода. Данный метод основан на определении емкости поглощения ионов кальция путем измерения изменения электродного потенциала, функционально связанного с концентрацией (активностью) ионов кальция в разбавленных растворах, с использованием кальцийселективного электрода.

2. Установлено, что абсолютные значения сорбционной емкости и коэффициента гидравлической активности, рассчитанные по данным потенциометрического анализа, для исследуемых объектов совпадают с литературными данными, что говорит о применимости предложенного экспресс-метода для оценки пущолановой активности высокодисперсных материалов.

3. Глинистые грунты проранжированы по увеличению пущолановой активности в следующей последовательности: супесь песчанистая → суглинок легкий пылеватый → глина легкая пылеватая ≈ супесь пылеватая – что обусловлено особенностями их гранулометрического и минерального составов.

4. Рациональное количество активной минеральной известьсодержащей добавки (при 100%-ном содержании в ее составе активного оксида кальция), обеспечивающее получение грунтобетонов с требуемыми эксплуатационными характеристиками, составило для моделей глинистого грунта в зависимости от числа пластичности 1–2%, а для супеси Архангельского региона – более 2% (от массы грунта в пересчете на массу сухого вещества).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Трофимов В.Т., Вознесенский Е.А., Королев В.А. Инженерная геология России. Том 1. Грунты России. М.: КДУ, 2011. 672 с.
2. Лукина В.А., Лукин А.Ю. Временное ограничение движения транспортных средств по автомобильным дорогам Архангельской области // Промышленное и гражданское строительство. 2012. 10. 44–46.
3. Кузьмин Г.П. Пределы изменения показателей физических свойств грунтов // Наука и образование. 2016. 3(83). 27–32.
4. Павлов А.В., Малкова Г.В. Динамика криолитозоны России в условиях современных изменений климата XX–XXI веков // Изв. РАН, сер.: Географическая. 2010. 5. 44–51.
5. Анисимов О.А., Жирков А.Ф., Шерстюков А.Б. Современные изменения криосферы и природной среды в Арктике // Арктика XXI век: Естественные науки. 2015. 2(3). 24–47.
6. Лебедева М.Д. Лаврова Н.А., Платов Н.А., Потапов А.Д. Об актуальности оценки возможного изменения свойств грунта при инженерных изысканиях в современных условиях техногенеза // Вестник МГСУ. 2009. 2. 120–124.
7. Мурашова Е.Г., Кисель Е.К. Инженерно-геологические свойства глинистых грунтов // Региональные аспекты развития науки и образования в области архитектуры, строительства, землеустройства и кадастров в начале III тысячелетия. 2018. 157–160.
8. Осипов В.И., Карпенко Ф.С., Кальбергенов Р.Г., Кутергин В.Н., Румянцева Н.А. Реологические свойства глинистых грунтов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. 6. 41–51.
9. Вдовин Е.А., Мавлиев Л.Ф., Строганов В.Ф. Пути повышения эффективности укрепления грунтов для строительства дорожных одежд // Вестник СиБАДИ. 2013. 1 (29). 52–58.
10. Pourakbar S., Huat B. A review of alternatives to traditional cementitious binders for engineering improvement of soils. *Int J Geotech Eng.* 2017;11(2):206-2016. <https://doi.org/10.1080/19386362.2016.1207042>
11. Rahgozar M., Saberian M., Li J. Soil stabilization with non-conventional eco-friendly agricultural waste materials: An experimental study. *Transport Geotech.* 2018;14:52-60. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2017.09.004>
12. Firooz A., Guney Olgun C., Firooz A., Baghini M. Fundamentals of soil stabilization. *Int J Geo-Engineering.* 2017;8(26):1-16. <https://doi.org/10.1186/s40703-017-0064-9>
13. Худайкулов Р.М., Мирзаев Т.Л. Применение стабилизаторов для улучшения прочности грунтового основания автомобильных дорог // Транспортные сооружения. 2019. 6 (1). 12. <https://doi.org/10.15862/14SATS119>
14. Лазоренко Г.И. Технологии стабилизации глинистых грунтов с применением наноматериалов // Инженерный вестник Дона. 2018. 1 (48). 107.
15. Безродных А.А., Дмитриева Т.В. Опыт применения грунтобетонов в дорожном строительстве // Инновационные материалы и технологии в дизайне. 2019. 84–85.
16. Траутвайн А.И., Акимов А.Е., Черногиль В.Б. Изучение физико-механических характеристик различных видов грунта, укрепленного отходами клинкерного производства // Строительные материалы и изделия. 2018. 1(3). 43–50.
17. Дмитриева Т.В., Куцына Н.П., Безродных А.А., Строкова В.В., Маркова И.Ю. Эффективность укрепления техногенного грунта минеральными модификаторами // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2019. 7. 14–23. https://doi.org/10.34031/article_5d14bdcc8eca43.21244159
18. Мазгалева А.В., Бобыльская В.А., Лещенко С.И. Грунтобетоны и укрепленные грунты для строительства сельских дорог и сооружений сельскохозяйственных объектов // Теория и практика современной аграрной науки. 2022. 580–584.
19. Свинцов А.П., Харун М.И. Прогнозирование прочности грунтобетона на гидравлическом вяжущем // Промышленное и гражданское строительство. 2016. 11. 76–79.
20. Родыгин К.С., Гырдыкова Ю.В., Анаников В.П. Карбидный шлам – ключевой неорганический компонент устойчивого углеродного цикла // Успехи химии. 2022. 91 (7). RCR5048. <https://doi.org/10.1070/RCR5048>
21. Соколова Ю.В., Нелиубова В.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Реология грунтобетонных смесей на основе полимер-органического связующего с минеральным модификатором // Строительные материалы. 2022. 12. 26–32. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-26-32>
22. Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Ращупкина М.А., Педун Г.А. Цементный камень на кварцезолоцементном вяжущем // Нанотехнологии в строительстве. 2022. 14 (2). 83–88. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-83-88>
23. Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Горев Д.С. Модифицирование бетона гидротермальным нанокремнеземом // Нанотехнологии в строительстве. 2019. 11 (3). 248–265. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-248-265>
24. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Стоянов О.В. Глинистые пущцоланы. Часть 1. Обзор // Вестник технологического университета. 2016. 19 (1). 5–13.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

25. Безродных А.А., Строкова В.В., Маркова И.Ю., Степаненко М.А. Оценка стабилизируемости глинистых грунтов по интегральной активности // Инженерные задачи: проблемы и пути решения. 2021. 13–15.
26. Строкова В.В., Лютенко А.О., Николаенко М.А., Карапупа С.В. Грунтобетоны на основе отходов угледобычи Коркинского месторождения. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 162 с.
27. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 578 с.
28. Вдовин Е.А., Мавлиев Л.Ф., Буланов П.Е. Взаимодействие комплексной добавки на основе октилтриэтоксисилана и гидроксида натрия с основными компонентами грунта дорожного назначения // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета им. В.Г. Шухова. 2015. 1 (31). 165–170.
29. Лютенко А.О., Николаенко М.А., Лебедев М.С. Структурообразование грунтобетонов на основе глинистых грунтов Архангельской алмазоносной провинции при стабилизации цементом // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2008. 2. 25–30.
30. Потапова Е.Н., Манушина А.С., Зырянов М.С., Урбанов А.В. Методы определения пущолановой активности минеральных добавок // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2017. 7–8 (222–223). 29–33.
31. Сютова Е.А., Джигола Л.А. Исследование кинетических закономерностей твердофазного концентрирования ионов кальция природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. 20 (1). 64–78. <https://doi.org/10.17308/sorgchrom.2020.20/2381>
32. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А. Теоретические и технологические аспекты получения микро- и нанодисперсных добавок на основе шунгитосодержащих пород для бетона. Брянск: Изд-во БГИТА, 2013. 231 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Соколова Юлия Васильевна – старший преподаватель кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Высшая инженерная школа, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, yu.sokolova@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6863-9113>

Айзенштадт Аркадий Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и строительной экологии, Высшая инженерная школа, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, a.isenshtadt@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2904-2549>

Фролова Мария Аркадьевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, заведующий кафедрой объектов культурного наследия Северных и Арктических территорий, Высшая инженерная школа, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, m.aizenstadt@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4079-5066>

Шинкарук Анна Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Высшая инженерная школа, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, a.shinkaruk@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3578-5974>

Махова Татьяна Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Высшая инженерная школа, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, t.mahova@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4500-3251>

ВКЛАД АВТОРОВ

Соколова Ю.В. – проведение экспериментальной работы; сбор и систематизация экспериментальных данных; написание исходного текста статьи.

Айзенштадт А.М. – научное руководство; разработка концепции и развитие методологии исследования; составление итоговых выводов.

Фролова М.А. – анализ результатов исследования; перевод рукописи статьи на английский язык.

Шинкарук А.А. – обработка и анализ экспериментальных данных; графическое и табличное представление результатов исследования.

Махова Т.А. – проведение литературного обзора по тематике исследования; вычитывание исходного текста статьи и исправление грамматических, орфографических, пунктуационных и стилистических ошибок.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 11.05.2023; одобрена после рецензирования 05.06.2023; принята к публикации 15.06.2023.

On the possibility of utilizing sodium lignosulfonate as a nano-organic foundation for creating soil-like bodies in the purposes of technogenic-degraded land rehabilitation

Ekaterina S. Dorogaya¹ , Ruslan R. Suleymanov^{1,2} , Elena V. Kuzina¹ , Maria G. Yurkevich^{3*} , Olga N. Bakhmet² 

¹ Ufa Institute of Biology, Ufa Federal Research Centre Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

² Department of Complex Scientific Research, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia

³ Institute of Biology, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. Currently a significant number of quarry restoration strategies have been developed, based on different aspects of soil impact: specifically, mixing the topsoil with the empty rock of exhausted quarries; introducing organic waste; applying mulching and polymer structure formers; using the adapted plants. In this study we attempt to combine the positive aspects of the previously mentioned methods. Therefore, the aim of our research is to create artificial soil-like structures with specified agro-ecological properties. We anticipate further use of the obtained mixture as a layer between the quarry waste material and fertile soil, which is to be applied to the reclaimed surface and followed by the planting of local plant species. **Materials and methods.** Studies on the possibility of reclamation of mine tailings were conducted under conditions of model experiment with sodium lignosulfonate (SL), a waste organic material from the pulp and paper industry, as the organic base for the soil-like body. Fine fraction soil (FS) sampled from the mine tailings was mixed with SL in ratios of 1/0.5, 1/1, and 1/2; to accelerate the decomposition of organic matter depending on the experimental scheme, strains of bacteria *Acinetobacter calcoaceticus* and *Pseudomonas kunningensis* were added. The obtained mixtures have been composting for three months at a room temperature, with regular mixing and maintaining moisture levels. The phytotoxicity of the obtained mixtures was assessed by germinating seeds of a short duration radish variety called "18 days". **Results and discussion.** The application of sodium lignosulfonate (SL) into the fine fraction soil (FS) significantly increased the organic matter content and decreased the acidity of the medium. The fertilizing with nitrogen in the SL experimental variants has led to a significant increase in the content of alkali-hydrolysable nitrogen compared to the variants in the absence of N and the presence of SL. **Conclusion.** The research results showed that the application of sodium lignosulfonate (SL) to the fine fraction soil (FS) contributed to a decrease in acidity, an increase in organic matter and alkali-hydrolysable nitrogen content in the mixture, as well as a reduction in substrate toxicity.

KEY WORDS: sodium lignosulfonate; quarry reclamation; nano-fertilizer; microorganisms.

ACRONYMS LIST: SL – sodium lignosulfonate; FS – fine fraction soil of quarry waste; MO – microorganisms; OM – organic matter; AHN – alkali-hydrolysable nitrogen; N – mineral nitrogen fertilizer.

ACKNOWLEDGMENTS. The research was carried out within the framework of the Russian Science Foundation Grant No. 22-16-00145

FOR CITATION: Dorogaya E.S., Suleymanov R.R., Kuzina E.V., Yurkevich M.G., Bakhmet O.N. On the possibility of utilizing sodium lignosulfonate as a nano-organic foundation for creating soil-like bodies in the purposes of technogenic-degraded land rehabilitation. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15 (4): 359–372. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-359-372>. – EDN: KNZHCW.

INTRODUCTION

Recent studies based on satellite space monitoring show that the loss of the planet's topsoil amount to 16 million hectares annually [1]. Meanwhile, the population of the planet is growing, and the impact of climate

change on natural ecosystems is worsening the issue [2, 3]. In such circumstances, the land shortage needs to be prevented not only through methods of controlled agriculture and soil degradation prevention, but also by actively restoring lost fertile territories. The reclamation of abandoned quarries can provide new types of land use

and mitigate the consequences of soil erosion [4, 5], while the development of secondary forests on degraded areas is of interest due to their potential in carbon sequestration [6]. However, many of the abandoned quarries are not subjected to targeted reclamation, and the self-restoration of disrupted ecosystems can take many years or even decades [7, 8].

In cases of reclamation, the most effective restoration strategy is the application of a soil cover by returning the removed top layer and planting vegetation on the reclaimed areas [9]. In arid and semi-arid regions, the use of such a method is limited by climatic factors such as high evaporation rates and low precipitation amounts. Areas with adverse conditions often face the problem of insufficient suitable soil for creating a new fertile layer [10].

Anthropogenic pressure while the extraction of minerals also creates a negative impact on the biological activity of the region's soils [11]. As a result, even with timely reclamation, the newly created soils do not possess the necessary physical, chemical, and biological characteristics to support a sustainable ecosystem. Soil characteristics directly affect erosion development, plant root development, density and coverage, all of which determine the development of natural vegetation and are key factors in assessing ecological restoration [9].

Over the past years, numerous quarry restoration strategies have been developed based on various aspects of soil impact. There are methods for improving the agrochemical composition of newly developed soils in rehabilitated areas, for example, through the introduction of organic waste [13, 14]. Landscape methods also exist, which involve reducing erosion and protecting soil from adverse climatic conditions by decreasing evaporation and increasing infiltration, such as mulching and the use of polymer structure-formers [15, 16]. Multiple strategies for restoration have been described that are not based on the addition of ameliorants to soils, but rather on creating more resilient ecosystems under conditions that already exist or have minimal impact on soils, for example, the use of plant species adapted to nutrient and water limitations for reclamation. Vegetation with morphological and physiological adaptations to survive and grow in harsh conditions of arid and semi-arid regions is more successful in resisting negative environmental factors [17, 18]. There are also studies [19, 20] that examine the increase in the amount of substrate introduced for reclamation by mixing the topsoil layer with waste rock from exhausted quarries. The authors of the mentioned studies concluded that as a result, the organic matter content increased in the overall mixture, probably due to the improvement of the hydrological function and biomass production, as well as the activity of microorganism dehydrogenases. The improvements spread deeper into the soil profile, thus contributing to the soil function restoration.

Any of the above strategies contributes to the processes of reclamation of disturbed areas, but has its own drawbacks. In the case of adding ameliorants, there are limitations in the ecological requirements for the content of heavy metals, nutrients, acidity of the environment, or resistance to water and wind erosion, even without considering economic factors. In addition, the effective use of ameliorants implies not only improving soil properties but also providing mineral nutrients in accordance with the needs of vegetation. The use of stable plant species for land reclamation should not create competition for the local existing flora, as it negatively affects the region's ecosystems as a whole [21, 22]. The method of mixing soil and quarry rock is limited as the rock is to have a specific structure and should not contain substances that hinder the development of vegetation. For many nonferrous and heavy metals extracting quarries, this condition is not met, as they almost always contain significant amounts of harmful elements for living organisms. In the current research, we attempted to combine the positive aspects of the methods mentioned earlier. To achieve that, we assessed the addition of sodium lignosulfonate (SL) to the substrate sampled from quarry dumps. We propose to further use the resulting mixture as a layer between the quarry dump material and fertile soil, which will be applied to the reclaimed surface and followed by the planting of local plant species.

Widely known, that it is economically efficient utilizing production organic waste as ameliorants. This allows reducing pollution of the environment when accumulating the sludge and using it beneficially in agriculture [13, 23, 24]. In this regard, SL is one of the promising substances. In the process of the chemical processing of wood in cellulose-paper and hydrolysis plants the most difficult-to-utilize part of cellulose – lignin, becomes waste and is usually sent to the storage facilities, where it can be stored for decades due to the limited waste recycling and high resistance to decomposition. The high acidity of such lignin has a negative impact on the environment, acidifying the soil and water, polluting the air basin, and being a dangerous source of ignition [25, 26]. On the other hand, lignin is a natural resource that provides renewable aromatic compounds and is structurally similar to the non-hydrolysable part of humic acid. As a soil additive, it can serve as a source of organic carbon, improving soil nitrogen balance as 1g of carbon helps fix 15–20 mg to 40 mg of atmospheric nitrogen [27, 28], and as a basis for the accumulation and gradual release of mineral components. Lignin is a major component of lignosulfonate. In terms of its impact on the environment, LS has proven sorption ability towards heavy metals, including as a substance used in the treatment of industrial wastewater [29, 38], meaning it will suppress the toxic effects of quarry material. The anti-erosion resistance of SL, highlighted in its use in road construction [31, 38],

will also add a positive effect. Thus, SL can serve both as a substance improving the agrochemical composition of the soil, and as a structural former, and as a component of quarry material, reducing toxicity and allowing for a reduction in the amount of soil used for forming the top layer.

Numerous compositions based on SL have been developed to be used as alternatives to conventional fertilizers in agriculture [25, 33]. Researchers generally agree that the application of SL is more effective when: a) used in combination with mineral components as a source of nutrients for plants [34], and b) after pre-composting to reduce acidity and increase its bioavailability, usually with the involvement of microorganisms that facilitate the decomposition of SL [35, 38, 37, 38]. In the first case, SL is used as a matrix to retain mineral components, while in the second case, it serves as a source of humic substances.

Based on all the aforementioned facts, a model experiment was conducted in laboratory conditions to investigate the possibility of creating soil-like bodies through composting a mixture of sodium lignosulfonate (SL) and fine fraction of quarry waste (FS) with microorganisms additives (MO) and nitrogen fertilizer (N).

2. MATERIALS

2.1 Fine fraction soil of quarry waste (FS). We used for the experiment material from the waste dump of the Kulurtay mine quarry, located in the Baymak district in the southeast of the Republic of Bashkortostan. The deposit was used for the extraction of oxidized gold-bearing ores, copper, zinc, and alluvial gold. The waste rock was stored by forming waste dumps. Currently, mining operations have been completed, the quarry is flooded, and the area has a heavily disturbed relief, with the natural soil cover removed. No reclamation has been carried out after mining cessation. Self-overgrowing has been for at least 30 years (since 1985), and there are visible patches of secondary soil cover formation on the quarry waste dumps, presumably partially alluvial and partially formed

in situ. The vegetation is represented by young birch and pine bushes, with no grass cover.

The material of the quarry waste is dry, white, powdery, with inclusions of yellow and dark orange, represented by grus and gravel. According to literature sources [40], its composition is similar to that of extracted ores and contains elements such as copper, zinc, gold, and silver. The overburden consists of basalts-andesites-basalts-andesite-dacite-riolite subformation of andesite-basalt formation [41]. The content of organic carbon is 0.5%, alkali-hydrolyzable nitrogen is 42 mg/kg of fine sand, and the medium's reaction is strongly acidic ($\text{pH H}_2\text{O} - 2.9$).

The area is characterized by dryness and insufficient moisture supply: the sunshine duration is 1950–2000 hours per year; the average annual air temperature is 1.5–2°C; the average air temperature in July is 17.5–18°C; the amount of precipitation per year is 350–400 mm; the amount of precipitation during the warm period is 250–300 mm; the average number of days with atmospheric drought is 40–45 days per year; the average wind speed is 3.5–4 m/s. The area is distinguished by a high anthropogenic pressure on the natural environment, caused by both mining industry and intensive agriculture [42].

For the model experiment, samples weighing at least 1 kg were collected from multiple points within the inner part of the external quarry slope. The samples were mixed, cleared of large fragments, stones, and plant residue, and sifted through a sieve with a diameter of 1 mm. From the obtained quantity, a portion of approximately 50 g was separated by quartering method for agrochemical analysis of the original substrate. The remaining portion was thoroughly mixed and used in the experiment.

2.2. Sodium lignosulfonate (SL). We used for the experiment waste from a pulp and paper mill, available for purchasing. The liquid form of SL with the technical characteristics presented in the Table 1 was used.

2.3. Mineral Fertilizer (N). In the experiment we used a preparation with a trade mark “Mixed Mineral Fertilizer Ammonium Nitrate with a Complex of minor nutrient elements, N – 33%” produced by LLC “TPK NOV-AGRO”. The content of nutrients by mass frac-

Table 1
Technical characteristics of sodium lignosulfonate

Appearance	Viscous liquid of dark color
Mass fraction of dry matter, %, no less than	50
Ash content to the mass of dry matter, %	27
Hydrogen ion concentration, pH, no less than	4.5
Tensile strength of dried samples, MPa	0.6
Conditional viscosity, sec, no less than	80
Mass fraction of reducing substances to the mass of dry matter, %	15
Density, kg/m ³ , no less than	1280

tion: nitrogen (N) – 33%, boron (B) – 0.03%, copper (Cu) – 0.15%, iron (Fe) – 0.09%, manganese (Mn) – 0.16%, molybdenum (Mo) – 0.002%, zinc (Zn) – 0.04%. The application rate depends on the culture and ranges from 15–20 g/m².

2.4. Microorganisms (MO). Strains Acinetobacter calcoaceticus UOM 22 and Pseudomonas kunningensis CA 3, with proven ability to degrade hydrocarbons [44, 45, 45] were used. Cultures were grown up in the laboratory of biotechnology at the Ufa Institute of Biology, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences. Strains were separately cultivated in liquid medium King B [46], and then mixed in equal proportions. The concentration of microorganisms in the solution was approximately 109 CFU/mL. The recommended dosage for application was 1 mL of the microorganism solution per 300 g of substrate.

2.5. Radish. The phytotoxicity of the obtained mixtures was evaluated by germinating seeds of the fast-growing radish variety called “18 days” [47].

3. METHODS

The experiment was conducted in vegetative containers according to the scheme presented in the Table 2.

Pre-purified fine fraction soil of quarry waste was sieved for more effective interaction with the introduced additives. In the experiment, we used smaller than 1 mm fraction. The amount of introduced SL was calculated on the given weight ratio. Rate of complex fertilizer application N was 1 g per container. Microorganisms were added at a quantity of 1 ml per 300 g of substrate.

After all components were added (except microorganisms, which were added by mixing them in the water for irrigation), the mixtures were thoroughly mixed, then 100 ml of distilled water was added to each mixture and mixed one more time. The obtained samples were left for composting under laboratory conditions at a temperature of 25–26°C, natural lighting, and ventilation. The vessels were moistened as needed, and the number of irrigations and the volume of water were recorded. Every two weeks, after being preliminarily watered and thoroughly mixed, a portion of 20–25 g of the samples was taken for analysis and placed into a freezer to deactivate the life activities of microorganisms.

Sampling for investigation by the composting time were taken at a 3rd day (1st period), a 7th day (2nd period), a 13th day (3rd period), a 27th day (4th period), a 41st (5th period), 56th (6th period), and an 82nd (7th period) day (completion of composting). After the completion of composting, the soil-like mixture was dried to an air-dry state and re-analyzed at a 250th day (8th period) from the launch of the model experiment.

In the selected samples, the content of organic matter (OM) was determined with the Turin method with completion by Orlov and Grindel method, the alkali-hydrolysable nitrogen (AHN) was determined with the Kornfield method, and the pH of the aqueous suspension was determined potentiometrically [39].

Composted mixtures were tested for phytotoxicity with fast-growing radish seeds. A ground and sieved through a 1 mm sieve sample (1 g) was mixed with 10 ml distilled water, stirred. A filter paper was impregnated with the resulting solution. Ten seeds were placed on the surface of the moist

Table 2
Scheme of the model experiment

Experimental options, (proportions)	Composition of the mixture			
	Fine fraction soil of quarry waste, g	Sodium lignosulfonate, g	Nitrogen fertilizer, g	Culture bacteria, ml
1. Control (FS)	300	—	—	—
2. FS/SL (1/0.5)	300	150	—	—
3. FS/SL (1/1)	300	300	—	—
4. FS/SL (1/2)	300	600	—	—
5. FS/SL (1/0.5) + N	300	150	1	—
6. FS/SL (1/0.5) + N + MO	300	150	1	1.5
7. FS/SL (1/1) + N	300	300	1	—
8. FS/SL (1/1) + N + MO	300	300	1	2
9. FS/SL (1/2) + N	300	600	1	—
10. FS/SL (1/2) + N + MO	300	600	1	3
11. FS + MO	300	—	—	1
12. FS + N + MO	300	—	1	1

paper. Control tests were also conducted with filter paper impregnated with distilled water and water extract from FS. Phytotoxicity was evaluated based on the number of germinated seeds and the dry mass of seeds and seedlings in 48 hours. The test was repeated three times for each sample. The obtained data were processed statistically.

4. RESEARCH RESULTS

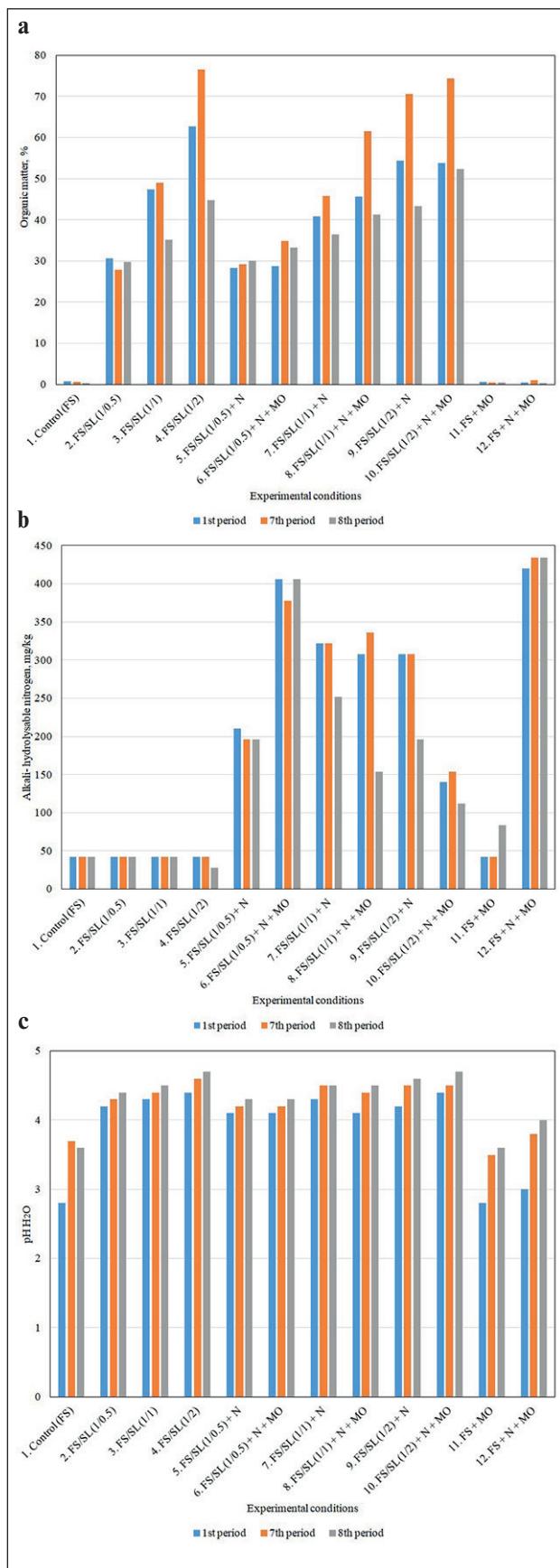
In three days following the beginning of composting (first period), the initial series of samples was collected for examination. The introduction of SL to FS considerably enhanced the content of organic matter and decreased the acidity of the medium. The organic matter content displayed a proportional increase in relation to the growth of SL. Sodium lignosulfonate concentration did not significantly impact the acidity of the fine fraction soil and the content of alkali-hydrolysable nitrogen (Fig. 1, experimental variants 2–4).

It is known that the decomposition of SL occurs slowly, and the availability of organic matter for plant nutrition from it is low [25, 33]. Microorganisms and/or nitrogen fertilizers have been used to intensify the process of organic matter decomposition from SL [34, 35, 36, 37, 38]. Additionally, the application of nitrogen-containing substances contributed to the increase of the extremely low nitrogen level in the substrate (Figure 1b, experimental conditions 5–10, 12).

The application of nitrogen fertilizer on the variants with sodium lignosulfonate compared to variants containing only lignosulfonate led to a significant increase in the content of AHN – alkali-hydrolysable nitrogen. The amount of organic matter was slightly lower compared to similar samples in the absence of N, indicating the beginning of its decomposition process (Fig. 1a). The smallest difference in organic matter content in experimental variants with only lignosulfonate and lignosulfonate + N was observed in the variant 5 (FS /SL (1/0.5) + N). This variant also showed the least increase in the amount of alkali-hydrolysable nitrogen, which does not correspond to the trend of nitrogen fertilizer distribution in the substrate mass (Fig. 1b).

Variant 5 (FS/SL (1/0.5) + N) by mass contains 450 grams of substance, variant 7 (FS /SL (1/1) + N) – 600 grams, and variant 9 (FS/SL (1/2) + N) – 900 grams. However, with the same amount of nitrogen fertilizer applied to these variants, the smallest increase in its content was observed in variant 5 (FS/SL (1/0.5) + N). This result is likely due to an excessive amount of N on the substrate

Fig. 1. Agrochemical properties of SL based mixtures in different periods: the 1st period – 3 days of composting; the 7th period – 82 days of composting; the 8th period – 6 months of after finishing composting



mass, which led to denitrification of nitrogen fertilizer and reduced its beneficial effect. The reaction of the environment in variants with SL and N is similar to variants with SL in the absence of N – the acidity decreased from 2.8 to 4.1–4.4 pH units in all samples (Fig. 1c).

The reaction of microorganisms to sodium lignosulfonate was evaluated with additional variants 11 and 12, with the presence of microorganisms in fine fraction soil and the absence of SL (variant 11); and presence both microorganisms and N (variant 12). According to the analysis results (Fig. 1), it can be seen that the addition of microorganisms to the fine fraction soil without the addition of any other substances does not have a significant effect on its agrochemical properties. The addition of microorganisms in combination with nitrogen fertilizer leads to a significant increase in soil humic acids content and slightly increases the acidity of the medium (up to pH 3 H₂O). At the same time, the concentration of N in the substrate was highest among all samples (1 g of fertilizer per 300 g of substrate), but no loss of nitrogen effect, as discussed in variant 5 (1 g of fertilizer per 450 g of substrate), was observed.

The amount of sodium lignosulfonate added influenced the dynamics of changes in the content of organic matter and alkali-hydrolysable nitrogen in the mixture of with SL, N, and microorganisms (MO). For the variants FS/SL in the ratio of 1/0.5 and 1/1, the content of organic matter was higher compared to the variants containing nitrogen (by 0.3% and 4.8%, respectively), but lower than in the variants with only sodium lignosulfonate (by 2.3% and 1.8%, respectively). Alkali-hydrolysable nitrogen in the presence of microorganisms is higher in the 1/0.5 ratio variant compared to only N (210 mg/kg in the variant FS/SL + N versus 406 mg/kg in the variant FS/SL + N + MO), but becomes lower in the 1/1 ratio variant compared to the corresponding N-only sample (322 mg/kg in the variant FS/SL + N versus 308 mg/kg in the variant FS/SL + N + MO). Variants with the FS/SL (1/2) ratio demonstrate a decrease in both organic matter content (62.7% for the FS/SL variant, 54.4% for FS/SL + N, and 53.8% for FS/SL + N + MO) and alkali-hydrolysable nitrogen (308 mg/kg for FS/SL + N versus 140 mg/kg for FS/SL + N + MO) (Fig. 1).

The assessment of the agrochemical condition of soil-like bodies according to the experimental variants, conducted both at the end of the experiment (the 7th period) and for the second time after drying (the 8th period), showed that the medium reaction of all samples with additives became less acidic over time. In all of the variants, except for the control (variant 1 – fine fraction soil), the acidity values were decreasing (although insignificantly, but consistently for all samples) even after composting, indicating the influence of the introduced components and the continuation of the substrate neutralization reaction (Fig. 1c).

The dynamics of organic matter change was similar in all samples, except for the variations with the FS/SL ratio of 1/0.5. In other cases, samples with additives were characterized by an increase in organic matter content after 82 days of composting (7th period) from 3.24% to 38.27% (maximum value, variant 10 – FS/SL (1/2) + N + MO), followed by a decrease in the level of organic matter content below the initial level by 2.62% (variant 10 – FS/SL (1/2) + N + MO) to 28.58% (variant 4 – FS/SL (1/2)). This reaction is likely due to the growth of microbial mass in the nutrient medium of SL, with a tendency to increase the amount of organic matter with increasing concentration of sodium lignosulfonate and the addition of microorganisms. While substrate was drying (8th period), a decrease in organic matter content was observed [48]. In the variants with a ratio of components FS/SL (1/0.5), the dynamics of changes in OM depending on the additives was less pronounced, while the amount of OM after composting and drying of samples (the 8th period) increased or corresponded to the initial content of OM. In the variants 11 (FS+ MO) and 12 (FS + N + MO), no significant changes were observed. It should be noted that in variant 12 (FS + N + MO), the content of organic matter increased to 1% at the 7th period of sampling and then decreased to 0.3% after 6 months of composting (8th period), which may indicate the prolonged action of microorganisms and their ability to develop in pure fine fraction soil in the presence of nitrogen-containing fertilizers (Fig. 1a).

The change in the content of alkali-hydrolysable nitrogen unidirectionally followed the dynamics of organic matter in the samples. In the overall scheme, samples with the FS/SL ratio of 1/0.5, with no significant changes in alkali-hydrolysable nitrogen content over time, were observed (Fig. 1b).

Testing the obtained mixtures for phytotoxicity showed 100% seed germination in all experimental variants. Radish sprouts appeared simultaneously on the second day of germination and reached a height of 3–4 cm by the end of the germination period (Table 3).

The most successful variant of radish cultivation was observed for a mixture with a ratio of FS/SL (1/0.5) in the presence of nitrogen fertilizer and microorganisms (dry biomass growth was 82.35%) (Table 3).

After completing the experiment and evaluating the samples for organic matter content, alkali-hydrolysable nitrogen, and pH H₂O medium, the obtained data were analyzed with computational methods.

The calculations were performed taking into account the agrochemical analysis data of intermediate samples for all variants based on the following predictors:

1. Initial concentration of introduced additives (SL, N, MO);
2. Number of composting days for all sampling periods: from the 1st to the 8th.

Table 3
Germination rate and dry weight of radish seeds and sprouts

Experimental Variants Phytotoxicity	Share of sprouted seeds, %	Dry weight seeds, g	Dry weight increase, %
1. Control (FS)	100	0.12	21.74
2. FS/SL (1/0.5)	100	0.12	33.33
3. FS/SL (1/1)	100	0.12	50.00
4. FS/SL (1/2)	100	0.13	8.33
5. FS/SL (1/0.5) + N	100	0.12	16.67
6. FS/SL (1/0.5) + N + MO	100	0.09	82.35
7. FS/SL (1/1) + N	100	0.14	30.43
8. FS/SL (1/1) + N + MO	100	0.14	14.29
9. FS/SL (1/2) + N	100	0.12	14.81
10. FS/SL (1/2) + N + MO	100	0.12	15.38
11. FS + MO	100	0.12	21.74
12. FS + N + MO	100	0.10	33.33
13. Control (on filter)	100	0.13	36.00

A regression analysis was conducted to identify the relationship between these factors and the content of organic matter, alkali-hydrolysable nitrogen, and pH H₂O (Table 4, 5).

Upon the analysis, it is possible to assess the presence and direction (direct or inverse) of the relationship between predictors and changing factors, as well as the degree of their influence on each other. The obtained

values of regression statistics (Table 4) indicate the following:

1. The proportion of explained variations (coefficient of determination: R-squared) for all three evaluated indicators is above 0.8 (above 0.9 for OM), demonstrating the high quality of the used model;

2. The Adjusted R-squared decreases slightly, confirming the optimal choice of the number of predictors.

Table 4
Regression statistics data

Indicator	OM, %	AHN, mg/kg	pH H ₂ O
Multiple R	0.96	0.91	0.90
R-squared	0.92	0.83	0.82
Adjusted R-squared	0.91	0.82	0.81
Standard error	6	60	0.24
Observations	96	96	96

Table 5
Coefficients obtained on the application of the regression analyses to assess the degree of influence of predictors on the changing factors of OM, AHN, and pH H₂O

Indicator	OM, %	AHN, mg/kg	pH H ₂ O
Y-intercept	-0.16	40.61	3.18
Duration, days	-0.0002	-0.0625	0.0011
Application of SL, g/g	81.67	25.36	1.96
Application of N, mg/g	-0.63	116.22	0.09
Application of MO, ml/mg	0.80	2.99	-0.0003

Based on the above, it can be assumed that the influence coefficients provide a fairly accurate representation of the significance of each factor in the linear regression. Analysis of the coefficients numerical values showed that the organic matter content is primarily influenced by the amount of SL applied, the change in AHN quantity occurs with the addition of nitrogen, and the soil acidity depends on the application of SL (Table 5).

The values obtained from the calculations are consistent with experimental data and are logically consistent, which is visually confirmed by convergence plots displaying the relationships between experimental and calculated data for each changing factor (Fig. 2).

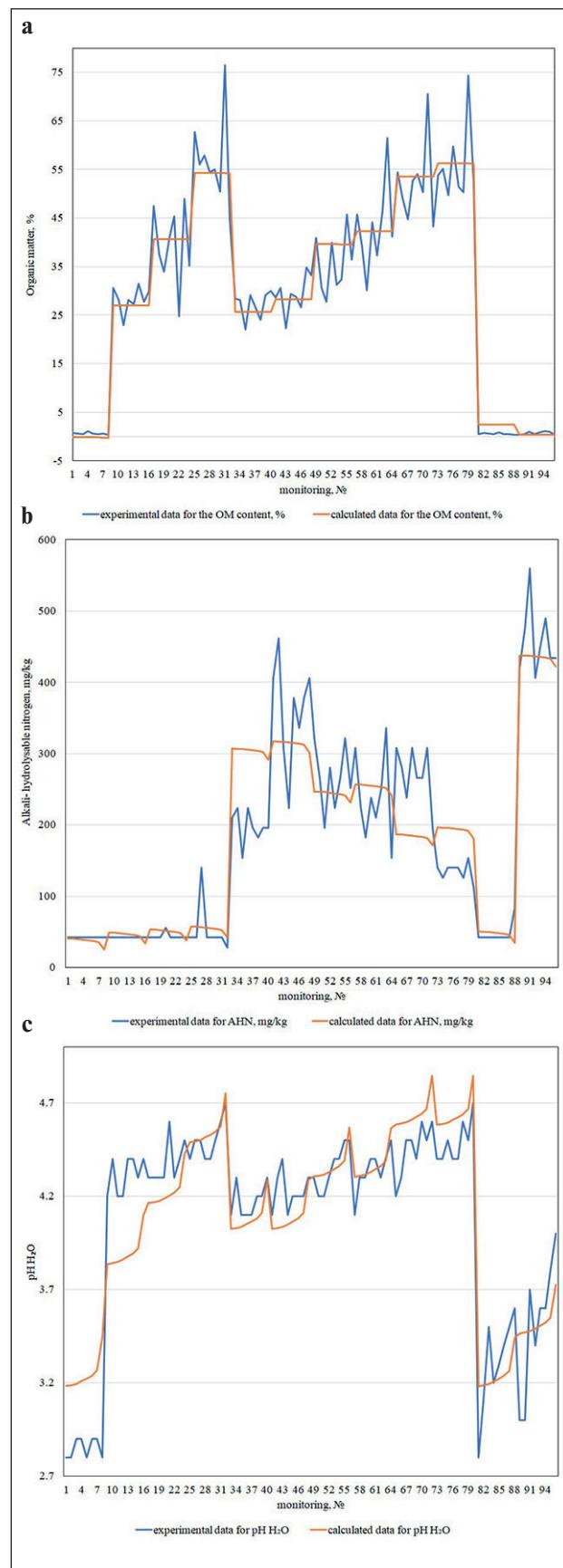
5. DISCUSSION

As noted earlier, for all mixtures containing sodium lignosulfonate, there was an increase in the organic matter and a shift of the reaction medium towards the neutral (Fig. 1a and 1c). The addition of mineral nitrogen fertilizer was a key factor in increasing the content of alkali-hydrolysable nitrogen (Fig. 1b). Regression analysis confirmed that the main predictors with the greatest weight in the formula of the linear regression equation and with a positive impact are the concentration of SL in the mixture for the organic matter and pH of the medium, and the concentration of nitrogen for the alkali-hydrolysable nitrogen content (AHN) (Table 5). The remaining predictors influence the changing factors as follows:

- For the content of organic matter without taking into account the factor that has the main significance (SL concentration): additional application of MO has a positive influence, negative influence – application of N and composting period;
- For the AHN content (without N application): SL concentration and application of MO have a positive influence, but the period of composting has a negative influence;
- For pH (without considering SL concentration): N application and composting period have a positive influence, but MO input has a negative influence.

Such conclusions provide a general direction of the influence of additives on the mixture but do not reflect the essence of the processes occurring when the components interact over time. Let's consider the dynamics of the measured factors for a better understanding of the mechanisms of interaction between them and predictors, based on the ratio of fine-grained soil/sodium lignosulfonate in the mixture.

Fig. 2. Convergence graphs between experimental and calculated data for the OM content (graph a), AHN (graph b) and pH H₂O (graph c)



5.1. Soil grounds with a ratio of SF/SL – 1/0.5. Addition of SL increased the organic matter (OM) content at the beginning of the experiment (1st period) up to 30.7%; for the variant with just SL (Variant 2 – FS/SL), but compared to this variant, the OM content was lower by 2.3% for the mixture with N (Variant 5 – FS/SL + N) and by 2% for the mixture with N+MO (Variant 6 – FS/SK + N + MO) (Fig. 1). By the 8th period, the OM content decreased by 0.9% for the mixture with SL without additives. However, for the variants 5 and 6 (FS/SL + N and FS/SL + N + MO), there was an increase in OM content relative to the initial values by 1.6% and 4.5%, respectively (Fig. 1a). Probably, the decrease in OM content at the beginning of the experiment may indicate that some of it was consumed for the nutrition of microorganisms, and further increase indicated the growth of the bacterial pool, with the bacterial biomass being higher where additional MO was provided. Thus, when the content of organic matter (OM) in the mixture remained at the same level or slightly increased relative to the initial level, its bioavailability in the soil presumably increased. It should be noted that the OM content in the sample with the only SL decreased by 2.9% after 82 days of composting (7th period) compared to the initial content, but then increased by 2% by the 8th period. Such results can be explained by carbon emission during the composting process and subsequent sequestration from the atmosphere when drying the sample, as well as by the ability of microorganisms (MO) in the FS to process OM from SL and thrive on it even without additional input of N or bacterial culture.

The content of AHN, as can be seen from Figure 1b, depends directly only on N application, but MO contributed to its retention and preservation in the substrate – variant 5 (FS/SL + N) contains 196 mg/kg of AHN less than variant 6 (FS/SL + N + MO) at the 1st period. The change in AHN content by the end of the experiment is insignificant – for the variant 5 (FS/SL + N) AHN decreased by 6.7% relative to the initial value, for the variant 6 (FS/SL + N + MO) AHN value has not changed by the 8th period, although at the period 7 it was 6.9% lower than the initial value (Fig. 1b). Apparently, the consumption rate of MO for mineral nitrogen matched the intensity of their organic nitrogen mineralization process, allowing the initial level of AHN content to be maintained.

The pH of the medium has been increasing throughout the entire period of the experiment, from 2.8–2.9 pH up to 4.4 for FS for the variant 2 (FS/SL) and up to 4.3 pH for the variants 5 (FS/SL + N) and 6 (FS/SL + N + MO) (Fig. 1c).

The phytotoxicity test showed 100% germination of radish seeds (Table 3) with an increase in dry biomass growth in the following order: the variant 2 (FS/SL), the variant 5 (FS/SL + N), and the variant 6 (FS/SL + N + MO). The best result (82.35% increase in dry biomass)

was observed in the mixture (FS/SL = 1/0.5) + N + MO (Table 3). Obtained results were likely due to both the high content of AHN (406 mg/kg – the maximum value among the mixtures with SL) and the optimal ratio of available organic matter in the substrate, as it is confirmed by the comparison with the variant 12 (FS + N + MO) with 6.5% more AHN content (434 mg/kg) without SL, with less biomass growth (Fig. 1a and 1b).

5.2. Soilgrounds with a FS/SL ratio of 1/1. Similar to mixtures with a FS/SL ratio of 1/0.5, after the addition of all amendments at the 1st period, the highest organic matter content was observed only in the mixture with SL (variant 3 – FS/SL). The organic matter content in the mixture with FS/SL + N + MO (variant 8) was lower (by 1.8%), and the lowest content (6.6% less than in variant 3 – FS/SL) was observed in the mixture with the only additive N (variant 7 – FS/SL + N) (Fig. 1a). After 82 days of composting (7th period), the organic matter content increased relative to the initial level by: 1.5% for the variant 3 FS/SL), 4.9% for the variant 7 (FS/SL + N), and 15.8% for the variant 8 (FS/SL + N + MO). 6 months after composting (8th period), the organic matter content decreased in comparison to the original levels across all variants by: 12.3% (variant 3 – FS/SL), 4.4% (variant 7 – FS/SL + N), and 4.5% (variant 8 – FS/CSL + N + MO) (Fig. 1a). The amount of AHN in the 7 variant and the variant 8 (FS/SL + N and FS/SL + N + MO) with fertilizer application decreased by 22% and 50% respectively compared to the original levels (Fig. 1b). Obtained results indicate intensive processes of mineral nitrogen uptake for MO nutrition and an increase in their biomass. An increase in organic matter content within the composting process was observed in the variant 3 (FS/SL) where no extra additives were applied, confirming the hypothesis proposed above about the interaction between MO inhabiting the original FS and SL (Fig. 1).

During the experiment, the medium's pH for FS increased from 2.8–2.9 to 4.5 in all experimental variants (Fig. 1c).

The phytotoxicity test showed a 100% germination rate for radish seeds, with the increase in dry biomass progressing in the following order: the variant 8 (FS/SL + N + MO), the variant 7 (FS/SL + N), and the variant 3 (FS/SL). Thus, the best result for the FS/SL ratio of 1/1 was obtained when radish plants were germinated in the presence of only SL in the mixture (50% increase in dry biomass) (Table 3).

5.3. Soilgrounds with a FS/SL ratio of 1/2. After adding all the supplements to the mixtures, the content of OM was decreasing in the following order at the 1st-term: FS/SL mixture (4th variant – 62.7%) > mixture FS/SL + N (9th variant – 54.4%) > mixture FS/SL + N + MO (10th variant – 53.8%) (Fig. 1a). After 82 days of composting (7th period), the organic matter content increased relative to the initial level by: 13.8%, 16.2%, and 20.6%

in each variant, respectively. 6 months after composting (8th period), the organic matter content decreased in comparison to the original levels by: 17.9%, 11.1%, and 1.4% relative to the original level in variants 4 (FS/SL), 9 (FS/SL + N), and 10 (FS/SL + N + MO) (Fig. 1a). These results demonstrate that high initial organic matter content contributed to a more intensive growth of organic matter content during composting. Probably, this indicates a better development of microbial mass with an increase in the amount of OM for nutrition. Additionally, as for the mixtures with the ratio FS/SL – 1/1, the extra introduction of N contributed to the process of organic matter accumulation (Fig. 1a and 1b). In the mixtures with N introduction, the content of AHN decreased not only at the end of the experiment by 36.4% for the variant 9 (FS/SL + N) and by 20% for the variant 10 (FS/SL + N + MO), but in 3 days of composting process (1st period), AHN content has already differed significantly between the variant 9 (FS/SL + N – 308 mg/kg) and the variant 10 (FS/SL + N + MO – 140 mg/kg) (Fig. 1b). This may indicate that for the ratio of FS/SL – 1/2, the amount of N was initially insufficient to maintain a higher level of AHN. At the 7th period, there was an increase in AHN content by 10% for the variant 10 (FS/SL + N + MO), but then it has decreased by the 8th period and reached 80% of the original value (Fig. 1b).

During the experiment, the medium's pH for FS increased from 2.8–2.9 to 4.7 in the variant 4 (FS/SL) and the 10th variant (FS/SL + N + MO), and to 4.6 in the variant 9 (FS/SL + N) (Fig. 1c).

The phytotoxicity test showed 100% seed germination for radish, and the biomass growth was increasing from the variant 4 (FS/SL) to the variant 9 (FS/SL + N), and then to the variant 10 (FS/SL + N + MO). Thus, the most successful result for the FS/SL ratio of 1/2 was achieved by germinating radish plants in the presence of FS/SL + N + MO in the mixture (dry biomass growth of 15.38%). Germination of radish plants in the presence of the FS/SL ratio of 1/2 showed the worst results among all variants (dry biomass growth of 8.33%) (Table 3).

The results obtained for the dynamics of organic matter content during the composting of SL correlate with the findings described by Davide Savy et al. [48]. In their experiment on composting with lignin-based additives to study microbial communities over a period of 180 days, the amount of organic matter initially was increasing and then was decreasing. It was concluded that there was a cessation of sufficient nutrition for the microbial organisms due to the humification of the organic matter and its transition into a less accessible form for decomposition. A similar dynamic of organic matter content can be assumed in conducting our experiment.

Thus, the obtained mixtures not only demonstrated the high content of organic matter and high AHN levels upon the addition of mineral fertilizers but also had

a high probability of gradually transforming into humic acids, which are the basis of soil, albeit requiring further investigation. These mixtures, when utilized as an additive to the nutrient-rich topsoil layer applied on the surface of reclaimed anthropogenic disturbed lands, hold the potential to decrease the volume of soil required for restoration, and enhance its agrochemical properties. This is accomplished through the SL usage as a nanofertilizer, which can contribute to gradual release of carbon and nitrogen for nourishment of soil microorganisms and plants.

The study revealed patterns in the relationship between the initial components and their number to the final values of agrochemical indicators in the mixtures for reclamation of quarry dumps based on SL. It also enabled us to evaluate the processes occurring during the composting of these mixtures. Analysis of the results for phytotoxicity and agrochemical composition indicators showed prospective applicability of the obtained mixtures as additives to quarry dump material during reclamation process. The studied mechanisms of the components' interaction in the mixtures can serve as a basis for planning and developing new mixtures using the same components, but meeting predetermined final parameters. Therefore, the application of SL in the reclamation of technogenic-affected areas will contribute to waste disposal from the wood processing industry, provide a basis for the development and creation of soil-like bodies with predetermined properties, and allow its use as a nanofertilizer.

CONCLUSIONS

Variants combinations of fine fraction soil with sodium lignosulfonate at different ratios of sodium lignosulfonate (0.5, 1, and 2) in the absence extra additives showed organic matter content of 29.8%, 35.2%, and 44.8%, respectively. The addition of SL did not have any significant impact on the content of AHN. Alkali-hydrolysable nitrogen levels for all mixtures was being consistent with the content in fine fraction soil at 42 mg/kg.

When adding 1 gram of mineral nitrogen fertilizer to mixtures with a component ratio of FS/SL – 1/0.5, 1/1, and 1/2, the organic matter content increased up to 30%, 36.5%, and 43.3% respectively. The content of alkali-hydrolysable nitrogen was 196, 252, and 196 mg/kg respectively.

The addition of liquid bacterial culture in the presence of nitrogen fertilizer to the mixtures with sodium lignosulfonate under the same composting and drying experimental conditions resulted in the maximum increase in organic matter content for each of the FS/SL ratios: 33.2%, 41.2%, and 52.4%. The maximum value of AHN content was observed among all the studied mixtures for the variant FS/SL (1/0.5) + N + MO – 406 mg/kg.

Variants without SL addition, both in the presence or absence of nitrogen fertilizer, including the control vari-

ant, did not show significant changes in organic matter content and alkali-hydrolysable nitrogen content.

The medium reaction of all samples with SL content has increased by the end of the experiment (from the original level of FS 2.8–2.9 pH to 4.3–4.7 pH units) depending on the additives and their combination. The introduction of microorganisms into the FS without SL, both in the presence or absence nitrogen fertilizer, contributed to acidification to 4.0 and 3.6 pH units, respectively.

The conducted regression analysis of the obtained experimental data showed that the concentration of lignosulfonate has the greatest impact on the content of organic matter and soil acidity, while the application of nitrogen fertilizer affects the content of alkali-hydrolyzable nitrogen. The content of organic matter in the mixture in-

creased in accordance with the composting period under sufficient moisture. Extra application of microorganisms and nitrogen fertilizer led to an increase in the content of organic matter, while the use of only nitrogen fertilizer contributed to a reduction in the amount of organic matter. Meanwhile, the content of organic matter and alkali-hydrolyzable nitrogen was decreasing over time, and the pH value was increasing.

The phytotoxicity analysis results of the substrate indicate a 100% germination rate of radish plants when germinated in the presence of all the obtained lignosulfonate mixtures. The best results in terms of germination rate and dry mass increase were observed with a mixture containing ($FS/SL = 1/0.5$) + N + MO (dry mass increase of 82.35% and 100% germination rate).

REFERENCES

1. Stockmann U., Minasny B., McBratney A.B. Monitoring changes in global soil organic carbon stocks from space. *Remote Sensing of Environment*. 2022; 281: 113260. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2022.113260>
2. Wang J., Zhen J., Hu W., Chen S., Lizaga I., Zeraatpisheh M., Yang Xi. Remote sensing of soil degradation: Progress and perspective. *International Soil and Water Conservation Research*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2023.03.002>
3. Zika M., Erb K.-H. The global loss of net primary production resulting from human-induced soil degradation in drylands. *Ecological Economics*. 2009; 69(2): 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.06.014>
4. Mi J., Huping H., Simit R., Yongjun Y., Shaoliang Zh., Yifei H., Chen W., Fuyao Ch. Effect of crop cultivation on the soil carbon stock in mine dumps of the Loess Plateau, China. *Science of The Total Environment*. 2020; 741: 139809. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139809>
5. Mukhopadhyay S., Maiti S.K., Masto R.E. Development of mine soil quality index (MSQI) for evaluation of reclamation success: A chronosequence study. *Ecological Engineering*. 2014; 71: 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.001>
6. Sullivan J., Aggett J., Amacher G., Burger J. Financial viability of reforesting reclaimed surface mined lands, the burden of site conservation costs, and carbon payments as reforestation incentives. *Resources Policy*. 2006; 30: 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2006.03.001>
7. Bonifazi G., Cutaia L., Massacci P., Roselli I. Monitoring of abandoned quarries by remote sensing and in situ surveying. *Ecological Modelling*. 2003; 170 (2–3): 213–218. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(03\)00228-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(03)00228-X)
8. Abakumov E., Zverev A., Suleymanov A., Suleymanov R. Microbiome of post-technogenic soils of quarries in the Republic of Bashkortostan (Russia). *Open Agriculture*. 2020; 5 (1): 529–538. <https://doi.org/10.1515/opag-2020-0053>
9. Gentili R., Casati E., Ferrario A., Monti A., Montagnani Ch., Caronni S., Citterio S. Vegetation cover and biodiversity levels are driven by backfilling material in quarry restoration. *CATENA*. 2020; 195: 104839. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104839>
10. Soliveres S., Gutiérrez-Acevedo E., Moghli A., Cortina-Segarra J. Effects of early irrigation and compost addition on soil and vegetation of a restored semiarid limestone quarry are undetectable after 13 years. *Journal of Arid Environments*. 2021; 186: 104401. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2020.104401>
11. Abakumov E.V., Suyundukov Ya.T., Pigareva T.A., Semenova I.N., Khasanova R.F., Biktimerova G.Ya., Rafikova Yu.S., Ilbulova G.R. Biological and sanitary evaluation of Sibaisky quarry dumps of the Bashkortostan Republic. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2016; 95(10): 929–934. (In Russ.). <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-10-929-934>
12. Soliveres S., Gutiérrez-Acevedo E., Moghli A., Cortina-Segarra J. Effects of early irrigation and compost addition on soil and vegetation of a restored semiarid limestone quarry are undetectable after 13 years. *Journal of Arid Environments*. 2021; 186: 104401. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2020.104401>

13. Murali S., Asokan P., Morchhale R.K. Chapter 12 – *High volume fly ash utilization for reclamation of wastelands with special reference to mine spoil and ash back-haul areas for agriculture and forestry*. Editor(s): Gouri Sankar Bhunia, Uday Chatterjee, Anil Kashyap, Pravat Kumar Shit. *Modern Cartography Series*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press; 2021; 10: 243–263. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823895-0.00029-4>
14. Zornoza R., Faz A., Carmona D.M., Martinaz-Martinez S., Acosta J.A. Plant Cover and Soil Biochemical Properties in a Mine Tailing Pond Five Years After Application of Marble Wastes and Organic Amendments. *Pedosphere*. 2012; 22 (1): 22–32. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(11\)60188-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(11)60188-4)
15. Navarro-Pedreño J., Belén Almendro-Candel M., Gómez I., Jordán M.M., Pardo F. Chapter 14 - *Organic Mulching to Improve Mining Soil Restoration*. Editor(s): Jaume Bech, Claudio Bini, Mariya A. Pashkevich. *Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press; 2017; 375–386. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809588-1.00014-1>
16. Zheng M., Huang Zh., Ji H., Qiu F., Zhao D., Bredar A.R.C., Farnum B.H. Simultaneous control of soil erosion and arsenic leaching at disturbed land using polyacrylamide modified magnetite nanoparticles. *Science of The Total Environment*. 2020; 702: 134997. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134997>
17. Ortega R., Domene M.A., Soriano M., Sánchez-Marañón M., Asensio C., Miralles I. Improving the fertility of degraded soils from a limestone quarry with organic and inorganic amendments to support vegetation restoration with semiarid Mediterranean plants. *Soil and Tillage Research*. 2020; 204: 104718. <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104718>
18. Prasad M.N.V., Nakbanpote W., Phadermrod C., Rose D., Suthari, S. Mulberry and Vetiver for Phytostabilization of Mine Overburden. *Bioremediation and Bioeconomy*. 2016; 295–328. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802830-8.00013-7>
19. O'Brien P.L., DeSutter T.M., Ritter S.S., Casey F.X.M., Wick A.F., Khan E., Matthees H.L. A large-scale soil-mixing process for reclamation of heavily disturbed soils. *Ecological Engineering*. 2017; 109, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.09.015>
20. Merino-Martín L., Commander L., Mao Z., Stevens J.C., Miller B.P., Golos P.J., Dixon K. Overcoming top-soil deficits in restoration of semiarid lands: Designing hydrologically favourable soil covers for seedling emergence. *Ecological Engineering*. 2017; 105: 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.04.033>
21. Sampaio A.D., Pereira P.F., Nunes A., Clemente A., Salgueiro V., Silva C., Mira A., Branquinho Cr., Salgueiro P. Bottom-up cascading effects of quarry revegetation deplete bird-mediated seed dispersal services. *Journal of Environmental Management*. 2021; 298: 113472. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113472>
22. Carvalho C., Oliveira A., Caeiro E., Miraldo O., Parrinha M., Sampaio A., Silva C., Mira A., Salgueiro P.A. Insect pollination services in actively and spontaneously restored quarries converge differently to natural reference ecosystem. *Journal of Environmental Management*. 2022; 318: 115450. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115450>
23. Luna L., Pastorelli R., Bastida F., Hernández T., García C., Miralles I., Solé-Benet A. The combination of quarry restoration strategies in semiarid climate induces different responses in biochemical and microbiological soil properties. *Applied Soil Ecology*. 2016; 107: 33–47. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2016.05.006>
24. Tomczyk A., Kubaczyński A., Szewczuk-Karpisz K. Assessment of agricultural waste biochars for remediation of degraded water-soil environment: Dissolved organic carbon release and immobilization of impurities in one- or two-adsorbate systems. *Waste Management*. 2023; 155: 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.10.039>
25. Ariyanta H.A., Sari F.P., Sohail A., Restu W.K., Septiyanti M., Aryana N., Fatriasari W., Kumar A. Current roles of lignin for the agroindustry: Applications, challenges, and opportunities. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023; 240: 124523. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124523>
26. Ерошина Д.М., Лысуха Н.А., Ракова Ю.С. Лигнин – образование, использование, хранение, воздействие на окружающую среду // Экологический вестник. – 2010. – 3: 109–118. [Eroshina D.M., Lysukha N.A., Rakova U.S. Lignin: producting, utilization, keeping, influence on environment. *Jekologicheskij vestnik/Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2010; 3: 109–118 (In Russ.)]
27. Shi W., Zhao H.-Y., Chen Y., Wang J.-S., Han B., Li C.-P., Lu J.-Y., Zhang L.-M. Organic manure rather than phosphorus fertilization primarily determined symbiotic nitrogen fixation rate and the stability of diazotrophic community in an upland red soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2021; 319: 107535. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2021.107535>
28. Химизация земледелия и природная среда / под ред. Минеева В.Г. М.: Агропромиздат, 1990. 287 с. [Mineev V.G. *Chemicalization of agriculture and the natural environment*. Moscow: Agropromizdat, 1990: 287 p. (In Russ.)]
29. Sobek S., Tran Q.K., Junga R., Sajdak M., Werle S. Comparative assessment of liquid product from hydrothermal treatment of lignosulfonate in batch and nozzle reactors for aromatic compounds recovery. *Biomass and Bioenergy*. 2023; 172: 106768. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106768>

30. Yang J., Liu L., An X., Seta F.T., Li C., Zhang H., Luo B., Hu Q., Zhang R., Nie Sh., Cao H. Cheng Zh., Liu H. Facile preparation of lignosulfonate induced silver nanoparticles for high efficient removal of organic contaminants in wastewater. *Industrial Crops and Products*. 2021; 169: 113644. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113644>
31. Barbieri D.M., Hoff I., Mørk, M.B.E. Organosilane and lignosulfonate as innovative stabilization techniques for crushed rocks used in road unbound layers. *Transportation Geotechnics*. 2020; 22: 100308. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2019.100308>
32. Vakili A.H., Ghasemi J., bin Selamat M.R., Salimi M., Farhadi M.S. Internal erosional behaviour of dispersive clay stabilized with lignosulfonate and reinforced with polypropylene fiber. *Construction and Building Materials*. 2018; 193: 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.213>
33. Ahmad U.M., Ji N., Li H., Wu Q., Song C., Liu Q., Ma D., Lu X. Can lignin be transformed into agrochemicals? Recent advances in the agricultural applications of lignin. *Industrial Crops and Products*. 2021; 170: 113646. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113646>
34. Lu J., Cheng M., Zhao Ch., Li B., Peng H., Zhang Y., Shao Q., Hassan M. Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives. *Industrial Crops and Products*. 2022; 176: 114267. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114267>
35. Wang W., Hou Y., Huang W., Liu X., Wen P., Wang Y., Yu Zh., Zhou S. Alkali lignin and sodium lignosulfonate additives promote the formation of humic substances during paper mill sludge composting. *Bioresource Technology*. 2020. 124361. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124361>
36. Abdellah Y.A.Y., Shi Zh.-J., Sun Sh.-Sh., Luo Y.-S., Yang X., Hou W.-T., Wang R.-L. An assessment of composting conditions, humic matters formation and product maturity in response to different additives: A meta-analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 366: 132953. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132953>
37. Volchatova I.V., Medvedeva S.A. Efficiency of Hydrolyzed Lignin Fertilizer for Gray Forest Soil. *Agrohimija/Eurasian Soil Science*. 2014; 11: 30–33 (In Russ.)
38. Yurkevich M.G., Ikkonen E.N. Influence of sodium lignosulfonate on loamy soil and cucumber plants. *Russian journal of resources, conservation and recycling*. 2020; 7(2). Available at: <https://resources.today/PDF/01ECOR220.pdf> (in Russian). <https://doi.org/10.15862/01ECOR220>
39. Carter M.R., Gregorich E.G. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. 2nd Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2007.
40. Gylmutdynova R.A., Michurin S.V., Elizareva E.N. Industrial waste resource potential of ore mining and processing enterprises of the Southern Urals. *Uspehi sovremennoego estestvoznanija/Advances in current natural sciences*. 2017; 2: 68–73 (In Russ.).
41. Salikhov D.N., Kovalev S.G., Belikova G.I., Berdnikov P.G. *The Resources of the Bashkortostan Republic (gold). Part 1*. Ufa: Ecologia, House, 2003. 222 p (In Russ.).
42. Yarapov I.M. *Atlas of the Republic of Bashkortostan*. Ufa: Kitap, 2005: 419 p. (In Russ.).
43. Sharipova Yu.Yu., Kuzina E.V., Mukhamatdyarova S.R., Korshunova Y.Yu., Mahmudov A.R. Biotechnological properties of a new strain—the oil destructor *Acinetobacter Sp*. UOM 22. *Integration of science and higher education in the field of bio- and organic chemistry and biotechnology: materials of the XVI All-Russian Scientific Internet Conference*. Ufa: UGNTU, 2022: 168 p. (In Russ.).
44. Korshunova Y.Yu., Kuzina E.V., Mukhamatdyarova S.R., Loginov D.O., Sharipova Yu.Yu. Screening for hydrocarbon-oxidizing microorganisms resistant to heavy metals and sodium chloride. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*. 2022. 3: 23–30. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2022-0-3-23-30>
45. Kuzina E.V., Rafikova G.F., Mukhamatdyarova S.R., Sharipova Yu.Yu., Korshunova T.Yu. Microbiological preparation for acceleration of the straw destruction and soil fertility increasing. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK/Achievements of Science and Technology of AIC*. 2022; 36(9): 326. (In Russ.) <https://doi.org/10.53859/02352451-2022-36-9-32>
46. King E.D., Ward M.K., Raney D.E. Two Simple Media for the Demonstration of Pyo-Cyanin and Fluorescin. *Journal of laboratory and clinical medicine*. 1954; 44: 301–307.
47. Filatov E.N., Polushin I.P., Kuznetsov N.S. Assessment of seeds similarity. *Modern problems and directions of agroengineering development in Russia: collection of scientific articles of the International Scientific and Technical Conference*. Kursk: Kursk State Agricultural Academy named after I.I.Ivanov, 2021: 147–150.
48. Savy D., Mercl F., Cozzolino V., Spaccini R., Cangemi S., Piccolo A. Soil amendments with lignocellulosic residues of biorefinery processes affect soil organic matter accumulation and microbial growth. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020; 8 (8): 3381–3391. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07474>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ekaterina S. Dorogaya – postgraduate student, Ufa Institute of Biology UFRC RAS, Ufa, Russia, ekaterina.s.dorogaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4553-1465>

Ruslan R. Suleymanov – Dr. Sci. (Biol.), Professor, Department of Complex Scientific Research KarRC RAS, Ufa Institute of Biology UFRC RAS, Petrozavodsk, Ufa, Russia, soils@mailu, <https://orcid.org/0000-0002-7754-0406>

Elena V. Kuzina – Cand. Sci. (Biol), Senior Researcher, Ufa Institute of Biology UFRC RAS, Ufa, Russia, misshalen@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6905-0108>

Maria G. Yurkevich – Cand. Sci. (Agro), The head of the laboratory of ecology and geography of soils, The Institute of Biology – a separate division of the Federal State Budget Institute of Science of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences (KarRC RAS), Petrozavodsk, Russia, svirinka@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0458-5734>

Olga N. Bakhmet – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Biol.), General Director of the Federal State Budget Institute of Science of the Federal Research Center of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (KarNC RAS), Petrozavodsk, Russia, bahmet@krc.kareliaru, <https://orcid.org/0000-0002-5093-3285>

CONTRIBUTIONS OF THE AUTHORS

Ekaterina S. Dorogaya, Elena V. Kuzina – conducting experiments.

Ruslan R. Suleymanov, Maria G. Yurkevich – preparation of the article.

Olga N. Bakhmet – general management.

The authors declare no conflict of interests.

The article was submitted 11.07.2023; approved after reviewing 03.08.2023; accepted for publication 05.08.2023.

О возможностях использования лигносульфоната натрия в качестве наноорганической основы для создания почвоподобных тел в целях рекультивации техногенно-деградированных земель

Екатерина Сергеевна Дорогая¹ , Руслан Римович Сулейманов^{1,2} , Елена Витальевна Кузина¹ ,
Мария Геннадьевна Юркевич^{3*} , Ольга Николаевна Бахмет² 

¹ Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

² Отдел комплексных научных исследований КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

³ Институт биологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: svirinka@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В настоящее время разработано значительное количество стратегий восстановления карьеров, основывающихся на разных аспектах воздействия на почву: смешивания верхнего слоя почвы с пустой породой выработанных карьеров; внесения органических отходов; применения мульчирования и полимерных структурообразователей; использования адаптированных растений. В данном исследовании мы предприняли попытку объединить положительные стороны перечисленных ранее методов. В связи с чем целью наших исследований явилось создание искусственных почвоподобных тел с заданными агроэкологическими свойствами. Предполагаем дальнейшее использование полученной смеси в качестве прослойки между материалом отвалов карьера и плодородной почвой, наносимой на рекультивируемую поверхность с последующей высадкой местных видов растительности. **Материалы и методы.** Исследования по изучению возможности рекультивации отвалов выработанного рудника проводились в условиях модельного опыта с использованием в качестве органической основы почвоподобного тела отхода целлюлозно-бумажной промышленности – лигносульфоната натрия (ЛН). Отобранный с отвалов рудника мелкозем (М) смешивали с ЛН в соотношении 1/0,5, 1/1 и 1/2, для ускорения разложения органического вещества в зависимости от схемы опыта добавляли штаммы бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* и *Pseudomonas kuringensis*. Полученные смеси компостировались в течение трех месяцев при комнатной температуре, перемешивании и поддержании режима влажности. Фитотоксичность полученных смесей оценивалась при проращивании семян скороспелого редиса с торговым названием «18 дней». **Результаты и обсуждение.** Внесение ЛН в мелкозем существенно повысило содержание органического вещества и снизило кислотность среды. Внесение азота на вариантах с ЛН по сравнению с вариантами, содержащими только ЛН, привело к значительному увеличению содержания щелочногидролизуемого азота. **Заключение.** Результаты исследований показали, что добавление лигносульфоната натрия к мелкозему способствует снижению кислотности, увеличению содержания органического вещества и щелочногидролизуемого азота в смеси, а также снижению токсичности субстрата.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: лигносульфонат натрия; рекультивация карьеров; нанодобрение; микроорганизмы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ: ЛН – лигносульфонат натрия; М – мелкозем отвалов карьера; МО – микроорганизмы; ОВ – органическое вещество; ЩГА – щелочногидролизуемый азот; Н – минеральное азотное удобрение.

БЛАГОДАРНОСТИ. Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 22-16-00145.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Дорогая Е.С., Сулейманов Р.Р., Кузина Е.В., Юркевич М.Г., Бахмет О.Н. О возможности использования лигносульфоната натрия в качестве наноорганической основы для создания почвоподобных тел в целях рекультивации техногенно-деградированных земель // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 4. С. 359–372. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-359-372>. – EDN: KNZHCW.

ВВЕДЕНИЕ

Последние исследования, основанные на использовании спутникового космического монито-

ринга, показывают, что потери верхнего почвенного слоя планеты составляют 16 миллионов гектар ежегодно [1]. В то же время происходит постоянный рост численности населения планеты и усугубляется

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

влияние климатических изменений на природные экосистемы [2, 3]. В таких условиях необходимо не только предотвращать дефицит земель методами контролируемого земледелия и борьбы с деградацией почв, но и интенсивно восстанавливать утраченные плодородные территории. Рекультивация заброшенных карьеров может обеспечить новые виды землепользования и смягчить последствия эрозии почв [4, 5], а развитие вторичного леса на деградированных участках представляет интерес в связи с потенциалом связывания атмосферного углерода [6]. Тем не менее, многие из заброшенных карьеров не подвергаются целенаправленной рекультивации, а самовосстановление нарушенных экосистем затягивается на многие годы и даже десятилетия [7, 8].

В случаях проведения рекультивации наиболее эффективной стратегией восстановления является нанесение почвенного покрова путем возвращения снятого поверхностного слоя и насаждение растительности на рекультивируемых участках [9]. В засушливых и полузасушливых регионах применение такого метода ограничено климатическими факторами, такими как высокая испаряемость и низкое количество осадков. Часто для местности с подобными условиями существует проблема нехватки достаточного количества почвы, подходящей для создания нового плодородного слоя [10]. Антропогенная нагрузка при добыче ископаемых также оказывает негативное влияние на биологическую активность почв региона [11]. В результате даже при вовремя проведенной рекультивации новые созданные почвы не обладают необходимыми физическими, химическими и биологическими характеристиками для поддержки устойчивой экосистемы [12]. Характеристики почвы напрямую влияют как на развитие эрозии, так и на укоренение растений, их плотность и покрытие, то есть на все те факторы, которые определяют развитие естественной растительности и являются ключевыми для оценки экологического восстановления [9].

За последние годы было разработано множество стратегий восстановления карьеров, основывающихся на разных аспектах воздействия на почву. Так, существуют методы улучшения агрохимического состава новых почв на восстанавливаемой территории, например, за счет внесения органических отходов [13, 14]. Или такие ландшафтные методы, предполагающие уменьшение степени эрозии и защиту почвы от неблагоприятных климатических условий за счет снижения испарения и увеличения инфильтрации, как, например, мульчирование и применение полимерных структурообразователей [15, 16]. Описаны стратегии восстановления, основанные не на внесении мелиорантов в почвы, а на создании более устойчивых экосистем в тех условиях, которые уже имеются, или с незначительным влиянием на по-

чвы, например, с использованием для рекультивации адаптированных к нехватке питательных веществ и воды видов растений. Растительность, имеющая морфологические и физиологические приспособления, позволяющие выживать и расти в суровых условиях засушливых и полузасушливых районов, успешнее противостоит негативным факторам среды [17, 18]. Существуют также исследования [19, 20], рассматривающие увеличение количества вносимого для рекультивации субстрата при смешивании верхнего слоя почвы с пустой породой выработанных карьеров. Авторы работ пришли к заключению, что в результате в общей смеси увеличивалось содержание органического вещества, вероятно, за счет улучшения гидрологической функции и производства биомассы, а также активности дегидрогеназ микроорганизмов. При этом улучшения распространялись глубже по профилю и таким образом способствовали восстановлению функции почвы.

Каждая из перечисленных стратегий способствует процессам рекультивации нарушенных территорий, но имеет собственные недостатки. В случаях внесения мелиорантов, даже без учета экономических факторов, существуют ограничения в экологических требованиях по содержанию тяжелых металлов, питательных элементов, кислотности среды или устойчивости в проявлении водной и ветровой эрозии. Кроме того, эффективное использование мелиорантов предполагает не только улучшение свойств почв, но и выделение минеральных питательных веществ в соответствии с потребностями растительности. Используемые для рекультивации устойчивые виды растений не должны создавать конкуренции местной флоре, так как это отрицательно влияет на экосистемы региона в целом [21, 22]. Метод смешивания почвы с породой карьера ограничен тем, что порода должна быть определенной структуры и не должна содержать веществ, препятствующих развитию растительности. Для многих карьеров по добыче цветных и тяжелых металлов это условие не соблюдается, в них практически всегда содержатся значительные количества вредных для живых организмов элементов.

В данном исследовании мы предприняли попытку объединить положительные стороны перечисленных ранее методов. Для этого оценили внесение лигносульфоната натрия (ЛН) в субстрат, отобранный с отвалов карьера. Предполагаем дальнейшее использование полученной смеси в качестве прослойки между материалом отвалов карьера и плодородной почвой, наносимой на рекультивируемую поверхность с последующей высадкой местных видов растительности.

Известно, что наиболее экономически выгодно использовать в качестве мелиорантов органические отходы производств. Это позволяет снизить загряз-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

нение местности при накапливании шлама и использовать его с выгодой в сельском хозяйстве [13, 23, 24]. В этом плане ЛН является одним из перспективных веществ. При химической переработке древесины на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях наиболее трудно утилизируемая часть целлюлозы — лигнин — становится отходом и отправляется в накопители, где хранится десятилетиями вследствие небольшой степени вторичной переработки и высокой стойкости к разложению. При этом из-за высокой кислотности такого лигнина он оказывает негативное действие на окружающую среду, подкисляет почву и воду, загрязняет воздушный бассейн и является опасным источником возгорания [25, 26]. С другой стороны, лигнин — это природный ресурс, который обеспечивает возобновляемые ароматические соединения и по молекулярному составу сходен с негидролизуемой частью гуминовой кислоты. В качестве почвенной добавки он может служить как источником органического углерода, улучшая вместе с тем азотный баланс почв, так как 1 г углерода помогает фиксировать от 15–20 до 40 мг атмосферного азота [27, 28], так и основой для накопления и постепенного высвобождения минеральных компонентов. Со стороны влияния на экологию ЛН имеет доказанную сорбционную способность к тяжелым металлам, в том числе, в качестве вещества, применяемого при очистке производственных сточных вод [29, 38], то есть будет подавлять токсическое действие материала карьера. Противоэррозионная устойчивость ЛН, отмеченная в его использовании при дорожном строительстве [31, 38], также внесет положительный эффект. Таким образом, ЛН будет выступать и как вещество, улучшающее арохимический состав почв, и как структурообразователь, и как компонент материала карьера, снижающий токсичность и позволяющий уменьшить количество используемой почвы для формирования верхнего слоя.

К настоящему времени разработано множество составов на основе ЛН в качестве альтернативы удобрениям для применения в сельском хозяйстве [25, 33]. Исследователи в большинстве своем сходятся во мнении, что применение ЛН более эффективно, если: а) использовать его совместно с компонентами, являющимися источником минеральных веществ [34] для лучшего питания растений; б) после предварительного компостирования для снижения кислотности ЛН и увеличения его биодоступности, обычно с участием микроорганизмов, способствующих ускорению разложения ЛН [35, 38, 37, 38]. В первом случае ЛН используется как матрица для удержания минеральных компонентов, во втором — как источник гумусовых веществ.

В связи с чем, основываясь на всех вышеперечисленных фактах, в лабораторных условиях был

проведен модельный опыт по изучению возможности создания почвоподобных тел путем компостирования в смеси лигносульфоната натрия (ЛН) и мелкозема (М) с добавлением микроорганизмов (МО) и азотного удобрения (N).

2. МАТЕРИАЛЫ

2.1. Мелкозем (М). В качестве основы в опыте использовался материал с отвала карьера выбранного рудника Кульюртау, расположенного в Баймакском районе на юго-востоке Республики Башкортостан. Месторождение использовалось для добычи окисленных золотосодержащих руд, меди, цинка и россыпного золота. Складирование вскрышных пород осуществлялось формированием отвалов. В настоящее время выработка завершена, карьер затоплен, местность имеет сильно нарушенный рельеф, естественный почвенный покров срезан. Рекультивация после прекращения добычи не проводилась. Самозарастание составляет не менее 30 лет (с 1985 г.), на отвалах карьера заметны отдельные участки формирования вторичного почвенного покрова, предположительно, частично наносного, частично сформированного на месте. Растворимость представлена молодыми зарослями бересклета и сосен, травяной покров отсутствует.

Материал отвалов карьера сухой белесый порошистый с вкраплениями желтого и темно-оранжевого, представлен дресвой и щебнем. Согласно литературным источникам [40], по составу схож с добываемыми рудами и содержит такие элементы, как медь, цинк, золото и серебро. Вскрышные породы сложены рудами базальт-андезито-базальт-андезит-дацит-риолитовой субформацией андезитобазальтовой формации [41]. Содержание органического углерода — 0,5%, щелочногидролизуемого азота — 42 мг/кг мелкозема, реакция среды сильнокислая ($\text{pH H}_2\text{O} = 2,9$).

Местность относится к сухим с недостаточной влагообеспеченностью: продолжительность солнечного сияния — 1950–2000 часов/год; среднегодовая температура воздуха — 1,5–2°C; средняя температура воздуха в июле — 17,5–18°C; количество осадков в год — 350–400 мм; количество осадков в теплый период — 250–300 мм; среднее число дней с атмосферной засухой — 40–45 дней/год; средняя скорость ветра — 3,5–4 м/с. Район отличается высокой антропогенной нагрузкой на природную среду, обусловленную как горнодобывающей промышленностью, так и интенсивным сельским хозяйством [42].

Для модельного опыта в нескольких точках внутренней части внешнего отвала карьера отбирали пробы весом не менее 1 кг. Пробы перемешивали, освобождали от крупных обломков, камней и остат-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ков растительности, просеивали через сито диаметром 1 мм. Из полученного количества методом квартования отделяли навеску около 50 г для агрохимического анализа исходного субстрата. Остаток тщательно перемешивали и использовали в эксперименте.

2.2. Лигносульфонат натрия (ЛН). Использовали отход целлюлозно-бумажного комбината, доступный в продаже. В опыте применяли жидкую форму ЛН с техническими характеристиками, представленными в табл. 1.

Таблица 1
Технические характеристики лигносульфоната натрия

Внешний вид	Вязкая жидкость темного цвета
Массовая доля сухих веществ, %, не менее	50
Массовая доля золы к массе сухих веществ, %	27
Концентрация ионов водорода, pH, не менее	4,5
Предел прочности на растяжение высушенных образцов, МПа	0,6
Вязкость условная, сек, не менее	80
Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ, %	15
Плотность, кг/м ³ , не менее	1280

Таблица 2
Схема модельного опыта

Варианты опыта, (пропорции)	Состав смеси			
	Мелкозем, г	Лигносульфонат натрия, г	Азотное удобрение, г	Жидкая культура бактерий, мл
1. Контроль (М)	300	—	—	—
2. М/ЛН (1/0,5)	300	150	—	—
3. М/ЛН (1/1)	300	300	—	—
4. М/ЛН (1/2)	300	600	—	—
5. М/ЛН (1/0,5) + N	300	150	1	—
6. М/ЛН (1/0,5) + N + MO	300	150	1	1,5
7. М/ЛН (1/1) + N	300	300	1	—
8. М/ЛН (1/1) + N + MO	300	300	1	2
9. М/ЛН (1/2) + N	300	600	1	—
10. М/ЛН (1/2) + N + MO	300	600	1	3
11. М + MO	300	—	—	1
12. М + N + MO	300	—	1	1

2.3. Минеральное удобрение (N). В опыте применяли препарат с торговым названием «Удобрение смесевое минеральное Селитра аммиачная с комплексом микроэлементов, марки N-33%», произведенное ООО «ТПК «НОВ-АГРО». Содержание элементов питания по массовой доле: азот (N) – 33%, бор (B) – 0,03%, медь (Cu) – 0,15%, железо (Fe) – 0,09%, марганец (Mn) – 0,16%, молибден (Mo) – 0,002%, цинк (Zn) – 0,04%. Норма внесения в зависимости от культуры – от 15–20 г/м².

2.4. Микроорганизмы (МО). Использовались штаммы *Acinetobacter calcoaceticus* UOM 22 и *Pseudomonas kunningensis* CA 3 с доказанной способностью к деструкции углеводородов [44, 45, 45]. Культуры нарабатывали в лаборатории биотехнологий Уфимского института биологии УФИЦ РАН. Штаммы выращивались отдельно на жидкой среде Кинг В [46], затем культуры смешивали в равных количествах. Концентрация микроорганизмов в растворе составляла около 10⁹ КОЕ/мл. Рекомендуемая доза для внесения – 1 мл раствора микроорганизмов на 300 г субстрата.

2.5. Редис. Фитотоксичность полученных смесей оценивалась при проращивании семян скороспелого редиса с торговым названием «18 дней» [47].

3. МЕТОДЫ

Опыт проводился в вегетационных сосудах по схеме, представленной в табл. 2.

Предварительно очищенный мелкозем просеивали для более эффективного взаимодействия с вно-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

симыми добавками. В эксперименте использовалась фракция меньше 1 мм. Количество вносимого ЛН рассчитывалось из заданного соотношения по весу. Норма комплексного удобрения N составляла 1 г на каждый сосуд. Микроорганизмы вносили в количестве 1 мл на 300 г субстрата.

После добавления всех компонентов (кроме микроорганизмов, их вносили путем добавления в воду для полива) смеси тщательно перемешивались, затем в каждую добавляли по 100 мл дистиллированной воды и вновь перемешивали. Полученные образцы оставляли для компостирования в лабораторных условиях при температуре 25–26°C, естественном освещении и проветривании. По мере необходимости сосуды увлажняли. Количество поливов и объем воды фиксировали. Раз в две недели из образцов, при предварительном увлажнении и тщательном перемешивании, отбирали навеску для анализа 20–25 г, которую затем помещали в морозильную камеру для деактивации жизнедеятельности микроорганизмов.

Отборы проб для анализа по времени компостирования проводили на 3 (1 срок), 7 (2 срок), 13 (3 срок), 27 (4 срок), 41 (5 срок), 56 (6 срок) и 82 (7 срок) сутки (завершение компостирования). После завершения компостирования почвоподобная смесь высушивалась до воздушно-сухого состояния и повторно анализировалась на 250 сутки (8 срок) после начала модельного опыта.

В отобранных образцах определяли содержание органического вещества (OB) по методу Тюрина с окончанием по Орлову и Гриндель, щелочногидролизуемого азота (ЩГА) – по Корнфилду и pH водной суспензии – потенциометрически [39].

Компостированные смеси проверяли на фитотоксичность с использованием семян скороспелого редиса. В протертый и просеянный через сито диаметром 1 мм образец массой 1 г добавляли 10 мл дистиллированной воды, перемешивали и полученным раствором пропитывали фильтровальную бумагу. На поверхность влажной бумаги выкладывали по 10 семян. Контролем также была фильтровальная бумага, пропитанная дистиллированной водой и водной вытяжкой с мелкоземом. Фитотоксичность оценивали по количеству проросших семян и сухой массе семян и проростков через 48 часов. Повторность теста трехкратная. Полученные данные обрабатывались статистически.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Через три дня (1 срок) от начала компостирования была отобрана первая серия проб для анализов. Внесение ЛН в мелкозем существенно повысило содержание органического вещества и снижало кислотность среды. Содержание органического вещества

росло пропорционально увеличению доли ЛН. Концентрация лигносульфоната натрия не оказала значимого влияния на кислотность мелкозема и содержание в нем щелочногидролизуемого азота (рис. 1, варианты опыта 2–4).

Известно, что деструкция ЛН идет медленно и доступность органического вещества для питания растений из него низкая [25, 33]. Для интенсификации процесса разложения органического вещества из ЛН применялись микроорганизмы и/или азотные удобрения [34, 35, 36, 37, 38]. Внесение азотсодержащих веществ, кроме того, способствовало повышению крайне низкого уровня азота в субстрате (рис. 1б, варианты опыта 5–10, 12).

Внесение азотного удобрения на вариантах с лигносульфонатом натрия по сравнению с вариантами, содержащими только ЛН, привело к значительному увеличению содержания ЩГА. Количество органического вещества при этом было несколько ниже, чем у аналогичных проб без N, что может указывать на начало процесса его разложения (рис. 1а). Наименьшее различие в содержании органического вещества между вариантами только с ЛН и ЛН + N наблюдалось в варианте 5 (М/ЛН (1/0,5) + N). Для этого варианта также характерно наименьшее повышение количества щелочногидролизуемого азота, что не соответствует тренду распределения азотного удобрения в массе субстрата (рис. 1б). Вариант 5 (М/ЛН (1/0,5) + N) по массе содержит 450 г вещества, вариант 7 (М/ЛН (1/1) + N) – 600 г и вариант 9 (М/ЛН (1/2) + N) – 900 г, однако при одинаковом количестве внесенного азотного удобрения в данные варианты наименьшее увеличение его содержания отмечено в варианте 5 (М/ЛН (1/0,5) + N). Вероятно, такой результат обусловлен чрезмерным количеством N на массу субстрата, что привело к денитрификации азота удобрения и снизило его полезное влияние. Реакция среды в вариантах с ЛН и N аналогична вариантам только с ЛН – кислотность снижалась с 2,8 до 4,1–4,4 единиц pH во всех образцах (рис. 1в).

Реакцию микроорганизмов на лигносульфонат натрия оценивали по дополнительным вариантам 11 и 12, где к мелкозему без внесения ЛН добавляли только МО (вариант 11) и МО с N (вариант 12). По результатам анализов (рис. 1) видно, что внесение микроорганизмов к мелкозему без добавления каких-либо других веществ не оказалось существенного влияния на его агрохимические свойства. Внесение микроорганизмов в сочетании с азотным удобрением приводило к значительному увеличению количества ЩГА и несколько повышало кислотность среды (до 3 pH H₂O). При этом концентрация N в субстрате наибольшая среди всех проб (1 г удобрения на 300 г субстрата), но эффекта потери азота, рассмотренного для варианта 5 (1 г удобрения на 450 г субстрата), не наблюдалось.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

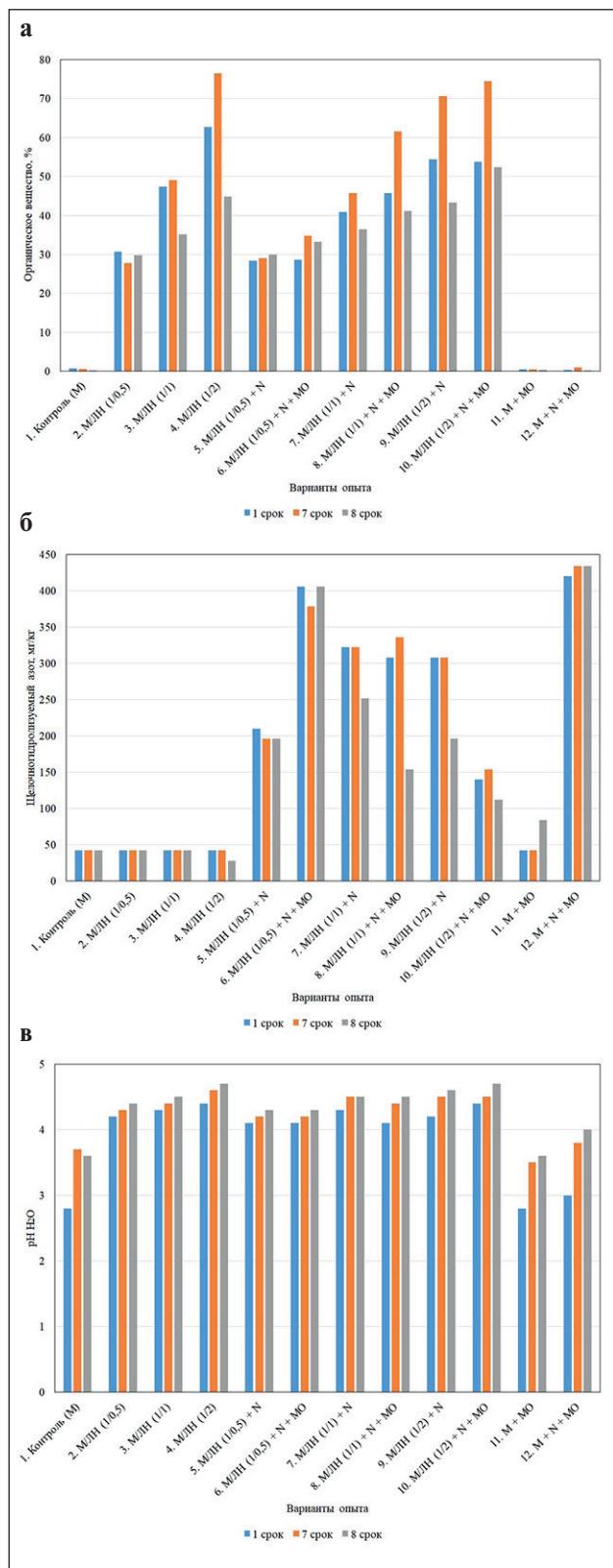


Рис. 1. Агрохимические свойства смесей на основе ЛН по срокам, где 1 срок – 3 дня компостирования, 7 срок – 82 дня компостирования, 8 срок – 6 месяцев после окончания компостирования

Количество вносимого лигносульфоната натрия влияло на динамику изменения содержания органического вещества и щелочногидролизуемого азота, в смеси мелкозема с ЛН, N и MO. Для вариантов с соотношением М/ЛН в соотношении 1/0,5 и 1/1 содержание органического вещества выше по сравнению с вариантами, содержащими N (на 0,3 и 4,8%, соответственно), но ниже, чем у вариантов только с ЛН (на 2,3 и 1,8%, соответственно). ЩГА в присутствии микроорганизмов при этом в варианте с соотношением 1/0,5 выше, чем только с N (210 мг/кг в варианте М/ЛН + N против 406 мг/кг в варианте М/ЛН + N + MO), но для соотношения 1/1 становится ниже, чем в аналогичной пробе только с N (322 мг/кг в варианте М/ЛН + N против 308 мг/кг в варианте М/ЛН + N + MO). Варианты с соотношением М/ЛН (1/2) демонстрируют снижение как содержания органического вещества (62,7% для варианта только с М/ЛН, 54,4% для М/ЛН + N и 53,8% для М/ЛН + N + MO), так и щелочногидролизуемого азота (308 мг/кг для М/ЛН + N против 140 мг/кг для М/ЛН + N + MO) (рис. 1).

Оценка агрохимического состояния почвоподобных тел по вариантам опыта, проводимая как в конце эксперимента (7 срок), так и повторно после высушивания (8 срок), показала, что реакция среды всех образцов с добавками со временем становилась менее кислой. Во всех вариантах, кроме контрольного (вариант 1 – мелкозем), значения кислотности снижались (хотя и незначительно, но стабильно для всех образцов) даже после окончания компостирования, что указывает на влияние внесенных компонентов и продолжение реакции нейтрализации субстрата (рис. 1в).

Динамика изменения органического вещества схожа во всех образцах, кроме вариантов с соотношением М/ЛН (1/0,5). В остальных случаях пробы с добавками характеризовались повышением содержания органического вещества через 82 дня компостирования (7 срок) от 3,24% до 38,27% (максимальное значение, вариант 10 – М/ЛН (1/2) + N + MO) и последующим снижением уровня содержания органического вещества ниже начального на 2,62% (вариант 10 – М/ЛН (1/2) + N + MO) – 28,58% (вариант 4 – М/ЛН (1/2)). Вероятно, такая реакция обусловлена ростом микробной массы на питательной среде ЛН, при этом прослеживается тенденция повышения количества органического вещества с увеличением концентрации лигносульфоната натрия и внесением микроорганизмов. При высыхании субстрата (8 срок) отмечалось снижение содержания органического вещества [48]. В вариантах с соотношением компонентов М/ЛН (1/0,5) динамика изменения ОВ в зависимости от добавок менее выражена, а количество ОВ после окончания компостирования и высыхивания проб (8 срок) становилось

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

выше или соответствовало начальному содержанию ОВ. В вариантах 11 (М + МО) и 12 (М + Н + МО) существенных изменений не наблюдалось. Следует отметить, что в варианте 12 (М + Н + МО) на 7 сроке отбора содержание органического вещества повышалось до 1% и затем сокращалось через 6 месяцев после окончания компостирования (8 срок) до 0,3%, что может указывать на пролонгированное действие микроорганизмов и их возможность развиваться на чистом мелкоземе в присутствии азотсодержащего удобрения (рис. 1а).

Изменение содержания щелочногидролизуемого азота односторонне по динамике с изменением органического вещества в пробах. Из общей схемы выделяются образцы с соотношением М/ЛН (1/0,5), где не наблюдалось существенных изменений содержания ЩГА во времени (рис. 1б).

Проверка полученных смесей на фитотоксичность показала 100% всхожесть семян во всех вариантах опыта. Ростки редиса появились одновременно на второй день проращивания, к концу срока проращивания достигали 3–4 см высоты (табл. 3).

Наиболее успешный вариант выращивания редиса наблюдался для смеси с соотношением М/ЛН (1/0,5) в присутствии азотного удобрения и микроорганизмов (прирост сухой биомассы составил 82,35%) (табл. 3).

После завершения опыта и оценки образцов на содержание органического вещества, щелочногидролизуемого азота и рН H_2O среди провели анализ полученных данных с использованием машинного вычисления.

Таблица 3
Всхожесть и сухой вес семян и ростков редиса

Варианты опыта на фитотоксичность	Количество проросших семян, %	Сухая масса семян, г	Прирост сухой биомассы, %
1. Контроль (М)	100	0,12	21,74
2. М/ЛН (1/0,5)	100	0,12	33,33
3. М/ЛН (1/1)	100	0,12	50,00
4. М/ЛН (1/2)	100	0,13	8,33
5. М/ЛН (1/0,5) + Н	100	0,12	16,67
6. М/ЛН (1/0,5) + Н + МО	100	0,09	82,35
7. М/ЛН (1/1) + Н	100	0,14	30,43
8. М/ЛН (1/1) + Н + МО	100	0,14	14,29
9. М/ЛН (1/2) + Н	100	0,12	14,81
10. М/ЛН (1/2) + Н + МО	100	0,12	15,38
11. М + МО	100	0,12	21,74
12. М + Н + МО	100	0,10	33,33
13. Контроль (на фильтре)	100	0,13	36,00

Таблица 4
Данные регрессионной статистики

Показатель	OB, %	ЩГА, мг/кг	pH H ₂ O
Множественный R	0,96	0,91	0,90
R-квадрат	0,92	0,83	0,82
Нормированный R-квадрат	0,91	0,82	0,81
Стандартная ошибка	6	60	0,24
Наблюдения	96	96	96

Таблица 5
Коэффициенты, полученные в результате применения регрессионного метода для оценки степени влияния предикторов на изменяемые факторы содержания OB, ЩГА и pH H₂O

Показатель	OB, %	ЩГА, мг/кг	pH H ₂ O
Y-пересечение	-0,16	40,61	3,18
Срок, дни	-0,0002	-0,0625	0,0011
Внесение ЛН, г/г	81,67	25,36	1,96
Внесение N, мг/г	-0,63	116,22	0,09
Внесение MO, мл/мг	0,80	2,99	-0,0003

Полученные в результате расчетов значения согласуются с опытными данными и являются логически непротиворечивыми, что визуально подтверждается графиками сходимости, на которых для каждого изменяющегося фактора построены зависимости между опытными и рассчитанными по формуле линейной регрессии данными (рис. 2).

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено, для всех смесей с лигносульфонатом натрия наблюдался рост содержания органического вещества и сдвиг реакции среды в нейтральную сторону (рис. 1а и 1в). Внесение минерального азотного удобрения являлось ключевым фактором повышения содержания щелочногидролизуемого азота (рис. 1б). Регрессионный анализ подтвердил, что основные предикторы, имеющие наибольший вес в формуле линейной регрессионной зависимости и имеющие положительное влияние – это концентрация ЛН в смеси для содержания органического вещества и pH среды, и концентрация N для содержания ЩГА (табл. 5). Остальные предикторы влияют на изменяемые факторы следующим образом:

- для содержания OB без учета фактора, имеющего основное значение (концентрация ЛН): дополнительное внесение MO имеет положительное влияние, отрицательное – внесение N и количество дней компостирования;

- для содержания ЩГА (без учета внесения N): положительное влияние имеют концентрация ЛН и внесение MO, но отрицательное влияние – количество дней компостирования;
- для pH (без учета концентрации ЛН): внесение N и срок компостирования имеют положительное влияние, но отрицательное – внесение MO.

Такие выводы показывают общее направление влияния добавок на смесь, но не отражают сути происходящих процессов при взаимодействии компонентов во времени. Рассмотрим динамику измеряемых факторов для лучшего понимания механизмов взаимодействия между ними и предикторами, взяв за основу соотношение мелкозем/лигносульфонат натрия в смеси.

5.1. Почвогрунты с соотношением M/LН – 1/0,5.

Внесение ЛН повышало содержание OB в начале опыта (1 срок) до 30,7% для варианта только с ЛН (вариант 2 – M/LН), но относительно этого варианта содержание OB было ниже на 2,3% для смеси с N (вариант 5 – M/LН + N) и на 2% для смеси с N + MO (вариант 6 – M/LН + N + MO) (рис. 1). К 8 сроку содержание OB уменьшалось относительно начального только для смеси с ЛН без дополнительных добавок (на 0,9%). Но в вариантах 5 и 6 (M/LН + N и M/LН + N + MO) отмечено увеличение содержания OB относительно начального на 1,6% и 4,5%, соответственно (рис. 1а). Вероятно, снижение количества OB в начале опыта может свидетельствовать о том, что некоторое его количество израсходовалось для

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

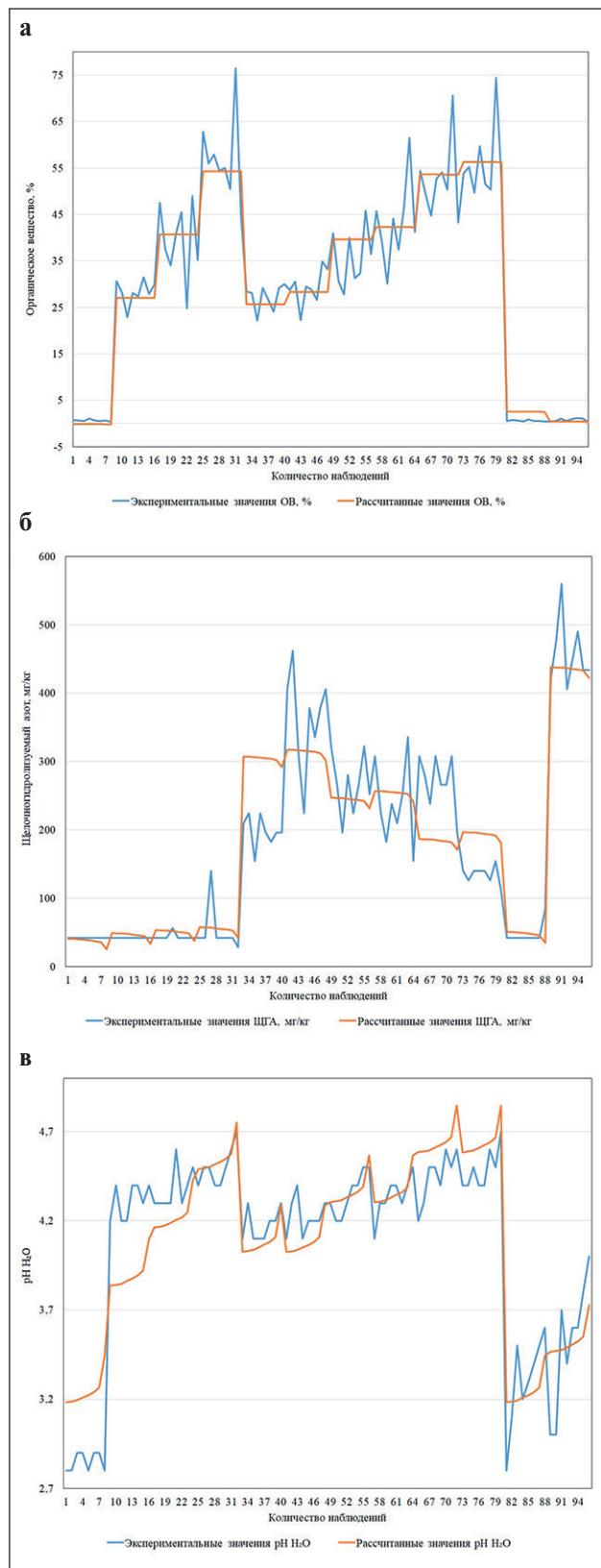


Рис. 2. Графики сходимости между опытными и расчетными данными для содержания ОВ (график а), ЩГА (график б) и показателя pH H₂O (график в)

питания МО, а дальнейшее увеличение показывало рост пула бактерий, при этом прирост массы бактерий был выше там, где использовалось дополнительное внесение МО. Таким образом, когда содержание ОВ в смеси оставалось на одном уровне или немного росло относительно начального, то предположительно его биодоступность в почве увеличивалась. Следует отметить, изменение содержания ОВ в пробе только с ЛН через 82 дня компостирования (7 срок) снижалось относительно начального содержания на 2,9%, но затем к 8 сроку вновь увеличивалось на 2%. Такие результаты можно объяснить как эмиссией углерода в процессе компостирования с последующей секвестрацией его из атмосферы при высушивании пробы, так и тем, что МО, находящиеся в М, способны перерабатывать ОВ из ЛН и разделяться на нем даже без дополнительного внесения Н или культур бактерий.

Содержание ЩГА, как видно из рис. 1б, напрямую зависит только от внесения N, но МО способствовали его удержанию и сохранению в субстрате – вариант 5 (М/ЛН + N) содержит на 196 мг/кг ЩГА меньше, чем вариант 6 (М/ЛН + N + МО) на 1 сроке. Изменение содержания ЩГА к окончанию опыта незначительное – для варианта 5 (М/ЛН + N) уменьшилось на 6,7% относительно начального, для варианта 6 (М/ЛН + N + МО) значение не изменилось к 8 сроку, хотя на 7 сроке было на 6,9% ниже начального (рис. 1б). По-видимому, процесс потребления МО минерального азота соответствовал по интенсивности процессу минерализации ими органического азота, позволяя сохранять начальный уровень содержания ЩГА.

Реакция среды в течение всего периода исследования увеличилась с 2,8–2,9 единиц pH для М до 4,4 в варианте 2 (М/ЛН) и до 4,3 в вариантах 5 (М/ЛН + N) и 6 (М/ЛН + N + МО) (рис. 1в).

Тест на фитотоксичность показал 100% всхожесть семян редиса (табл. 3), при этом прирост сухой биомассы увеличивался в следующем порядке: вариант 2 (М/ЛН), вариант 5 (М/ЛН + N) и вариант 6 (М/ЛН + N + МО). Наилучший результат (прирост сухой биомассы 82,35%) отмечен в смеси (М/ЛН = 1/0,5) + N + МО (табл. 3). Такие результаты, вероятно, были достигнуты как за счет высокого содержания ЩГА (406 мг/кг – максимальное значение среди всех смесей с ЛН), так и оптимального отношения доступного ОВ в субстрате, что подтверждает сравнение с вариантом 12 (M + N + MO), содержащим на 6,5% больше ЩГА (434 мг/кг) без ЛН, при меньшем приросте биомассы (рис. 1а и 1б).

5.2. Почвогрунты с соотношением М/ЛН – 1/1. Как и для смесей с соотношением М/ЛН – 1/0,5, после внесения всех добавок на 1 сроке наибольшее содержание ОВ отмечено в смеси только с ЛН (вари-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ант 3 – М/ЛН), содержание ОВ в смеси М/ЛН + N + MO (вариант 8) было ниже (на 1,8%) и самое низкое содержание (на 6,6% ниже, чем в варианте 3 (М/ЛН)) наблюдалось в смеси только с N (вариант 7 – М/ЛН + N) (рис. 1а). Через 82 дня компостирования (7 срок) содержание ОВ относительно начального выросло на 1,5% для варианта 3 (М/ЛН), на 4,9% для варианта 7 (М/ЛН + N) и на 15,8% – для варианта 8 (М/ЛН + N + MO). Через 6 месяцев после окончания компостирования (8 срок) содержание ОВ упало относительно начального также во всех вариантах на 12,3% (вариант 3 – М/ЛН), 4,4% (вариант 7 – М/ЛН + N) и 4,5% (вариант 8 – М/ЛН + N + MO) (рис. 1а). При этом количество ЩГА в вариантах 7 и 8 (М/ЛН + N и М/ЛН + N + MO) с внесением удобрения снизилось относительно начального на 22% и 50% соответственно (рис. 1б). Полученные результаты указывают на интенсивные процессы поглощения минерального азота для питания MO и увеличение массы их пула. Рост содержания ОВ в процессе компостирования наблюдался в варианте 3 (М/ЛН), где не вносили дополнительных добавок, что подтверждает предположение, выдвинутое выше о взаимодействии MO, обитающих в исходном M и ЛН (рис. 1).

Реакция среды в течение опыта увеличилась с 2,8–2,9 единиц pH для M до 4,5 по всем вариантам опыта (рис. 1в).

Тест на фитотоксичность показал 100% всхожесть семян редиса, при этом прирост сухой биомассы увеличивался в следующем порядке: вариант 8 (М/ЛН + N + MO), вариант 7 (М/ЛН + N) и вариант 3 (М/ЛН). Таким образом, наилучший результат для соотношения M/LН = 1/1 был получен при проращивании растения редиса в присутствии смеси только с ЛН (прирост сухой биомассы 50%) (табл. 3).

5.3. Почвогрунты с соотношением M/LН – 1/2.

После внесения всех добавок в смеси содержание ОВ на 1 сроке уменьшалось в порядке: смесь M/LН (4 вариант, 62,7%) > смесь M/LН + N (9 вариант, 54,4%) > смесь M/LН + N + MO (10 вариант, 53,8%) (рис. 1а). Через 82 дня компостирования (7 срок) содержание ОВ относительно начального увеличилось во всех вариантах на 13,8%, 16,2% и 20,6% соответственно, а через 6 месяцев после окончания компостирования (8 срок) содержание ОВ упало относительно начального на 17,9%, 11,1% и 1,4% соответственно для вариантов 4 (М/ЛН), 9 (М/ЛН + N) и 10 (М/ЛН + N + MO) (рис. 1а). Как видно из этих результатов, высокое начальное содержание ОВ способствовало более интенсивному росту содержания ОВ в процессе компостирования. Вероятно, это говорит о лучшем развитии микробной массы при увеличении количества ОВ для питания, при этом, как и для смесей с соотношением M/LН – 1/1, до-

полнительное внесение N способствовало процессу накопления ОВ (рис. 1а и 1б). В смесях с внесением N содержание ЩГА снижалось не только ко времени окончания опыта на 36,4% для варианта 9 (M/ЛН + N) и на 20% для варианта 10 (M/ЛН + N + MO), но уже через 3 дня компостирования (1 срок) сильно различалось между вариантом 9 (M/ЛН + N – 308 мг/кг) и вариантом 10 (M/ЛН + N + MO – 140 мг/кг) (рис. 1б). Это может означать, что для соотношения M/LН – 1/2 количества N было изначально недостаточно для поддержания более высокого уровня содержания ЩГА. На 7 сроке для варианта 10 (M/ЛН + N + MO) наблюдалось повышение содержания ЩГА на 10%, но затем снизилось к 8 сроку и составило 80% от начального (рис. 1б).

Реакция среды в течение опыта увеличилась с 2,8–2,9 единиц pH для M до 4,7 в вариантах 4 (M/ЛН) и 10 (M/ЛН + N + MO) и до 4,6 в варианте 9 (M/ЛН + N) (рис. 1в).

Тест на фитотоксичность показал 100% всхожесть семян редиса, прирост массы увеличивался от варианта 4 (M/ЛН) к варианту 9 (M/ЛН + N) и затем варианту 10 (M/ЛН + N + MO). Таким образом, наиболее успешный результат для соотношения M/LН = 1/2 был получен при проращивании растения редиса в присутствии смеси M/LН + N + MO (прирост сухой биомассы 15,38%). Проращивание растения редиса в присутствии смеси M/LН = 1/2 имело худшие результаты среди всех вариантов (прирост сухой биомассы 8,33%) (табл. 3).

Полученные результаты динамики содержания ОВ во время компостирования ЛН соотносятся с результатами, описанными Davide Savy et al [48], когда в опыте с компостированием в течение 180 дней с добавками, разработанными на основе лигнина для изучения микробных сообществ, количество ОВ сначала увеличивалось, а затем сокращалось. Был сделан вывод о прекращении достаточного питания MO в результате гумификации ОВ и перехода его в менее доступную для разложения форму. Можно предположить аналогичную динамику ОВ и при проведении данного эксперимента. Таким образом, полученные смеси не только демонстрировали наличие высокого содержания ОВ, а при внесении минерального удобрения еще и ЩГА, но и с высокой вероятностью, тем не менее требующей дополнительного изучения, постепенно могли трансформироваться в гуминовые кислоты, являющиеся основой почвы. Применение таких смесей в качестве добавки к плодородному слою почвы, наносимой на поверхность рекультивированных техногенно-нарушенных территорий, в перспективе позволит снизить количество используемой для рекультивации почвы и повысить ее агрохимические показатели за счет действия ЛН как наноудобрения,

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

постепенно высвобождающего углерод и азот для питания почвенных МО и растений.

Проведенное исследование позволило выявить закономерности зависимости между начальными компонентами и их количеством и итоговыми значениями агрохимических показателей смесей для рекультивации отвалов карьеров на основе ЛН, а также позволило оценить процессы, протекающие при компостировании этих смесей. Анализ результатов на проверку фитотоксичности и показателей агрохимического состава позволяет говорить о хорошем потенциале полученных смесей для применения в качестве добавки к материалу отвалов карьеров при их рекультивации. Изученные механизмы воздействия компонентов друг на друга могут служить основой для планирования и разработки новых смесей с использованием тех же компонентов, но отвечающих заранее заданным итоговым параметрам. Таким образом, применение ЛН при рекультивации техногенно-нарушенных территорий будет способствовать утилизации отходов деревообрабатывающей промышленности, послужит основой для разработки и создания почво-подобных тел с заданными свойствами и позволит использовать его как наноудобрение.

ВЫВОДЫ

Варианты смесей мелкозема с лигносульфонатом натрия в зависимости от части лигносульфоната натрия: 0,5; 1; 2 без дополнительных добавок – имели содержание органического вещества 29,8%, 35,2% и 44,8%, соответственно. Влияния внесения ЛН на содержание ЩГА не выявлено, его уровень для всех смесей соответствовал уровню содержания в мелкоземе 42 мг/кг.

При добавлении к смесям с соотношением компонентов М/ЛН – 1/0,5, 1/1 и 1/2 по 1 г минерального азотного удобрения содержание органического вещества возросло и составило 30; 36,5; и 43,3%, соответственно. Содержание щелочногидролизуемого азота составило 196, 252 и 196 мг/кг, соответственно.

Внесение жидкой культуры бактерий в присутствии азотного удобрения для смесей с лигносуль-

фонатом натрия при тех же условиях компостирования и высушивания приводило к максимальному увеличению содержания органического вещества для каждого из соотношений М/ЛН: 33,2; 41,2; 52,4%. Отмечено максимальное значение содержания ЩГА среди всех исследованных смесей для варианта М/ЛН (1/0,5) + N + MO – 406 мг/кг.

Варианты без внесения лигносульфоната натрия на фоне добавления к мелкозему микроорганизмов как в присутствии азотного удобрения, так и без него, в том числе контрольный вариант, не выявили существенных изменений содержания органического вещества и уровня содержания щелочногидролизуемого азота.

Реакция среды всех проб с ЛН увеличивалась к концу опыта с 2,8–2,9 единиц pH для исходного М до 4,3–4,7 единиц pH в зависимости от добавок и их сочетания. Внесение в мелкозем микроорганизмов без использования ЛН как на фоне азотного удобрения, так и без него содействовали расщеплению до 4,0 и 3,6 единиц РН соответственно.

Проведенный регрессионный анализ полученных опытных данных показал, что наибольшее влияние на содержание органического вещества и кислотности почвы оказывает концентрация лигносульфоната, а на содержание щелочногидролизуемого азота – внесение азотного удобрения. Содержание органического вещества в смеси увеличивалось в соответствии со сроком компостирования при достаточном увлажнении. Дополнительное внесение микроорганизмов и азотного удобрения приводило к увеличению содержания органического вещества, использование только азотного удобрения способствовало снижению количества ОВ. При этом содержание ОВ и ЩГА со временем снижалось, а значение pH возрастало.

Результаты анализа на фитотоксичность субстрата позволяют говорить о 100% всхожести растения редиса при проращивании его в присутствии всех полученных смесей лигносульфонатом. Лучшие результаты всхожести и прироста сухой массы показала смесь с содержанием (М/ЛН = 1/0,5) + N + MO (прирост сухой массы 82,35% и 100% всхожесть).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Stockmann U., Minasny B., McBratney A.B. Monitoring changes in global soil organic carbon stocks from space. *Remote Sensing of Environment*. 2022; 281: 113260. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2022.113260>
2. Wang J., Zhen J., Hu W., Chen S., Lizaga I., Zeraatpisheh M., Yang Xi. Remote sensing of soil degradation: Progress and perspective. *International Soil and Water Conservation Research*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2023.03.002>

3. Zika M., Erb K.-H. The global loss of net primary production resulting from human-induced soil degradation in drylands. *Ecological Economics*. 2009; 69(2): 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.06.014>
4. Mi J., Huping H., Simit R., Yongjun Y., Shaoliang Zh., Yifei H., Chen W., Fuyao Ch. Effect of crop cultivation on the soil carbon stock in mine dumps of the Loess Plateau, China. *Science of The Total Environment*. 2020; 741: 139809. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139809>
5. Mukhopadhyay S., Maiti S.K., Masto R.E. Development of mine soil quality index (MSQI) for evaluation of reclamation success: A chronosequence study. *Ecological Engineering*. 2014; 71: 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.001>
6. Sullivan J., Aggett J., Amacher G., Burger J. Financial viability of reforesting reclaimed surface mined lands, the burden of site conservation costs, and carbon payments as reforestation incentives. *Resources Policy*. 2006; 30: 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2006.03.001>
7. Bonifazi G., Cutaia L., Massacci P., Roselli I. Monitoring of abandoned quarries by remote sensing and in situ surveying. *Ecological Modelling*. 2003; 170 (2–3): 213–218. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(03\)00228-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(03)00228-X)
8. Abakumov E., Zverev A., Suleymanov A., Suleymanov R. Microbiome of post-technogenic soils of quarries in the Republic of Bashkortostan (Russia). *Open Agriculture*. 2020; 5 (1): 529–538. <https://doi.org/10.1515/opag-2020-0053>
9. Gentili R., Casati E., Ferrario A., Monti A., Montagnani Ch., Caronni S., Citterio S. Vegetation cover and biodiversity levels are driven by backfilling material in quarry restoration. *CATENA*. 2020; 195: 104839. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104839>
10. Soliveres S., Gutiérrez-Acevedo E., Moghli A., Cortina-Segarra J. Effects of early irrigation and compost addition on soil and vegetation of a restored semiarid limestone quarry are undetectable after 13 years. *Journal of Arid Environments*. 2021; 186: 104401. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2020.104401>
11. Abakumov E.V., Suyundukov Ya.T., Pigareva T.A., Semenova I.N., Khasanova R.F., Biktimerova G.Ya., Rafikova Yu.S., Ilbulova G.R. Biological and sanitary evaluation of Sibaisky quarry dumps of the Bashkortostan Republic. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2016; 95(10): 929–934. (In Russ.). <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-10-929-934>
12. Soliveres S., Gutiérrez-Acevedo E., Moghli A., Cortina-Segarra J. Effects of early irrigation and compost addition on soil and vegetation of a restored semiarid limestone quarry are undetectable after 13 years. *Journal of Arid Environments*. 2021; 186: 104401. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2020.104401>
13. Murali S., Asokan P., Morchhale R.K. Chapter 12 – *High volume fly ash utilization for reclamation of wastelands with special reference to mine spoil and ash back-haul areas for agriculture and forestry*. Editor(s): Gouri Sankar Bhunia, Uday Chatterjee, Anil Kashyap, Pravat Kumar Shit. *Modern Cartography Series*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press; 2021; 10: 243–263. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823895-0.00029-4>
14. Zornoza R., Faz A., Carmona D.M., Martinaz-Martinez S., Acosta J.A. Plant Cover and Soil Biochemical Properties in a Mine Tailing Pond Five Years After Application of Marble Wastes and Organic Amendments. *Pedosphere*. 2012; 22 (1): 22–32. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(11\)60188-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(11)60188-4)
15. Navarro-Pedreño J., Belén Almendro-Candel M., Gómez I., Jordán M.M., Pardo F. Chapter 14 - *Organic Mulching to Improve Mining Soil Restoration*. Editor(s): Jaume Bech, Claudio Bini, Mariya A. Pashevich. *Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press; 2017; 375–386. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809588-1.00014-1>
16. Zheng M., Huang Zh., Ji H., Qiu F., Zhao D., Bredar A.R.C., Farnum B.H. Simultaneous control of soil erosion and arsenic leaching at disturbed land using polyacrylamide modified magnetite nanoparticles. *Science of The Total Environment*. 2020; 702: 134997. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134997>
17. Ortega R., Domene M.A., Soriano M., Sánchez-Marañón M., Asensio C., Miralles I. Improving the fertility of degraded soils from a limestone quarry with organic and inorganic amendments to support vegetation restoration with semiarid Mediterranean plants. *Soil and Tillage Research*. 2020; 204: 104718. <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104718>
18. Prasad M.N.V., Nakbanpote W., Phadermrod C., Rose D., Suthari, S. Mulberry and Vetiver for Phytostabilization of Mine Overburden. *Bioremediation and Bioeconomy*. 2016; 295–328. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802830-8.00013-7>
19. O'Brien P.L., DeSutter T.M., Ritter S.S., Casey F.X.M., Wick A.F., Khan E., Matthees H.L. A large-scale soil-mixing process for reclamation of heavily disturbed soils. *Ecological Engineering*. 2017; 109, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.09.015>
20. Merino-Martín L., Commander L., Mao Z., Stevens J.C., Miller B.P., Golos P.J., Dixon K. Overcoming top-soil deficits in restoration of semiarid lands: Designing hydrologically favourable soil covers for seedling emergence. *Ecological Engineering*. 2017; 105: 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.04.033>

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

21. Sampaio A.D., Pereira P.F., Nunes A., Clemente A., Salgueiro V., Silva C., Mira A., Branquinho Cr., Salgueiro P. Bottom-up cascading effects of quarry revegetation deplete bird-mediated seed dispersal services. *Journal of Environmental Management*. 2021; 298: 113472. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113472>
22. Carvalho C., Oliveira A., Caeiro E., Miraldo O., Parrinha M., Sampaio A., Silva C., Mira A., Salgueiro P.A. Insect pollination services in actively and spontaneously restored quarries converge differently to natural reference ecosystem. *Journal of Environmental Management*. 2022; 318: 115450. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115450>
23. Luna L., Pastorelli R., Bastida F., Hernández T., García C., Miralles I., Solé-Benet A. The combination of quarry restoration strategies in semiarid climate induces different responses in biochemical and microbiological soil properties. *Applied Soil Ecology*. 2016; 107: 33–47. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2016.05.006>
24. Tomczyk A., Kubaczyński A., Szewczuk-Karpisz K. Assessment of agricultural waste biochars for remediation of degraded water-soil environment: Dissolved organic carbon release and immobilization of impurities in one- or two-adsorbate systems. *Waste Management*. 2023; 155: 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.10.039>
25. Ariyanta H.A., Sari F.P., Sohail A., Restu W.K., Septiyanti M., Aryana N., Fatriasari W., Kumar A. Current roles of lignin for the agroindustry: Applications, challenges, and opportunities. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023; 240: 124523. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124523>
26. Ерошина Д.М., Лысухо Н.А., Ракова Ю.С. Лигнин – образование, использование, хранение, воздействие на окружающую среду // Экологический вестник. 2010. 3. 109–118.
27. Shi W., Zhao H.-Y., Chen Y., Wang J.-S., Han B., Li C.-P., Lu J.-Y., Zhang L.-M. Organic manure rather than phosphorus fertilization primarily determined asymbiotic nitrogen fixation rate and the stability of diazotrophic community in an upland red soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2021; 319: 107535. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2021.107535>
28. Химизация земледелия и природная среда / под ред. Минеева В.Г. М.: Агропромиздат, 1990. 287 с.
29. Sobek S., Tran Q.K., Junga R., Sajdak M., Werle S. Comparative assessment of liquid product from hydrothermal treatment of lignosulfonate in batch and nozzle reactors for aromatic compounds recovery. *Biomass and Bioenergy*. 2023; 172: 106768. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106768>
30. Yang J., Liu L., An X., Seta F.T., Li C., Zhang H., Luo B., Hu Q., Zhang R., Nie Sh., Cao H. Cheng Zh., Liu H. Facile preparation of lignosulfonate induced silver nanoparticles for high efficient removal of organic contaminants in wastewater. *Industrial Crops and Products*. 2021; 169: 113644. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113644>
31. Barbieri D.M., Hoff I., Mørk, M.B.E. Organosilane and lignosulfonate as innovative stabilization techniques for crushed rocks used in road unbound layers. *Transportation Geotechnics*. 2020; 22: 100308. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2019.100308>
32. Vakili A.H., Ghasemi J., bin Selamat M.R., Salimi M., Farhadi M.S. Internal erosional behaviour of dispersive clay stabilized with lignosulfonate and reinforced with polypropylene fiber. *Construction and Building Materials*. 2018; 193: 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.213>
33. Ahmad U.M., Ji N., Li H., Wu Q., Song C., Liu Q., Ma D., Lu X. Can lignin be transformed into agrochemicals? Recent advances in the agricultural applications of lignin. *Industrial Crops and Products*. 2021; 170: 113646. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113646>
34. Lu J., Cheng M., Zhao Ch., Li B., Peng H., Zhang Y., Shao Q., Hassan M. Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives. *Industrial Crops and Products*. 2022; 176: 114267. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114267>
35. Wang W., Hou Y., Huang W., Liu X., Wen P., Wang Y., Yu Zh., Zhou S. Alkali lignin and sodium lignosulfonate additives promote the formation of humic substances during paper mill sludge composting. *Bioresource Technology*. 2020. 124361. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124361>
36. Abdellah Y.A.Y., Shi Zh.-J., Sun Sh.-Sh., Luo Y.-S., Yang X., Hou W.-T., Wang R.-L. An assessment of composting conditions, humic matters formation and product maturity in response to different additives: A meta-analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 366: 132953. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132953>
37. Волчатова И.В., Медведева С.А. Эффективность удобрения на основе гидролизного лигнина на серой лесной почве // Агрохимия. 2014. 11. 30–33.
38. Yurkevich M.G., Ikkonen E.N. Influence of sodium lignosulfonate on loamy soil and cucumber plants. *Russian journal of resources, conservation and recycling*. 2020; 7(2). Available at: <https://resources.today/PDF/01ECOR220.pdf> (in Russian). <https://doi.org/10.15862/01ECOR220>
39. Carter M.R., Gregorich E.G. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. 2nd Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

40. Гильмутдинова Р.А., Мичурин С.В., Ковтуненко С.В., Елизарьева Е.Н. К вопросу об использовании и переработке отходов горно-обогатительных комбинатов Южного Урала // Успехи современного естествознания. 2017. 2. 68–73.
41. Беликова Г.И., Бердников П.Г., Ковалев С.Г., Салихов Д.Н. Полезные ископаемые Республики Башкортостан (Золото). Часть 1 / под ред. Салихова Д.Н. Уфа: Экология, 2003. 222 с.
42. Атлас Республики Башкортостан / под ред. Ярапова И.М. Уфа: Китап, 2005. 419 с.
43. Шарипова Ю.Ю., Кузина Е.В., Мухаматдьярова С.Р., Коршунова Т.Ю., Махмутов А.Р. Биотехнологические свойства нового штамма-нефтедеструктора *Acinetobacter Sp.* UOM 22 // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы XVI Всероссийской научной интернет-конференции / редкол.: Р.У. Рабаев и др. Уфа: УНПЦ «Изд-во УГНТУ», 2022. 168 с.
44. Korshunova Y.Yu., Kuzina E.V., Mukhamatdyarova S.R., Loginov D.O., Sharipova Yu.Yu. Screening for hydrocarbon-oxidizing microorganisms resistant to heavy metals and sodium chloride. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*. 2022. 3: 23–30. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2022-0-3-23-30>
45. Кузина Е.В., Рафикова Г.Ф., Мухаматдьярова С.Р., Шарипова Ю.Ю., Коршунова Т.Ю. Микробиологический препарат для ускорения деструкции соломы и повышения плодородия почвы // Достижения науки и техники АПК. 2022. 36 (9). 32–36.
46. King E.D., Ward M.K., Raney D.E. Two Simple Media for the Demonstration of Pyo-Cyanin and Fluorescin. *Journal of laboratory and clinical medicine*. 1954; 44: 301–307.
47. Филатов Н.Е., Полушкин И.П., Кузнецов Н.С. Оценка всхожести семян редиса // Современные проблемы и направления развития агроинженерии в России: сборник научных статей Международной научно-технической конференции. Курск, 30 октября 2021 года. Курск: Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И.И. Иванова. 2021. 147–150.
48. Savy D., Mercl F., Cozzolino V., Spaccini R., Cangemi S., Piccolo A. Soil amendments with lignocellulosic residues of biorefinery processes affect soil organic matter accumulation and microbial growth. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020; 8 (8): 3381–3391. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07474>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дорогая Екатерина Сергеевна – аспирантка, Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия, ekaterina.s.dorogaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4553-1465>

Сулейманов Руслан Римович – доктор биологических наук, профессор, Отдел комплексных научных исследований КарНЦ РАН, Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, Петрозаводск, Уфа, Россия, soils@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7754-0406>

Кузина Елена Витальевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия, misshalen@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6905-0108>

Юрьевич Мария Геннадьевна – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующая лаборатории экологии и географии почв, Институт биологии – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Карельского научного центра РАН (ИБ КарНЦ РАН), Петрозаводск, Россия, svirinka@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0458-5734>

Бахмет Ольга Николаевна – член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, генеральный директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Карельского научного центра РАН (КарНЦ РАН), Петрозаводск, Россия, bahmet@krc.karelia.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5093-3285>

ВКЛАД АВТОРОВ

Дорогая Е.С., Кузина Е.В. – проведение экспериментов.

Сулейманов Р.Р., Юрьевич М.Г. – подготовка публикации.

Бахмет О.Н. – общее руководство работой.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 11.07.2023; одобрена после рецензирования 03.08.2023; принята к публикации 05.08.2023.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-373-382>

CC BY 4.0

Automation of monitoring construction works based on laser scanning from unmanned aerial vehicles

Artem O. Rada* , Aleksandr D. Kuznetsov , Roman E. Zverev , Anton E. Timofeev 

Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

* Corresponding author: e-mail: rada.ao@kemsu.ru

ABSTRACT: Introduction. Current publications and technologies for digital modeling of construction projects often entail considerable expenses and lengthy project timelines. In order to effectively monitor and control a large number of objects, there is a need to develop laser scanning technologies specifically for unmanned aerial vehicles, eliminating the need for ground-based imaging.

Materials and methods. The study employed a hexacopter-type unmanned aerial vehicle equipped with a laser scanner, as well as specialized software for processing aerial imagery and laser scanning data, which included tools developed by the authors. The octant method was utilized when developing an algorithm for point cloud comparison. **Results and discussion.** In the course of the study, a technology for automating the monitoring and control of construction work was developed, in accordance with which aerial photography is performed once and an orthophotomap of the object is built (to accommodate laser scanning data). Then, with a certain frequency, laser surveys are carried out from an unmanned aerial vehicle, dense clouds of points are formed for different dates. To compare them, a linear computational algorithm has been developed, which, using data on two dense point clouds, allows obtaining the resulting cloud, which reflects the progress in the construction work. A feature of the algorithm is that the search for points is not carried out over the entire cloud, but within the boundaries of octants. This speeds up data processing and reduces the load on computing power. The technology received software implementation in the web application "Management system for monitoring construction work at facilities that have passed the state examination." It allows the user to quickly get a visual representation of the change in the construction object for the selected period, to carry out all the necessary measurements (coordinates, geometric parameters, material consumption, etc.). **Conclusions.** The developed technology for automating the monitoring of construction work can be used by developers, customers, state and municipal authorities to quickly obtain information in order to control and support managerial decision-making.

KEY WORDS: construction works, construction control, laser scanning, digital technologies, unmanned aerial vehicle, building information model, dense point clouds.

ACKNOWLEDGMENTS: The research is conducted as part of the comprehensive scientific and technical program of a complete innovative cycle "Development and implementation of a complex of technologies in the fields of exploration and extraction of minerals, ensuring of industrial safety, bioremediation, creation of new products of deep processing of coal raw materials with consecutive amelioration of ecological impact on the environment and risks to human life", approved by the Decree of the Government of the Russian Federation from 11.05.2022 No. 1144-r., agreement No. 075-15-2022-1195 dated September 30, 2022.

FOR CITATION: Rada A.O., Kuznetsov A.D., Zverev R.E., Timofeev A.E. Automation of monitoring construction works based on laser scanning from unmanned aerial vehicles. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(4): 373–382. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-373-382>. – EDN: MFHKOR.

INTRODUCTION

The current stage of development of the construction industry is characterized by the gradual introduction of digital technologies, which are responsible for solving a number of production tasks that were previously performed "manually" (that is, directly by a person) [1–3]. The main advantages of digital technologies in construc-

tion include high accuracy, speed and completeness of obtaining the information necessary for decision-making, elimination of dependence on insufficient qualifications and (or) dishonesty of a human performer, cost reduction through the use of unmanned vehicles, specialized software, and also risk reduction [4–6].

The most common digital technology in modern construction can be considered the construction of an Build-

ing information Modeling (BIM) [7–8]. At its core, it acts as a digital twin of a construction object as a subject of management, which makes it possible to carry out the most important management function of monitoring the performance of work. The idea of a BIM model is that at the design stage, a three-dimensional digital model of an object is created (including). Then, in the course of construction, using unmanned vehicles, surface scanning technologies, sensors, sensors, specialized software, new 3D models are created with a certain frequency, demonstrating progress in the construction work [9–10]. Moreover, these operations are performed in automatic or semi-automatic mode.

Thus, decision makers quickly receive the necessary high-quality information for control and corrective actions, in addition, automation makes it possible to reduce the costs of monitoring and control processes. Random errors that a human employee can make are excluded, and targeted falsification of data becomes almost impossible. It can also be added to the above that from 2021 in Russia it becomes mandatory to create digital models of objects that are built at the expense of budgetary funds.

However, the analysis of the literature shows that the development of technologies for creating BIM models and their implementation in practice faces serious problems and limitations. This is due to insufficient knowledge and development of a number of theoretical and applied aspects of digital modeling in construction.

Thus, in modern conditions, the expediency of using unmanned aerial vehicles (UAV) for conducting aerial photography of construction sites and obtaining the necessary information has already been established [11]. For example, in [12], the problem of monitoring the state of ground heating networks was solved on the basis of thermal imaging from the UAV, which makes it possible to identify the places of coolant leaks that require repair. There are developments for remote non-contact construction control using aerial photography, which demonstrate sufficient quality of the data obtained [13–14]. It should also be noted that the use of UAV eliminates the need for people to stay in potentially hazardous industrial areas.

As is known, UAVs can be equipped with various instruments and devices that collect the information necessary for the user – photo and video cameras, thermal imaging cameras, three-dimensional laser scanners (lidars), etc. [15–17]. For construction management, laser scanning is of the greatest importance as the most suitable technology for obtaining data for the subsequent construction of three-dimensional models. During the operation of the lidar, a laser beam is directed to the object under study, and then the time and direction of its reflection are recorded. As a result, a dense cloud of points is formed, which, after processing, makes it possible to obtain three-dimensional models [18]. Dense

point clouds provide a fairly high accuracy of the results, because the shooting speed reaches several million points per minute [19].

The construction of building information models using UA and laser scanning, as well as other data collection technologies, has already been discussed in a number of papers. In particular, D. Moon et al. demonstrate in their study that laser-scanning point clouds do not provide the required accuracy of information for designing earthworks for the construction of large objects. To solve this problem, it was proposed to combine the results of laser scanning with aerial photography data [20]. A similar research methodology was used by Y.H. Jo, S. Hong when building a digital twin of historical objects in order to plan their restoration and repair [21].

However, this approach increases the payload on the UAV, reduces the time of one flight (due to the growth of the payload mass), and increases the overall duration and cost of work. This problem can be partially solved by using UAVs with a higher maximum takeoff weight and flight duration, but such equipment in itself is much more expensive and may be inaccessible under the conditions of sanctions and restrictions on imports to Russia. In addition, with the simultaneous use of information in different formats, the need for computing power increases, the data processing time increases, and there is a need for additional specialized software. Therefore, the joint use of aerial photography and laser scanning can be promising mainly for large unique objects, and not for the mass practice of construction control and monitoring.

There are also developments on the joint use of laser scanning both from the Earth's surface by a human operator and with UAVs [22–24]. This improves the quality of the resulting model, but at the same time leads to a large amount of redundant information ("noise"). In addition, significant costs are required for the work of operators on the surface, it is necessary to have hand-held laser scanners in sufficient quantities, etc. It is no coincidence that this approach is also most often used to build models of unique objects of historical heritage and is recommended by UNESCO for the three-dimensional reconstruction of historical and cultural monuments [25]. According to [26], the use of two methods for obtaining data for building models leads to an increase in time and financial costs from 20–30% to 50% or more, which is not always compensated by data quality [27].

An analysis of the literature also showed that most of the works deal with the scientific and technical problem of obtaining a model of a building that has already been built based on the results of a single survey. In addition to the studies already cited, one can note the experience of studying deformations and displacements of the building of the Institute for Advanced Horticultural Research of Transylvania (Cluj-Napoca, Romania), which was built

on soft soils [28]. In this work, deformations and displacements of the facade were identified, which basically correspond to the allowable deviations. In [29], the building of the Boschi Observatory (Indonesia) was surveyed, which is located on a geological fault line and requires annual monitoring.

In contrast to the existing studies, this paper considers the use of UAV laser scanning for monitoring and control of construction activities. This task differs in that scanning should be carried out not once or annually (as in the case of already built buildings), but once a day or even more often, and on a large number of objects. Consequently, the issue of cost reduction comes to the fore and becomes the most relevant. Conducting combined ground and airborne scanning on a daily basis is not possible in most cases due to both financial and time constraints.

Therefore, further research is needed on airborne laser scanning technology as the cheapest and fastest technical solution. The authors believe that when using efficient data processing algorithms, it can provide the required measurement accuracy. We add that, in accordance with the data of a systematic review [30], the most promising areas of research in the studied subject area are precisely the control of costs for hardware and software, the improvement of data processing capabilities, and the automation of these processes.

As partially noted earlier, in modern realities, it is also necessary to take into account the complication of access to the most modern technical solutions, including restrictions on the export of industrial UAVs from China, the termination of the official business "Leica Company" (a leading manufacturer of ground-based laser scanning systems) in Russia. Consequently, there is a need for the most efficient use of existing equipment, as well as for a wider use of equipment that does not fall under the sanctions imposed on Russia in 2022–2023.

However, published Russian studies on laser scanning in construction have not yet reflected the possibility of using this technology in construction control. Separate works of domestic authors (as well as foreign studies cited above) consider the construction of models of objects of cultural and historical heritage based on ground and air laser scanning data [31–32]. A popular area of research is the use of laser scanning (usually mobile, with a lidar placed on a car) to control the evenness of roads [33–35]. This is favored by the simple geometric characteristics of the roadway (disturbance of evenness of a solid planar object is immediately identified even with low lidar performance). These developments are not focused on controlling the construction of objects of a more complex configuration (buildings, structures).

Thus, in the processes of control and monitoring of construction works, it is promising to use the technology of airborne laser scanning with a UAV, which has

sufficient accuracy and an acceptable cost. This technology should solve the problem of correctly comparing the initial design model of the construction object with the actual state. In addition, you need to track the compliance of planned and actual models in accordance with the construction schedule and scan results for a specific date. Therefore, algorithms for transforming and comparing the corresponding point clouds are very important. Considering all of the above, the purpose of this study is to develop and test a technology for automating the monitoring and control of construction work based on laser scanning data from the UAV.

METHODS AND MATERIALS

The study used UAV "DJI Matrice 600 Pro" (manufactured in China) of the "hexacopter" type, with a flight speed of up to 65 km/h, a maximum take-off weight of 15.5 kg, a maximum flight altitude of 2500 m, a radio communication range of 5000 m, a flight duration of up to 18 minutes. BVS can be used at temperatures from -10°C to $+50^{\circ}\text{C}$ and wind speeds up to 8 m/s. It is also equipped with an onboard satellite navigation system receiver.

For scanning, the UAV was equipped with an AGM-MS3.200 airborne laser scanner (manufactured in the Russian Federation) weighing 1.3 kg, with a scanning frequency of 600 kHz (600 thousand times per second), a maximum scanning distance of 150 m, a view of 360°, distance determination accuracy 3 cm, coordinate determination accuracy 5 cm. The device can be used at temperatures from -20°C to $+40^{\circ}\text{C}$. A general view of the equipment involved in the study is shown in Figure 1.

The design height of airborne laser scanning was 100 m. The flight task was planned in the UgCS program. The digital orthomosaic was developed using the "Agisoft Metashape Professional". To process the point clouds, the Credo Scan 3D program was used. When determining the exact trajectory of the movement of the UAV, the online service "AGM Posworks web", for the correction of data on the movement OF THE UAV and the elimination of noise – the software "AGM ScanWorks".

When developing an algorithm for comparing dense point clouds, the methodology of non-binary data trees and the method of constructing octant trees were used. The processing of dense point clouds, the software implementation of the algorithm was carried out in the application "Control system for monitoring construction work at facilities that have passed state examination" (the authors' own development, performed at the Institute of Digitalization of Kemerovo State University, Kemerovo, Russia). The site of the tank farm for the storage and transshipment of oil and oil products in the city of Kemerovo (Kemerovo region – Kuzbass, Russia) was used as the object of work.



Fig. 1. General view of the equipment used in the study (on the left – UAV, on the right – an airborne laser scanner on a suspension)

RESULTS AND DISCUSSION

At the initial stage of the research, a digital orthophotomap of the area was created, which is necessary for the subsequent placement of laser scanning data on construction sites on it. To create an orthophotomap, the original (unprocessed) digital materials of aerial photography, elements of internal orientation of photographs, elements of external orientation of photographs (centers of projections of aerial photographs) were used. A digital orthophotomap is derived from aerial photographs with overlapping boundaries to provide a continuous image of a construction site without seams or cuts. To build a digital orthophotomap, the following steps were performed:

- 1) orthorectification of aerial photographs using the centers of their projections;
- 2) automatic identification of images, construction of a sparse point digital terrain model;
- 3) control of the position and construction of a digital sparse point model of the surface using control signs;
- 4) construction of a dense point digital surface model;
- 5) building an orthophotomap;
- 6) cropping of the orthophotomap and digital surface model along the boundaries of the work object.

Further work was carried out directly on the creation of a dense cloud of points based on laser scanning data. At the same time, information about the UAV flight trajectory, data from the UAV inertial system, and the results of measurements using lidar were used. Creating a dense point cloud included the following steps:

- 1) obtaining the exact trajectory of the movement of the UAV relative to the point of the base station (KEME);
- 2) automatic introduction of corrective corrections of the inertial system to the range measurement data;

3) automatic filtering of the preliminary version of the dense cloud of points from noise.

Thus, the authors obtained a digital orthophotomap of the area where construction work is being carried out, as well as two dense point clouds – from the results of aerial photography and from the results of laser scanning. Before proceeding to the use of the obtained results for the development of automation technology for monitoring and control of construction work, it was necessary to evaluate the quality of the data obtained, compare them with each other (to assess the correctness of calculations, eliminate gross errors, confirm compliance with regulatory requirements). For this purpose, dense point clouds were loaded into the Credo Scan 3D program, and a vertical cutting plane was built according to characteristic objects in the territory where construction work is being carried out. The resulting point cloud profile along the cutting plane is shown in Figure 2.

The blue line corresponds to the point cloud from the laser scan on August 23, 2022; the red line corresponds to the point cloud from the laser scan on December 17, 2022. The green line corresponds to the dense point cloud obtained from aerial photography.

The error in determining the coordinates of points δ (according to the instructions for the laser scanner used in the study) is calculated by the following formula:

$$\delta = 15 + 1 \times 10^{-3} \times D, \quad (1)$$

where D is the distance to the measured object, km.

The results of the surveys must comply with the regulatory requirements for the results of topographic aerial photography in terms of the error in calculating the coordinates and density of points per 1 square meter (accord-

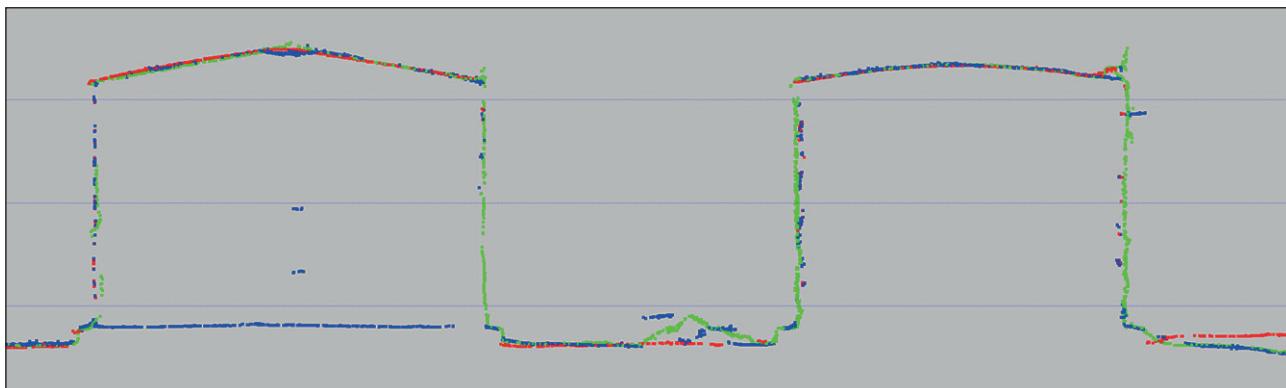


Fig. 2. The resulting profile of point clouds along the cutting plane

ing to GOST R 59328-2021 “Topographic aerial photography. Technical requirements”). Since the distance to the measured object is equal to the design flight height, that is, 100 m, the error in calculating the coordinates of points in space in accordance with (1) will be: $15 + 1 \times 10^{-3} \times 0.1 = 0.015$ m. This corresponds to the regulatory requirements for accuracy determining the coordinates of points in airborne laser scanning. Table 1 shows the characteristics of dense point clouds from the results of laser scanning. As can be seen from the data in Table 1, the dot density per square meter also complies with current regulatory requirements.

After receiving and processing the initial data of laser scanning and aerial photography at the beginning of construction, it was further necessary to develop an algorithm for comparing the initial data and the results that reflect the progress in the construction work on certain dates. Such an algorithm should process two point clouds obtained for different dates and select fragments of the construction object that were created during the corresponding period. During the study, the authors developed the following linear algorithm (Figure 3). For convenience of perception and presentation, the blocks of the algorithm are numbered on the left.

Let us characterize the main blocks of the algorithm. During the implementation of the first block, one of the dense point clouds is loaded, while the order (first of all, the results of an earlier or later survey are entered) does not matter, since the algorithm provides for the selection of the desired comparison sequence. The second block is the block of operations. Here the coordinate system of

the first cloud is converted to the local coordinate system. Aerial photography data is also used for conversion, since each point in the image is attached to certain geographic coordinates that have high accuracy.

It should be noted that the more accurate the coordinates (the more decimal places the corresponding records have), the higher the need for computing power, the greater the load on them, in addition, the computation time is lengthened. In order to reduce the processing time and the load on computing power, the authors propose to transfer the coordinate system from the original to the local one.

This is done in the fourth, arithmetic block of the algorithm. In the fifth block of the algorithm, the point clouds are aligned with each other in the local coordinate system. Further, in the sixth data input-output block, the roles of the clouds are selected. The cloud obtained earlier is the source or reference cloud. The second cloud is the comparison cloud, which is the result of a later survey. It will calculate and visualize distances between points. Since more and more new fragments of the object (for example, floors) usually appear as construction work progresses, the later point cloud will contain more information than the original one. Accordingly, the reference cloud is determined according to the earlier survey date. As a result of the execution of the sixth block of the algorithm, the calculated distances (generated scalar fields) are placed on the compared cloud.

Then, during the execution of the seventh block of the algorithm, the distances between the points of the reference and compared clouds are calculated. For the

Table 1
Characteristics of dense point clouds from laser scanning results

Scan date	Number of points, pcs.	Area, square meters	Dot density, units per square meter
08/23/2022	28447422	118229	240.6
12/17/2022	14633928	118229	123.8

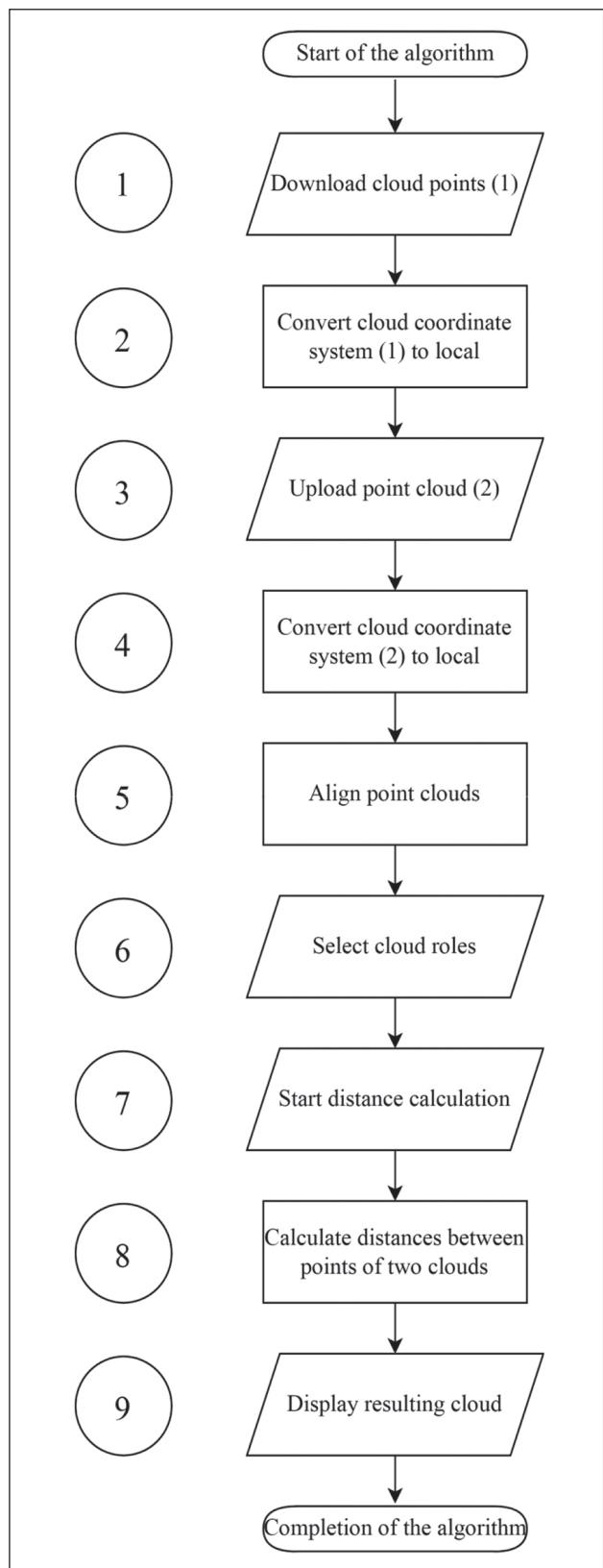


Fig. 3. Algorithm for comparing dense point clouds for different dates, used to monitor and control construction work

calculation, the “near neighbor” method is used, when for each point of the compared cloud there is the nearest point in the source cloud, the Euclidean distance between them is calculated. Then this distance is attributed to the point of the compared cloud, as a result of which the corresponding scalar field is formed on the basis of this cloud.

A feature of the proposed algorithm is that the search for points in order to rationally use computing power and reduce operating time is carried out not throughout the entire source cloud, but within the boundaries of a predetermined space. The space of combined clouds is represented as an octree, where each node in the octant tree divides the space into eight new octants (Figure 4).

Each of the internal nodes of the octree contains information about 8 “descendants”, underlying nodes, each of which is 2 times smaller than the “ancestor” in size. This data structure allows 3D coordinates to be stored using 3 bytes instead of 12 bytes. Also, the search time for the smallest subtree that contains the desired coordinate point is significantly reduced. The search for the nearest coordinate point is not carried out over the entire source cloud, but only within the boundaries of the octant.

The ninth block of the algorithm displays the resulting point cloud, that is, the result of the comparison of the reference and compared clouds. This cloud should be rendered using a color scheme to display the scale of the received distances. When using such a cloud, it is possible to directly identify the fragments of an object that appeared during a certain time, as well as to accurately measure their position in a three-dimensional coordinate system.

The algorithm developed by the authors is implemented in the program (web application) “Management system for monitoring construction work at facilities that have passed the state examination”. Consider its use for monitoring construction work. Upon entering the application, the user selects two point clouds for comparison in accordance with the dates of interest to him. After performing the comparison, the program displays the resulting point cloud (Figure 5).

As can be seen from the data in Figure 5, the software allows you to get a visual representation of the changes in a three-dimensional object over a certain period, which is set by the user. The greater the distance between the points in the cloud, the closer the color scale to the red part of the spectrum. The minimum distances correspond to the blue part of the spectrum. Judging by Figure 5, during the analyzed period, the height of the object located in the upper left part of the resulting point cloud increased significantly. Significant progress has also been made in the construction of a cylindrical reservoir (upper right of the resulting point cloud). There were no significant changes in the rest of the construction site (the image is dominated by blue).

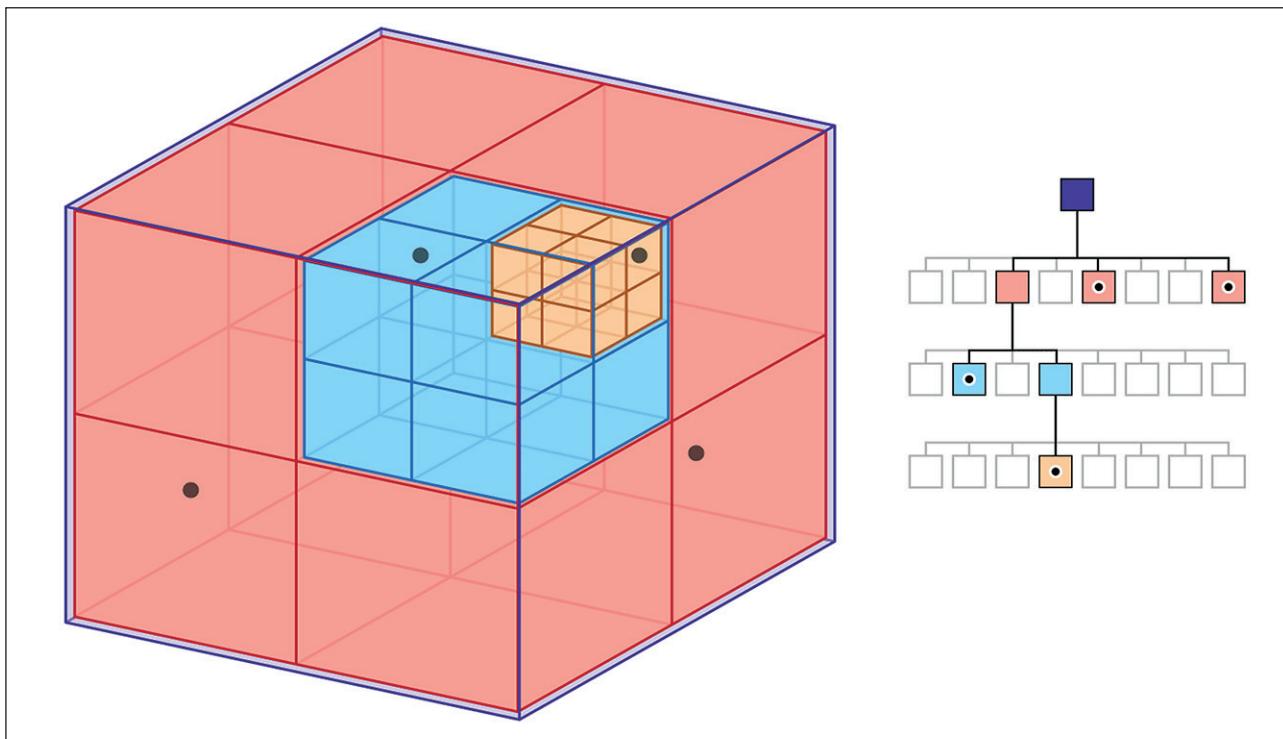


Fig. 4. An example of structuring space points using octrees [36]

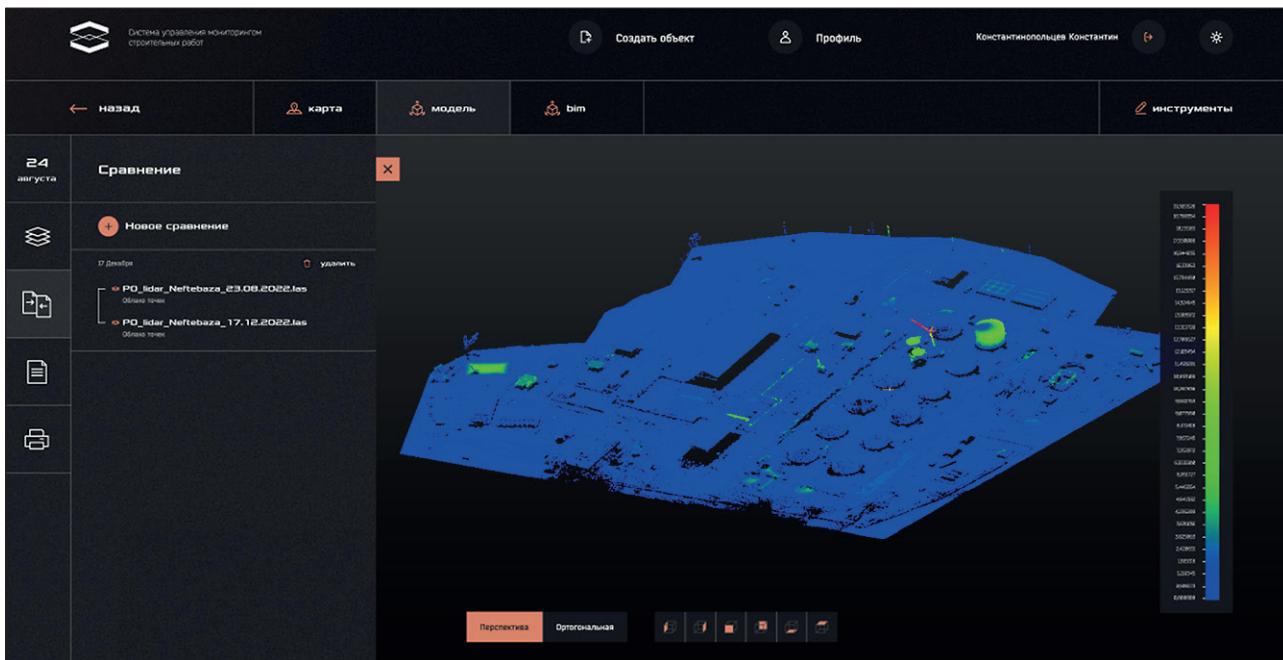


Fig. 5. An example of visualization of the resulting point cloud in the program “Management system for monitoring construction work at facilities that have passed the state examination”

The program also provides a number of tools for accurately assessing the geometric parameters of construction objects and their changes. In particular, the function «Construction of a profile of heights» is provided. It allows

you to estimate the height difference between the selected points (Figure 6).

Each point has coordinate values in a three-dimensional system, which allows you to accurately set its posi-

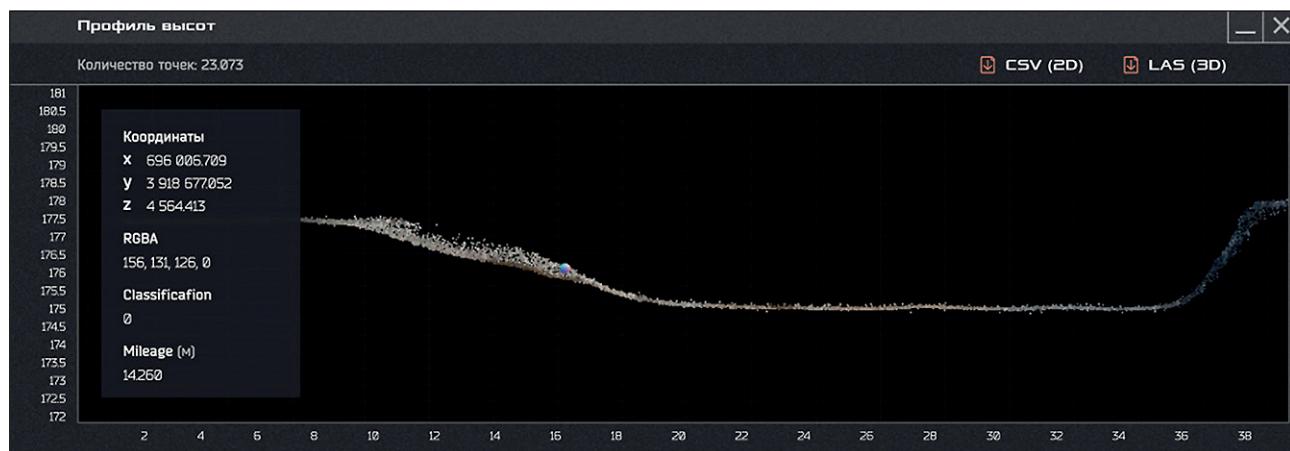


Fig. 6. An example of constructing a height profile between selected points in the program “Management system for monitoring construction work at facilities that have passed the state examination”

tion on a real object. Profiles (graphs) of the height difference, as can be seen from Figure 6, can be downloaded in .csv (2D) and .las (3 D).

Also, according to the data of dense point clouds used in the program “Management system for monitoring construction work at facilities that have passed the state examination”, you can perform the following operations necessary for the user (decision maker):

1) measuring the distance between points in order to obtain accurate distances between objects and calculate their geometric dimensions;

2) measuring the coordinates of points to accurately determine the position of a point in three-dimensional space and detect an object of interest to the user on the ground;

3) measurement of area and volume, which makes it possible to calculate the volume and mass of materials used over a certain period of time.

CONCLUSION

Existing publications and technologies for building BIM-models of buildings have certain limitations and disadvantages for constant use in the processes of control and monitoring of construction objects (rather high cost, duration of surveying and data processing, the need to use expensive machinery and equipment). It is possible to speed up and reduce the cost of monitoring construction sites based on laser scanning technology exclusively from UAVs (without ground imaging) with subsequent automated data processing according to appropriate algorithms. In this case, aerial photography and the construction of an orthophotomap are carried out once at the beginning of construction, and then only airborne laser scanning is performed at the required frequency.

For data processing in the study, a linear algorithm was developed that allows comparing point clouds for differ-

ent dates and identifying changes in point coordinates. A distinctive feature of the algorithm is that the search for points during comparison is not carried out over the entire cloud, but within the boundaries of the area specified by the octant. This reduces the load on computing power and reduces data processing time. The result of the algorithm execution is the resulting point cloud as a result of comparing two clouds (with different survey dates).

The developed algorithm received a software implementation in the web application “Management system for monitoring construction work at facilities that have passed the state examination” created by the authors. When controlling and monitoring construction works, the user (decision maker) has the opportunity to select the dates on which the point clouds were received and compare them. The resulting point cloud will be generated automatically. Its visualization is provided using a color scheme (red color corresponds to the largest changes, blue color corresponds to the minimum changes). The web application also provides the functions of constructing a height profile between selected points, measuring the coordinates of points and the distances between them, measuring the areas and volumes of construction objects, and calculating the materials used.

Thus, the developed technology makes it possible to monitor and control construction sites at a high speed, at low costs (since it does not require time-consuming and expensive laser scanning from the Earth’s surface), and makes it possible to make the most of the existing hardware and instrument base without involving hard-to-reach high-cost equipment. The developed algorithm also helps to reduce time costs and reduce the load on computing power. The software implementation of the construction work control and monitoring technology enables decision makers to quickly obtain the necessary information, track changes at the construction site, and compare them with planned data.

REFERENCES

1. Schnell P., Haag P., Jünger H.C. Implementation of digital technologies in construction companies: establishing a holistic process which addresses current barriers. *Businesses*. 2023; 3(1): 1–18. <https://doi.org/10.3390/businesses3010001>
2. Luo H., Lin L., Chen K., Antwi-Afari M. F., Chen L. Digital technology for quality management in construction: A review and future research directions. *Developments in the Built Environment*. 2022; 12: 100087. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2022.100087>
3. Adekunle P., Aigabvboa C., Thwala W., Akinradewo O., Oke A. Challenges confronting construction information management. *Frontiers in Built Environment*. 2022; 8: 1075674. <https://doi.org/10.3389/fbuil.2022.1075674>
4. Aliu J., Oke A.E. Construction in the digital age: exploring the benefits of digital technologies. *Built Environment Project and Asset Management*. 2023; 13(3): 412–429. <https://doi.org/10.1108/BEPAM-11-2022-0186>
5. Ammar A., Nassereddine H., AbdulBaky N., AbouKansour A., Tannoury J., Urban H., Schranz C. Digital twins in the construction industry: a perspective of practitioners and building authority. *Frontiers in Built Environment*. 2022; 8: 834671. <https://doi.org/10.3389/fbuil.2022.834671>
6. Papadonikolaki E., Krystallis I., Morgan B. Digital technologies in built environment projects: review and future directions. *Project Management Journal*. 2022; 53(5): 501–519. <https://doi.org/10.1177/87569728211070225>
7. Farnoli M., Lombardi M. Building Information Modelling (BIM) to enhance occupational safety in construction activities: research trends emerging from one decade of studies. *Buildings*. 2020; 10(6): 98. <https://doi.org/10.3390/buildings10060098>
8. Ferdosi H., AbbasianJahromi H., Banihashemi S., Ravanshadnia M. BIM applications in sustainable construction: scientometric and state-of-the-art review. *International Journal of Construction Management*. 2023; 23(12): 1969–1981. <https://doi.org/10.1080/15623599.2022.2029679>
9. Xu X., Mumford T., Zou P. Life-cycle building information modelling (BIM) engaged framework for improving building energy performance. *Energy and Buildings*. 2021; 231: 110496. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110496>
10. Jiang Y. Intelligent building construction management based on BIM digital twin. *Computational Intelligence and Neuroscience*. 2021; 2021: 4979249. <https://doi.org/10.1155/2021/4979249>
11. Su S., Zhong R.Y., Jiang Y. Digital twin and its applications in the construction industry: A state-of-art systematic review. *Digital Twin*. 2022; 2: 15. <https://doi.org/10.12688/digitaltwin.17664.1>
12. Rada A.O., Kuznetsov A.D., Zverev R.E., Akulov A.O. Prospects for monitoring the state of thermal networks by thermal vision survey. *Ugol'*. 2022, (S12): 149–154. <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2022-S12-149-154>
13. Buzalo N.A., Kundryutskov D.N., Ponomarev R.R. Use of unmanned aerial vehicles in surveying buildings and structures. *Construction and Architecture*. 2022; (1): 6–10. <https://doi.org/10.29039/2308-0191-2021-10-1-6-10>
14. Siwiec J. Comparison of airborne laser scanning of low and high above ground level for selected infrastructure objects. *Journal of Applied Engineering Sciences*. 2018; 8(2): 89–96. <https://doi.org/10.2478/jaes-2018-0023>
15. Szczepański M. Vision-based detection of low-emission sources in suburban areas using unmanned aerial vehicles. *Sensors*. 2023; 23(4): 2235. <https://doi.org/10.3390/s23042235>
16. Pikalov S., Azaria E., Sonnenberg S., Ben-Moshe B., Azaria A. Vision-less sensing for autonomous micro-drones. *Sensors*. 2021; 21(16): 5293. <https://doi.org/10.3390/s21165293>
17. Liang H., Lee S.-C., Bae W., Kim J., Seo S. Towards UAVs in construction: advancements, challenges, and future directions for monitoring and inspection. *Drones*. 2023; 7(3): 202. <https://doi.org/10.3390/drones7030202>
18. Rashdi R., Martínez-Sánchez J., Arias P., Qiu Z. Scanning technologies to building information modelling: a review. *Infrastructures*. 2022; 7(4): 49. <https://doi.org/10.3390/infrastructures7040049>
19. Aryan A., Bosché F., Tang P. Planning for terrestrial laser scanning in construction: a review. *Automation in Construction*. 2021; 125: 103551. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2021.103551>
20. Moon D., Chung S., Kwon S., Seo J., Shin J. Comparison and utilization of point cloud generated from photogrammetry and laser scanning: 3D world model for smart heavy equipment planning. *Automation in Construction*. 2019; 98: 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2018.07.020>
21. Jo Y.H., Hong S. Three-dimensional digital documentation of cultural heritage site based on the convergence of terrestrial laser scanning and unmanned aerial vehicle photogrammetry. *ISPRS International Journal of Geo-Information*. 2019; 8(2): 53. <https://doi.org/10.3390/ijgi8020053>
22. Adhikary R., Parikh K. Drone mapping versus terrestrial laser scanning for building mapping and assessment. *Journal of Remote Sensing & GIS*. 2021; 10: 283.
23. Tysiac P., Sieńska A., Tarnowska M., Kedzierski P., Jagoda M. Combination of terrestrial laser scanning and UAV photogrammetry for 3D modelling and degradation assessment of heritage building based on a lighting analysis:

case study – St. Adalbert Church in Gdansk, Poland. *Heritage Science*. 2023; 11: 53. <https://doi.org/10.1186/s40494-023-00897-5>

24. Luhmann T., Chizhova M., Gorkovchuk D. Fusion of UAV and terrestrial photogrammetry with laser scanning for 3D reconstruction of historic churches in Georgia. *Drones*. 2020; 4(3): 53. <https://doi.org/10.3390/drones4030053>

25. Sobura S., Bacharz K., Granek G. Analysis of two-option integration of unmanned aerial vehicle and terrestrial laser scanning data for historical architecture inventory. *Geodesy and Cartography*. 2023; 49(2): 76–87. <https://doi.org/10.3846/gac.2023.16990>

26. Wang X. Application of 3D digital modeling technology in the construction of digital cities. *Journal of Geographic Information System*. 2023; 15(1): 98–109. <https://doi.org/10.4236/jgis.2023.151006>

27. Bouziani M., Chaaba H., Ettarid M. Evaluation of 3D building model using terrestrial laser scanning and drone photogrammetry. *The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*. 2021; XLVI-4/W4-2021; 2021: 39–42. <https://doi.org/10.5194/isprs-archives-XLVI-4-W4-2021-39-2021>

28. Nap M-E., Chiorean S., Cira C-I., Manso-Callejo M-Á., Păunescu V., Šuba E-E., Sălăgean T. Non-destructive measurements for 3D modeling and monitoring of large buildings using terrestrial laser scanning and unmanned aerial systems. *Sensors*. 2023; 23(12): 5678. <https://doi.org/10.3390/s23125678>

29. Kartini G.A.J., Saputri N.D. 3D Modeling of Bosscha Observatory with TLS and UAV integration data. *Geoplanning: Journal of Geomatics and Planning*. 2022; 9(1): 37–46. <https://doi.org/10.14710/geoplanning.9.1.37-46>

30. Wu C., Yuan Y., Tang Y., Tian B. Application of terrestrial laser scanning (TLS) in the architecture, engineering and construction (AEC) industry. *Sensors*. 2022; 22(1): 265. <https://doi.org/10.3390/s22010265>

31. Gutnikov V.A., Tochilin O.N. Laser scanning of objects and territories of architectural and archaeological heritage. *Urban Planning*. 2022; (5-6): 39–44.

32. Azarov B.F., Karelina I.V., Ground laser scanning as a tool for creating buildings-and-structures' information modeling (BIM). *Geodesy and cartography = Geodezija i Kartografija*. 2019; 80(6): 16-23. <https://doi.org/10.22389/0016-7126-2019-948-6-16-23>

33. Seredovich V.A., Altyntsev M.A., Egorov A.K. Determination of road surface evenness index based on mobile laser scanning. *Vestnik of the Siberian State University of Geosystems and Technologies (SSUGT)*. 2017; 22(3): 33–44.

34. Gerasyk E.A., Komissarov A.V. Application of terrestrial laser scanning for engineering geodesic surveys at reconstruction of roads. *Interexpo Geo-Siberia*. 2017; 9(1): 37–42.

35. Azarov B.F., Aleynikova N.V. Evaluation of accuracy of results registration scanning at the site highway R-257 "Yenisei" (km 299+900 – km 304+900). *Polzunovskiy almanac*. 2020; (2-1): 4–9.

36. Wei W., Ghafarian M., Shirinzadeh B., Al-Jodah A., Nowell R. Posture and map restoration in SLAM using trajectory information. *Processes*. 2022; 10(8): 1433. <https://doi.org/10.3390/pr10081433>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Artem O. Rada – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Digitalization, Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, rada.ao@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7678-8402>

Alexander D. Kuznetsov – Director of the Center for Geodesy, Aerial Survey and Cadastral Works of the Institute of Digitalization, Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, adkuz@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-3039>

Roman E. Zverev – specialist in control of unmanned aerial vehicles of the Computer Engineering Center of the Digitalization of the Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, zverev@i-digit.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9856-9358>

Anton E. Timofeev – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Development Department of the Institute of Digitalization, Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, a.timofeev@i-digit.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3940-6115>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Artem O. Rada – writing sections "Introduction" and "Conclusion", general scientific guidance.

Aleksandr D. Kuznetsov – writing sections "Results and Discussion", preparation of a list of sources.

Roman E. Zverev – writing the text of the sections "Methods and materials".

Anton E. Timofeev – writing the text of the section "Algorithm for comparing dense point clouds for different dates, used to monitor and control construction work".

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 05.07.2023; approved after reviewing 28.07.2023; accepted for publication 04.08.2023.

Автоматизация мониторинга строительных работ на основе лазерного сканирования с беспилотных воздушных судов

Артём Олегович Рада* , Александр Дмитриевич Кузнецов , Роман Евгеньевич Зверев ,
Антон Евгеньевич Тимофеев 

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: rada.ao@kemsu.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Существующие публикации и технологии по цифровому моделированию объектов строительства предполагают значительные затраты и длительность выполнения работ. Для мониторинга и контроля значительного количества объектов необходима разработка технологий лазерного сканирования только с беспилотных воздушных судов без наземной съемки. **Материалы и методы.** В исследовании использовано беспилотное воздушное судно типа «гексакоптер» с лазерным сканером, специализированное программное обеспечение для работы с данными аэрофотосъемки и лазерного сканирования, в том числе разработанное авторами. При разработке алгоритма сравнения облаков точек использован метод октантов. **Результаты и обсуждение.** В ходе исследования разработана технология автоматизации мониторинга и контроля строительных работ, в соответствии с которой однократно выполняется аэрофотосъемка и строится ортофотоплан объекта (для размещения данных лазерного сканирования). Затем с определенной периодичностью проводится лазерная съемка с беспилотного воздушного судна, формируются плотные облака точек на разные даты. Для их сравнения разработан линейный вычислительный алгоритм, который по данным о двух плотных облаках точек позволяет получить результатирующее облако, которое отражает прогресс в выполнении строительных работ. Особенностью алгоритма является то, что поиск точек ведется не по всему облаку, а в границах октантов. Это ускоряет обработку данных и снижает нагрузку на вычислительные мощности. Технология получила программную реализацию в веб-приложении «Система управления мониторингом строительных работ на объектах, прошедших государственную экспертизу». Она дает возможность пользователю быстро получить визуальное представление об изменении строительного объекта за выбранный период, провести все необходимые измерения (координат, геометрических параметров, расхода материалов и др.). **Выводы.** Разработанная технология автоматизации мониторинга строительных работ может использоваться застройщиками, заказчиками, государственными и муниципальными органами власти для быстрого получения информации в целях контроля и поддержки принятия управлеченческих решений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: строительные работы, строительный контроль, лазерное сканирование, цифровые технологии, беспилотное воздушное судно, информационная модель здания, плотные облака точек.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. №1144-р, № соглашения 075-15-2022-1195 от 30.09.2022 г.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Рада А.О., Кузнецов А.Д., Зверев Р.Е., Тимофеев А.Е. Автоматизация мониторинга строительных работ на основе лазерного сканирования с беспилотных воздушных судов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15. № 4. С. 373–382. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-373-382>. – EDN: MFHKOR.

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития строительной отрасли характеризуется постепенным внедрением цифровых технологий, на которые возлагается решение ряда производственных задач, ранее выполнявшихся «вручную» (то есть непосредственно человеком) [1–3]. В качестве основных преимуществ цифровых технологий в строительстве следует назвать высокую точность, скорость и полноту получения необходимой для принятия решений информации, исключение зависимости от недостаточной квалификации и (или) недобросовестности исполнителя-человека, сокращение затрат за счет использования беспилотной техники, специализированного программного обеспечения, а также снижение рисков [4–6].

Наиболее распространенной цифровой технологией в современном строительстве можно считать построение информационной модели здания (от англ. Building Information Modeling, BIM) [7–8]. По своей сути она выступает цифровым двойником строительного объекта как предмета управления, который дает возможность осуществлять важнейшую управленческую функцию контроля выполнения работ. Идея BIM-модели заключается в том, что на стадии проектирования создается (в том числе) трехмерная цифровая модель объекта. Затем по ходу строительства с использованием беспилотного транспорта, технологий сканирования поверхности, датчиков, сенсоров, специализированного программного обеспечения с определенной периодичностью создаются новые 3D-модели, демонстрирующие прогресс в выполнении строительных работ [9–10]. Причем данные операции выполняются в автоматическом или полуавтоматическом режиме.

Таким образом, лица, принимающие решения, быстро получают необходимую информацию высокого качества для контроля и корректирующих действий, кроме того, автоматизация дает возможность снизить затраты на процессы мониторинга и контроля. Исключаются случайные ошибки, которые может допустить сотрудник-человек, а также становится практически невозможной целенаправленная фальсификация данных. Кказанному также можно добавить, что с 2021 г. в России становится обязательным создание цифровых моделей объектов, которые строятся за счет бюджетных средств.

Однако анализ литературы показывает, что разработка технологий создания BIM-моделей и их реализация на практике сталкивается с серьезными проблемами и ограничениями. Это вызвано недостаточной изученностью и разработанностью ряда теоретических и прикладных аспектов цифрового моделирования в строительстве.

Так, в современных условиях уже установлена целесообразность использования беспилотных воздушных судов (БВС) для проведения воздушной съемки строительных объектов и получения необходимой информации [11]. Например, в [12] решена задача контроля состояния наземных тепловых сетей на основе тепловизионной съемки с БВС, позволяющей выявить места утечек теплоносителя, которые требуют ремонта. Существуют разработки по проведению дистанционного бесконтактного строительного контроля с использованием аэрофотосъемки, которые демонстрируют достаточное качество получаемых данных [13–14]. Следует также отметить, что использование БВС исключает необходимость нахождения людей в потенциально опасных производственных зонах.

Как известно, на БВС могут быть размещены различные приборы и устройства, собирающие необходимую пользователю информацию: фотовидеокамеры, тепловизионные камеры, трехмерные лазерные сканеры (лидары) и др. [15–17]. Для управления строительством наибольшее значение имеет лазерное сканирование как наиболее подходящая технология получения данных для последующего построения трехмерных моделей. В ходе работы лидара на исследуемый объект направляется лазерный луч, а затем фиксируется время и направление его отражения. В результате формируется плотное облако точек, которое после обработки дает возможность получать трехмерные модели [18]. Плотные облака точек обеспечивают достаточно высокую точность результатов, т.к. скорость съемки достигает нескольких миллионов точек в минуту [19].

Построение информационных моделей зданий с использованием БВС и лазерного сканирования, а также иных технологий сбора данных уже обсуждалось в ряде работ. В частности, D. Moon и др. в своем исследовании демонстрируют, что облака точек, полученные с помощью лазерного сканирования, не обеспечивают необходимой точности информации для проектирования земляных работ при возведении крупных объектов. Для решения этой проблемы предложено комбинировать результаты лазерного сканирования с данными аэрофотосъемки [20]. Аналогичную методику исследования применяли Y.H. Jo, S. Hong при построении цифрового двойника исторических объектов с целью планирования их реставрации и ремонта [21].

Однако такой подход увеличивает полезную нагрузку на БВС, сокращает время одного полета (следствие роста массы полезной нагрузки), увеличивает общую продолжительность и стоимость работ. Частично решить эту проблему можно при использовании БВС с более высокой максимальной взлетной массой и продолжительностью полета, но такая

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

техника сама по себе намного дороже и может быть малодоступной в условиях санкций, ограничений на импорт в Россию. Кроме того, при одновременном использовании информации в разных форматах растет потребность в вычислительных мощностях, увеличивается время обработки данных, появляется необходимость в дополнительном специализированном программном обеспечении. Поэтому совместное использование аэрофотосъемки и лазерного сканирования может быть перспективно по преимуществу для крупных уникальных объектов, а не для массовой практики строительного контроля и мониторинга.

Существуют также разработки по совместному применению лазерного сканирования как с поверхности Земли оператором-человеком, так и с БВС [22–24]. Это улучшает качество получаемой модели, но одновременно приводит к получению большого объема избыточной информации («шума»). Кроме того, требуются значительные расходы на работу операторов на поверхности, необходимо иметь ручные лазерные сканеры в достаточном количестве и т.д. Не случайно такой подход также чаще всего используется для построения моделей уникальных объектов исторического наследия и рекомендован ЮНЕСКО для трехмерной реконструкции историко-культурных памятников [25]. Согласно [26], использование двух методов получения данных для моделей зданий приводит к росту временных и финансовых затрат от 20–30% до 50% и более, что далеко не всегда компенсируется качеством данных [27].

Анализ литературы также показал, что в большинстве работ рассматривается научно-техническая задача получения модели уже построенного ранее здания по результатам однократного обследования. В дополнение к уже процитированным исследованиям можно отметить опыт по изучению деформаций и смещений здания Института передовых садово-садовых исследований Трансильвании (г. Клуж-Напока, Румыния), который построен на слабых грунтах [28]. В этой работе были выявлены деформации и смещения фасада, которые в основном соответствуют допустимым отклонениям. В [29] выполнялась съемка здания Обсерватории имени Босхи (Индонезия), которое расположено на линии геологического разлома и требует ежегодного контроля.

В отличие от имеющихся исследований, в данной работе рассматривается использование лазерного сканирования с БВС для мониторинга и контроля строительных работ. Эта задача отличается тем, что сканирование должно проводиться не однократно или ежегодно (как в случае с уже построенными зданиями), а раз в сутки или еще чаще, причем на большом числе объектов. Следовательно, вопрос снижения затрат выходит на первый план и становится наиболее актуальным. Проведение комбини-

рованного наземного и воздушного сканирования ежедневно в большинстве случаев невозможно в силу как финансовых, так и временных ограничений.

Поэтому необходимы дальнейшие исследования технологии воздушного лазерного сканирования как максимально дешевого и быстрого технического решения. Как полагают авторы, при использовании эффективных алгоритмов обработки данных оно может обеспечить необходимую точность измерений. Добавим, что в соответствии с данными систематического обзора [30], наиболее перспективными направлениями исследований в изучаемой предметной области как раз и являются контроль затрат на аппаратное и программное обеспечение, улучшение возможностей обработки данных, автоматизация данных процессов.

Как частично уже отмечалось ранее, в современных реалиях необходимо также учитывать усложнение доступа к наиболее современным техническим решениям, включая ограничение на экспорт промышленных БВС из Китайской Народной Республики, прекращение официального бизнеса «Leica Company» (ведущий производитель систем наземного лазерного сканирования) в России. Следовательно, возникает необходимость в максимально эффективном использовании уже имеющегося оборудования, а также в более широком применении техники, не попадающей под санкции, введенные в отношении России в 2022–2023 гг.

Однако в опубликованных российских исследованиях по вопросам лазерного сканирования в строительстве пока не нашли отражения возможности использования этой технологии при строительном контроле. Отдельные работы отечественных авторов (как и цитируемые выше зарубежные исследования) рассматривают построение моделей объектов культурного и исторического наследия по данным наземного и воздушного лазерного сканирования [31–32]. Популярным направлением исследований является использование лазерного сканирования (обычно мобильного, с размещением лидара на автомобиле) для контроля ровности дорог [33–35]. Этому благоприятствуют простые геометрические характеристики дорожного полотна (нарушение ровности сплошного плоскостного объекта сразу же идентифицируется даже при малой производительности лидаров). Данные разработки не ориентированы на контроль строительства объектов более сложной конфигурации (зданий, сооружений).

Таким образом, в процессах контроля и мониторинга строительных работ перспективно использование технологии воздушного лазерного сканирования с БВС, имеющей достаточную точность, приемлемую стоимость. Эта технология должна решать задачу корректного сравнения исходной проектной модели

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

объекта строительства с фактическим состоянием. Кроме того, нужно отслеживать соответствие плановых и фактических моделей с графикам строительства и результатам сканирования на конкретную дату. Поэтому очень важны алгоритмы преобразований и сравнений соответствующих облаков точек. Учитывая все сказанное выше, цель данного исследования – разработка и апробация технологии автоматизации мониторинга и контроля строительных работ на основе данных лазерного сканирования с БВС.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В исследовании использован БВС «DJI Matrice 600 Pro» (производство – Китайская Народная Республика) типа «гексакоптер», со скоростью полета до 65 км/ч, максимальной взлетной массой 15,5 кг, максимальной высотой полета 2500 м, дальностью радиосвязи 5000 м, продолжительностью полета до 18 мин. БВС может использоваться при температурах от -10°C до $+50^{\circ}\text{C}$ и скорости ветра до 8 м/с. Также он укомплектован бортовым приемником спутниковой системы навигации.

Для сканирования на БВС размещался воздушный лазерный сканер «АГМ-МС3.200» (производство – Российская Федерация) весом 1,3 кг, с частотой сканирования 600 кГц (600 тыс. раз в секунду), максимальной дистанцией сканирования 150 м, обзором на 360° , точностью определения дальности 3 см, точностью определения координат 5 см. Прибор может использоваться при температуре от -20°C до $+40^{\circ}\text{C}$. Общий вид задействованного в исследовании оборудования показан на рис. 1.

Проектная высота воздушного лазерного сканирования составляла 100 м. Полетное задание планировалось в программе «UgCS». Цифровой ортофотоплан разрабатывался с использованием программы «Agisoft Metashape Professional». Для обработки областей точек применялась программа «Credo Скан 3D». При определении точной траектории движения БВС использовался онлайн-сервис «AGM Posworks web», для коррекции данных по движению БВС и устранения шума – программное обеспечение «AGM ScanWorks».

При разработке алгоритма сравнения плотных облаков точек использована методология недвоичных деревьев данных и метод построения деревьев октантов. Обработка плотных облаков точек, программная реализация алгоритма велась в приложении «Система управления мониторингом строительных работ на объектах, прошедших государственную экспертизу» (собственная разработка авторов, выполненная в Институте цифры Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия).

В качестве объекта работ была использована площадка нефтебазы по хранению и перевалке нефти и нефтепродуктов в г. Кемерово (Кемеровская область – Кузбасс, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе исследований был создан цифровой ортофотоплан местности, который необходим для последующего размещения на нем данных лазерного сканирования по объектам строительства. Для создания ортофотоплана использовались исходные (необработанные) цифровые материалы аэро-



Рис. 1. Общий вид оборудования, использованного в исследовании (слева – БВС, справа – воздушный лазерный сканер на подвесе)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

фотосъемки, элементы внутреннего ориентирования фотоснимков, элементы внешнего ориентирования фотоснимков (центры проекций аэрофотоснимков). Цифровой ортофотоплан получен из аэрофотоснимков с перекрытием границ для получения непрерывного изображения строительного объекта без швов и порезов.

Для построения цифрового ортофотоплана выполнялись следующие шаги:

- 1) ортотрансформирование аэрофотоснимков с использованием центров их проекций;
- 2) автоматическое отождествление снимков, построение разряженной точечной цифровой модели местности;
- 3) контроль положения и построения цифровой разряженной точечной модели поверхности по контрольным знакам;
- 4) построение плотной точечной цифровой модели поверхности;
- 5) построение ортофотоплана;
- 6) обрезка ортофотоплана и цифровой модели поверхности по границам объекта работ.

Далее проводилась работа непосредственно по созданию плотного облака точек на основе данных лазерного сканирования. При этом использовалась информация о траектории полета БВС, данные инерциальной системы БВС, результаты замеров с помощью лидара. Создание плотного облака точек включало следующие шаги:

- 1) получение точной траектории движения БВС относительно точки базовой станции (КЕМЕ);
- 2) автоматическое внесение корректирующих поправок инерциальной системы в данные замеров дальности;
- 3) автоматическая фильтрация предварительной версии плотного облака точек от шумов.

Таким образом, авторами были получены цифровой ортофотоплан местности, где выполняются строительные работы, и два плотных облака точек – по результатам аэрофотосъемки и по результатам

лазерного сканирования. Прежде чем переходить к использованию полученных результатов для разработки технологии автоматизации мониторинга и контроля строительных работ, необходимо было оценить качество полученных данных, сопоставить их между собой (для оценки правильности расчетов, исключения грубых ошибок, подтверждения соответствия нормативным требованиям). С этой целью в программу «Credo Скан 3D» загружались плотные облака точек и строилась вертикальная секущая плоскость по характерным объектам на территории, где проводятся строительные работы. Результатирующий профиль облаков точек по секущей плоскости показан на рис. 2.

Синяя линия соответствует облаку точек по результатам лазерного сканирования 23 августа 2022 г., красная линия соответствует облаку точек по результатам лазерного сканирования 17 декабря 2022 г. Зеленая линия соответствует плотному облаку точек, полученному в результате аэрофотосъемки.

Погрешность определения координат точек δ (согласно инструкции к используемому в исследовании лазерному сканеру) рассчитывается по следующей формуле:

$$\delta = 15 + 1 \times 10^{-3} \times D, \quad (1)$$

где D – расстояние до измеряемого объекта, км.

Результаты съемок должны соответствовать нормативным требованиям к результатам топографической аэрофотосъемки по погрешности расчета координат и плотности точек в расчете на 1 квадратный метр (согласно ГОСТ Р 59328-2021 «Аэрофотосъемка топографическая. Технические требования»). Поскольку дистанция до измеряемого объекта равна проектной высоте полета, то есть 100 м, погрешность расчета координат точек в пространстве в соответствии с (1) составит $15 + 1 \times 10^{-3} \times 0,1 = 0,015$ м. Это соответствует нормативным требованиям к точности определения координат точек при воздушном лазерном

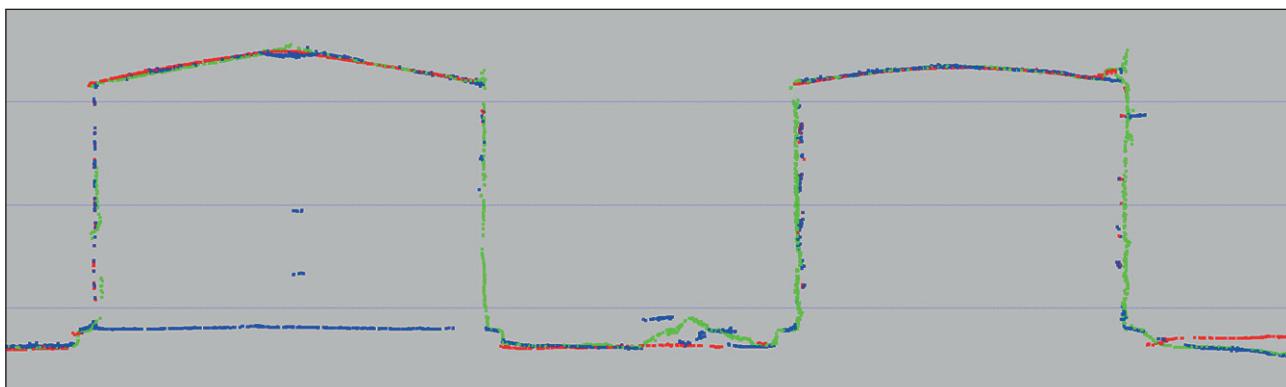


Рис. 2. Результатирующий профиль облаков точек по секущей плоскости

Таблица 1
Характеристики плотных облаков точек
по результатам лазерного сканирования

Дата сканирования	Количество точек, шт.	Площадь, м ²	Плотность точек, единиц на м ²
23.08.2022 г.	28 447 422	118 229	240,6
17.12.2022 г.	14 633 928	118 229	123,8

сканировании. В табл. 1 показаны характеристики плотных облаков точек по результатам лазерного сканирования. Как видно из данных табл. 1, плотность точек в расчете на один квадратный метр также соответствует действующим нормативным требованиям.

После получения и обработки первичных данных лазерного сканирования и аэрофотосъемки на начало строительства необходимо было разработать алгоритм для сопоставления начальных данных и результатов, которые отражают прогресс в проведении строительных работ на определенные даты. Такой алгоритм должен обрабатывать два облака точек, полученных на разные даты, и выделять фрагменты объекта строительства, которые были созданы за соответствующий период. В ходе исследования авторами разработан следующий линейный алгоритм (рис. 3). Для удобства восприятия и изложения слева пронумерованы блоки алгоритма.

Охарактеризуем основные блоки алгоритма. В ходе реализации первого блока загружается одно из плотных облаков точек, при этом очередность (в первую очередь вводятся результаты более ранней или более поздней съемки) не имеет значения, поскольку алгоритм предусматривает выбор нужной последовательности сравнения. Второй блок является блоком операций. Здесь система координат первого облака преобразуется в локальную систему координат. Для преобразования также используются данные аэрофотосъемки, поскольку каждая точка на снимке прикреплена к определенным географическим координатам, имеющим высокую точность.

Следует отметить, что чем точнее координаты (чем больше знаков после запятой имеют соответствующие записи), тем выше потребность в вычислительных мощностях, больше нагрузка на них, кроме того, удлиняется время вычислений. Для того чтобы сократить время обработки и нагрузку на вычислительные мощности, авторами предлагается переводить систему координат из исходной в локальную. Это осуществляется в четвертом арифметическом блоке алгоритма. В пятом блоке алгоритма облака точек совмещаются друг с другом в локальной системе координат.

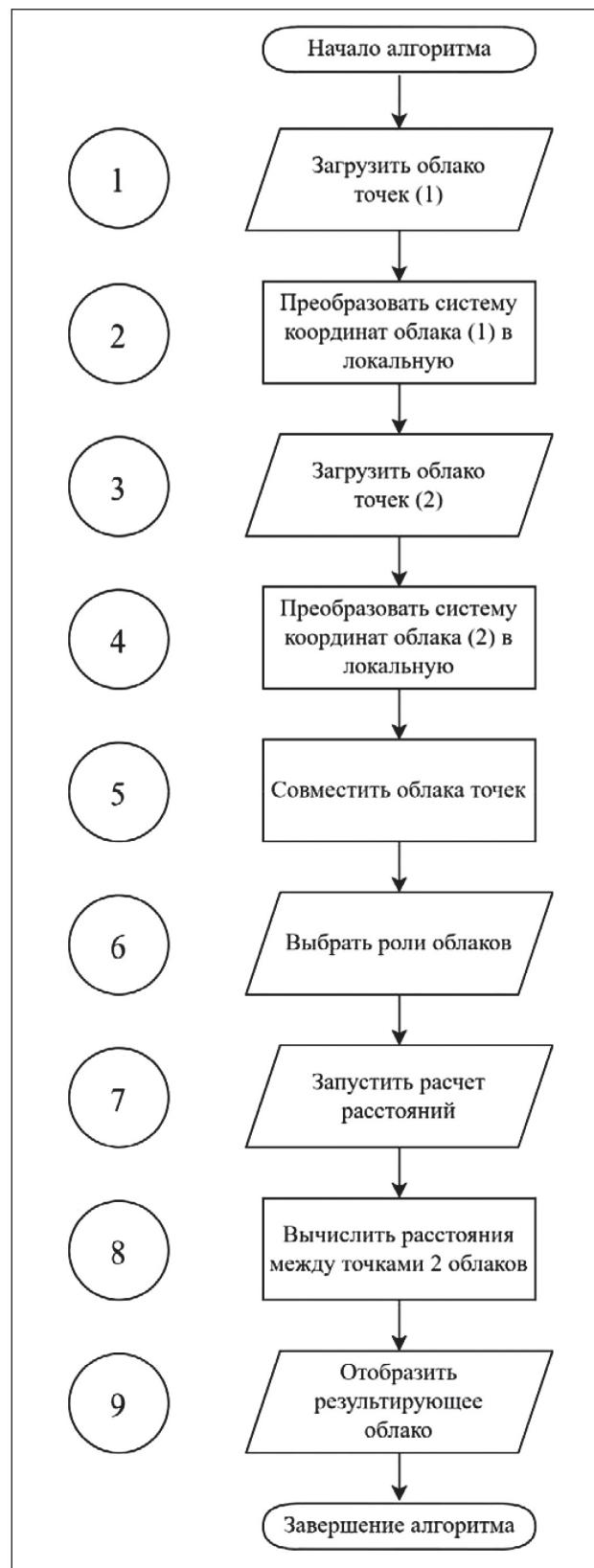


Рис. 3. Алгоритм сравнения плотных облаков точек на разные даты, используемый для мониторинга и контроля строительных работ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Далее в шестом блоке ввода-вывода данных выбираются роли облаков. Облако, полученное ранее, является исходным или опорным. Второе облако – это сравниваемое облако, которое является результатом более поздней съемки. На нем будут рассчитываться и визуализироваться расстояния между точками. Поскольку по мере выполнения строительных работ обычно появляются все новые и новые фрагменты объекта (например, этажи), то более позднее по времени съемки облако точек будет содержать больше информации, чем исходное. Соответственно, опорное облако определяется в соответствии с более ранней датой съемки. В результате выполнения шестого блока алгоритма рассчитанные расстояния (сгенерированные скалярные поля) размещаются на сравниваемом облаке.

Затем в процессе исполнения седьмого блока алгоритма проводится расчет расстояний между точками опорного и сравниваемого облака. Для расчета используется метод «ближнего соседа», когда для каждой точки сравниваемого облака находится ближайшая точка в исходном облаке, рассчитывается евклидово расстояние между ними. Затем это расстояние приписывается точке сравниваемого облака, в результате чего на базе данного облака формируется соответствующее скалярное поле.

Особенностью предлагаемого алгоритма является то, что поиск точек с целью рационального использования вычислительной мощности и сокращения времени работы ведется не по всему исходному облаку, а в границах заранее заданного пространства. Пространство совмещенных облаков представляется в виде октодерева, где каждый узел в дереве октантов делит пространство на восемь новых октантов (рис. 4).

Каждый из внутренних узлов октодерева содержит информацию о 8 «потомках», нижележащих узлах, причем каждый из них по размерам в 2 раза

меньше «предка». Такая структура данных позволяет хранить трехмерные координаты при использовании 3 байт вместо 12 байт. Также существенно сокращается время поиска наименьшего поддерева, которое содержит нужную точку координат. Поиск ближайшей точки координат ведется не по всему исходному облаку, а только в границах октанта.

Девятый блок алгоритма отображает результирующее облако точек, то есть итог сопоставления опорного и сравниваемого облаков. Это облако должно визуализироваться с использованием цветовой схемы для отображения шкалы полученных расстояний. При использовании такого облака можно непосредственно идентифицировать фрагменты объекта, которые появились в течение определенного времени, а также провести точные измерения их положения в трехмерной системе координат.

Разработанный авторами алгоритм реализован в программе (веб-приложение) «Система управления мониторингом строительных работ на объектах, прошедших государственную экспертизу». Рассмотрим его использование для мониторинга строительных работ. Войдя в приложение, пользователь выбирает два облака точек для сравнения в соответствии с интересующими его датами. После выполнения сравнения программа отображает результирующее облако точек (рис. 5).

Как видно из данных рис. 5, программное обеспечение позволяет получить наглядное представление об изменениях трехмерного объекта за определенный срок, который устанавливается пользователем. Чем больше расстояние между точками в облаке, тем ближе цветовая шкала к красной части спектра. Минимальные расстояния соответствуют синей части спектра. Судя по рис. 5, в течение анализируемого периода существенно увеличилась высота объекта, находящегося в верхней левой части результирующего облака точек. Также достигнут значительный

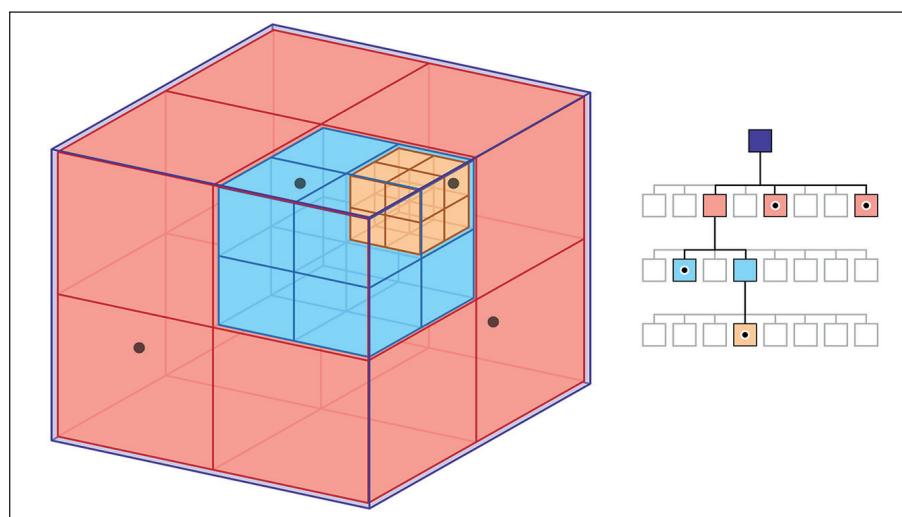


Рис. 4. Пример структурирования точек пространства с использованием октодеревьев [36]

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

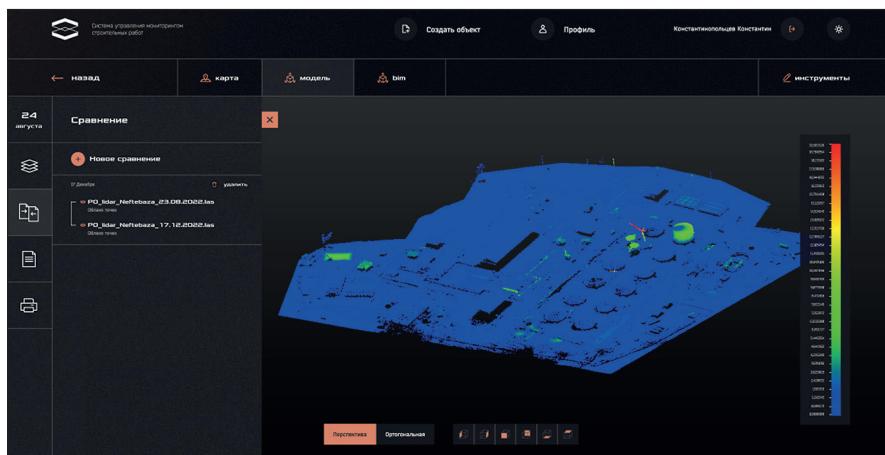


Рис. 5. Пример визуализации результирующего облака точек в программе «Система управления мониторингом строительных работ на объектах, прошедших государственную экспертизу»

прогресс в строительстве резервуара цилиндрической формы (правая верхняя часть результирующего облака точек). На остальной части строительной площадки существенных изменений не было (на изображении доминирует синий цвет).

В программе предусмотрен также ряд инструментов для точной оценки геометрических параметров объектов строительства и их изменений. В частности, предусмотрена функция «Построение профиля высот». Она позволяет оценить перепад высоты между выбранными точками (рис. 6).

Каждая точка имеет значения координат в трехмерной системе, что позволяет точно установить ее положение на реальном объекте. Профили (графики) перепада высот, как видно из рис. 6, можно выгрузить в форматах .csv (2D) и .las (3D).

Также по данным плотных облаков точек, используемых в программе «Система управления мониторингом строительных работ на объектах, прошедших государственную экспертизу», можно выполнить следующие операции, необходимые для пользователя (лица, принимающего решения):

1) измерение расстояния между точками с целью получить точные расстояния между объектами и рассчитать их геометрические размеры;

2) измерение координат точек для точного определения положения точки в трехмерном пространстве и обнаружения интересующего пользователя объекта на местности;

3) измерение площади и объема, что дает возможность рассчитать объем и массу материалов, использованных в течение определенного периода времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие публикации и технологии построения BIM-моделей зданий обладают определенными ограничениями и недостатками для постоянного использования в процессах контроля и мониторинга объектов строительства (достаточно высокая стоимость, длительность проведения съемки и обработки данных, необходимость применения дорогостоящей техники и оборудования). Ускорить и удешевить мониторинг объектов строительства можно на основе технологии лазерного сканирования исключительно с БВС (без наземной съемки) с последующей автоматизированной обработкой данных по соответствующим алгоритмам. В данном случае аэрофотосъемка и построение ортофотоплана проводится однократно в начале строительства, а затем с нужной периодичностью выполняется только воздушное лазерное сканирование.

Для обработки данных в исследовании разработан линейный алгоритм, позволяющий сопоставлять облака точек на разные даты и идентифицировать изменения координат точек. Отличительной особенностью алгоритма является то, что поиск точек при сравнении ведется не по всему облаку, а в гра-

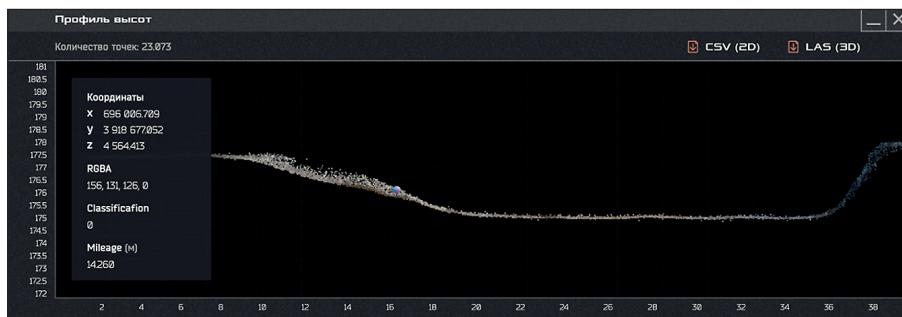


Рис. 6. Пример построения профиля высот между выбранными точками в программе «Система управления мониторингом строительных работ на объектах, прошедших государственную экспертизу»

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ницах области, заданной октантом. Это позволяет уменьшить нагрузку на вычислительные мощности и сократить время обработки данных. Результатом исполнения алгоритма является результирующее облако точек как результат сравнения двух облаков (с разными датами съемки).

Разработанный алгоритм получил программную реализацию в созданном авторами веб-приложении «Система управления мониторингом строительных работ на объектах, прошедших государственную экспертизу». При контроле и мониторинге строительных работ пользователь (лицо, принимающее решение) имеет возможность выбрать даты, в которые были получены облака точек, и провести их сравнение. Результирующее облако точек будет сформировано автоматически. Предусмотрена его визуализация с использованием цветовой схемы (красный цвет соответствует наибольшим изменениям, синий цвет соответствует минимальным изменениям). Также в веб-приложении предусмотрены функции построе-

ния профиля высот между выбранными точками, измерения координат точек и расстояний между ними, измерения площадей и объемов объектов строительства, расчета использованных материалов.

Таким образом, разработанная технология позволяет вести мониторинг и контроль строительных объектов с высокой скоростью, низкими затратами (так как не требует трудоемкого дорогостоящего лазерного сканирования с поверхности Земли), дает возможность максимально использовать существующую аппаратную и приборную базу без привлечения труднодоступного оборудования с высокой стоимостью. Разработанный алгоритм также способствует сокращению временных затрат и снижению нагрузки на вычислительные мощности. Программная реализация технологии контроля и мониторинга строительных работ дает возможность лицам, принимающим решения, быстро получать необходимую информацию, отслеживать изменения на объекте строительства, сопоставлять их с плановыми данными.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Schnell P., Haag P., Jünger H.C. Implementation of digital technologies in construction companies: establishing a holistic process which addresses current barriers. *Businesses*. 2023; 3(1): 1–18. <https://doi.org/10.3390/businesses3010001>
2. Luo H., Lin L., Chen K., Antwi-Afari M. F., Chen L. Digital technology for quality management in construction: A review and future research directions. *Developments in the Built Environment*. 2022; 12: 100087. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2022.100087>
3. Adekunle P., Aigabvboa C., Thwala W., Akinradewo O., Oke A. Challenges confronting construction information management. *Frontiers in Built Environment*. 2022; 8: 1075674. <https://doi.org/10.3389/fbuil.2022.1075674>
4. Aliu J., Oke A.E. Construction in the digital age: exploring the benefits of digital technologies. *Built Environment Project and Asset Management*. 2023; 13(3): 412–429. <https://doi.org/10.1108/BEPAM-11-2022-0186>
5. Ammar A., Nassereddine H., AbdulBaky N., AbouKansour A., Tannoury J., Urban H., Schranz C. Digital twins in the construction industry: a perspective of practitioners and building authority. *Frontiers in Built Environment*. 2022; 8: 834671. <https://doi.org/10.3389/fbuil.2022.834671>
6. Papadonikolaki E., Krystallis I., Morgan B. Digital technologies in built environment projects: review and future directions. *Project Management Journal*. 2022; 53(5): 501–519. <https://doi.org/10.1177/87569728211070225>
7. Fargnoli M., Lombardi M. Building Information Modelling (BIM) to enhance occupational safety in construction activities: research trends emerging from one decade of studies. *Buildings*. 2020; 10(6): 98. <https://doi.org/10.3390/buildings10060098>
8. Ferdosi H., Abbasianjahromi H., Banihashemi S., Ravanshadnia M. BIM applications in sustainable construction: scientometric and state-of-the-art review. *International Journal of Construction Management*. 2023; 23(12): 1969–1981. <https://doi.org/10.1080/15623599.2022.2029679>
9. Xu X., Mumford T., Zou P. Life-cycle building information modelling (BIM) engaged framework for improving building energy performance. *Energy and Buildings*. 2021; 231: 110496. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110496>
10. Jiang Y. Intelligent building construction management based on BIM digital twin. *Computational Intelligence and Neuroscience*. 2021; 2021: 4979249. <https://doi.org/10.1155/2021/4979249>
11. Su S., Zhong R.Y., Jiang Y. Digital twin and its applications in the construction industry: A state-of-art systematic review. *Digital Twin*. 2022; 2: 15. <https://doi.org/10.12688/digitaltwin.17664.1>
12. Рада А.О., Кузнецов А.Д., Зверев Р.Е., Акулов А.О. Перспективы мониторинга состояния тепловых сетей путем тепловизионного обследования // Уголь. 2022. № S12. С. 149–154. <http://doi.org/10.18796/0041-5790-2022-S12-149-154>
13. Бузало Н.А., Кундрюцков Д.Н., Пономарев Р.Р. Применение беспилотных летательных аппаратов при обследовании зданий и сооружений // Строительство и архитектура. 2022. Т. 10. № 1. С. 6–10. <https://doi.org/10.29039/2308-0191-2021-10-1-6-10>
14. Siwiec J. Comparison of airborne laser scanning of low and high above ground level for selected infrastructure objects. *Journal of Applied Engineering Sciences*. 2018; 8(2): 89–96. <https://doi.org/10.2478/jaes-2018-0023>
15. Szczepański M. Vision-based detection of low-emission sources in suburban areas using unmanned aerial vehicles. *Sensors*. 2023; 23(4): 2235. <https://doi.org/10.3390/s23042235>
16. Pikalov S., Azaria E., Sonnenberg S., Ben-Moshe B., Azaria A. Vision-less sensing for autonomous micro-drones. *Sensors*. 2021; 21(16): 5293. <https://doi.org/10.3390/s21165293>
17. Liang H., Lee S-C., Bae W., Kim J., Seo S. Towards UAVs in construction: advancements, challenges, and future directions for monitoring and inspection. *Drones*. 2023; 7(3): 202. <https://doi.org/10.3390/drones7030202>
18. Rashdi R., Martínez-Sánchez J., Arias P., Qiu Z. Scanning technologies to building information modelling: a review. *Infrastructures*. 2022; 7(4): 49. <https://doi.org/10.3390/infrastructures7040049>

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

19. Aryan A., Bosché F., Tang P. Planning for terrestrial laser scanning in construction: a review. *Automation in Construction*. 2021; 125: 103551. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2021.103551>
20. Moon D., Chung S., Kwon S., Seo J., Shin J. Comparison and utilization of point cloud generated from photogrammetry and laser scanning: 3D world model for smart heavy equipment planning. *Automation in Construction*. 2019; 98: 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2018.07.020>
21. Jo Y.H., Hong S. Three-dimensional digital documentation of cultural heritage site based on the convergence of terrestrial laser scanning and unmanned aerial vehicle photogrammetry. *ISPRS International Journal of Geo-Information*. 2019; 8(2): 53. <https://doi.org/10.3390/ijgi8020053>
22. Adhikary R., Parikh K. Drone mapping versus terrestrial laser scanning for building mapping and assessment. *Journal of Remote Sensing & GIS*. 2021; 10: 283.
23. Tysiak P., Sieńska A., Tarnowska M., Kedziora P., Jagoda M. Combination of terrestrial laser scanning and UAV photogrammetry for 3D modelling and degradation assessment of heritage building based on a lighting analysis: case study – St. Adalbert Church in Gdańsk, Poland. *Heritage Science*. 2023; 11: 53. <https://doi.org/10.1186/s40494-023-00897-5>
24. Luhmann T., Chizhova M., Gorkovchuk D. Fusion of UAV and terrestrial photogrammetry with laser scanning for 3D reconstruction of historic churches in Georgia. *Drones*. 2020; 4(3): 53. <https://doi.org/10.3390/drones4030053>
25. Sobura S., Bacharz K., Granek G. Analysis of two-option integration of unmanned aerial vehicle and terrestrial laser scanning data for historical architecture inventory. *Geodesy and Cartography*. 2023; 49(2): 76–87. <https://doi.org/10.3846/gac.2023.16990>
26. Wang X. Application of 3D digital modeling technology in the construction of digital cities. *Journal of Geographic Information System*. 2023; 15(1): 98–109. <https://doi.org/10.4236/jgis.2023.151006>
27. Bouziani M., Chaaba H., Ettarid M. Evaluation of 3D building model using terrestrial laser scanning and drone photogrammetry. *The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*. 2021; XLVI-4/W4-2021; 2021: 39–42. <https://doi.org/10.5194/isprs-archives-XLVI-4-W4-2021-39-2021>
28. Nap M.-E., Chiorean S., Cira C.-I., Manso-Callejo M.-Á., Păunescu V., Šuba E.-E., Sălăgean T. Non-destructive measurements for 3D modeling and monitoring of large buildings using terrestrial laser scanning and unmanned aerial systems. *Sensors*. 2023; 23(12): 5678. <https://doi.org/10.3390/s23125678>
29. Kartini G.A.J., Saputri N.D. 3D Modeling of Bosscha Observatory with TLS and UAV integration data. *Geoplanning: Journal of Geomatics and Planning*. 2022; 9(1): 37–46. <https://doi.org/10.14710/geoplanning.9.1.37-46>
30. Wu C., Yuan Y., Tang Y., Tian B. Application of terrestrial laser scanning (TLS) in the architecture, engineering and construction (AEC) industry. *Sensors*. 2022; 22(1): 265. <https://doi.org/10.3390/s22010265>
31. Гутников В.А., Точилин О.Н. Лазерное сканирование объектов и территорий архитектурного и археологического наследия // Градостроительство. 2022. № 5–6. С. 39–44. EDN: EYUJET.
32. Азаров Б.Ф., Карелина И.В. Наземное лазерное сканирование как инструмент для формирования информационных моделей зданий и сооружений // Геодезия и картография. 2019. № 6. С. 16–23. <https://doi.org/10.22389/0016-7126-2019-948-6-16-23>. EDN: DGOUPS.
33. Середович В.А., Алтынцев М.А., Егоров А.К. Определение индекса ровности дорожного покрытия по данным мобильного лазерного сканирования // Вестник Сибирского государственного университета геосистем и технологий. 2017. Т. 22. № 3. С. 33–44. EDN: ZHICHF.
34. Герасюк Е.А., Комиссаров А.В. Применение наземного лазерного сканирования для инженерно-геодезических изысканий при реконструкции автомобильных дорог // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2017. Т. 9. № 1. С. 37–42. EDN: YUEHEF.
35. Азаров Б.Ф., Алейникова Е.В. Оценка точности регистрации результатов сканирования на участке автомобильной дороги Р-257 «Енисей» (км 299+900 – км 304+900) // Ползуновский альманах. 2020. № 2–1. С. 4–9. EDN: SBJDCU.
36. Wei W., Ghafarian M., Shirinzadeh B., Al-Jodah A., Nowell R. Posture and map restoration in SLAM using trajectory information. *Processes*. 2022; 10(8): 1433. <https://doi.org/10.3390/pr10081433>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Рада Артём Олегович – кандидат экономических наук, директор Института цифры Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия, rada.ao@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7678-8402>

Кузнецов Александр Дмитриевич – директор Центра геодезии, аэросъемки и кадастровых работ Института цифры Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия, adkuz@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-3039>

Зверев Роман Евгеньевич – специалист по управлению беспилотными летательными аппаратами сектора Центра геодезии, аэросъемки и кадастровых работ Института цифры Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия, zverev@i-digit.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9856-9358>

Тимофеев Антон Евгеньевич – кандидат технических наук, начальник отдела разработок Института цифры Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия, a.timofeev@i-digit.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3940-6115>

ВКЛАД АВТОРОВ

Рада А.О. – написание разделов «Введение» и «Заключение», общее научное руководство.

Кузнецов А.Д. – «Результаты и обсуждение», подготовка списка источников.

Зверев Р.Е. – написание текста разделов «Методы и материалы».

Тимофеев А.Е. – написание текста раздела «Алгоритм сравнения плотных облаков точек на разные даты, используемый для мониторинга и контроля строительных работ».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.07.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принятая к публикации 04.08.2023.

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-plagiarism 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 future 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 actives, 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](#)), Великобритания, [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 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 самолично 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 Авторов.
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 редколлегией 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, редколлегии, 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 редколлегии 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 редколлегии 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 воспроизведимости

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 воспроизведимости 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 редакколлегии, организуя немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Замещивания и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных замещений 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, путем 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 устраниению 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 Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); 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 Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) are available here <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

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 exclude 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 in construction;
- 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 article, review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.

The structure of the paper

IN ENGLISH

NAME OF THE SECTION (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In English)

Authors' first name and last name (In English)

place of employment of each author, city, country (In English)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

*Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

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):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (if available) (In English)

For citation: (In English)

Example.

For citation: Sinitzin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(4): 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)

- INTRODUCTION
- METHODS AND MATERIALS
- RESULTS
- DISCUSSION
- CONCLUSIONS

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

- first name, last name (full);
- academic degree;
- name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
- address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
- authors' e-mail address;
- Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia,
z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In Russian)

Authors' first name and last name (In Russian)

place of employment of each author, city, country (In Russian)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

* Corresponding author: e-mail:xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name (In Russian) - <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

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):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In Russian)

Acknowledgments: (if available) (In Russian)

For citation: (In Russian)

Example.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)

- INTRODUCTION
- METHODS AND MATERIALS
- RESULTS
- DISCUSSION
- CONCLUSIONS

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)

- first name, last name (full);
- academic degree;
- name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
- address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
- authors' e-mail address;
- Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In Russian):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.
(In Russian)

Manuscript text

File format

The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf 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 blurred 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. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

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 высыпает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); 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 Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) сммотрите здесь <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.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 наноиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов в строительстве;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и наноиндустрии.

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 нанопокрытием; 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: научные статьи, обзорные статьи, редакционные статьи, дискуссионные статьи, редакторские заметки, рецензии на книгу, рецензии на статью и т. п.

Структура статьи (в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021)

НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, paper reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (In English)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (In English)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (In English)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.)

* Corresponding author: e-mail:xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и 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, Discussion, Conclusion**), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на английском языке):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion...Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (при наличии) (In English)

For citation: (In English)

Пример.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes. *Nanotechnologies in Construction*. 2021;13(4):213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Статья ((In English) объем – 3–6 тыс. слов):

- INTRODUCTION
- METHODS AND MATERIALS
- RESULTS
- DISCUSSION
- CONCLUSION

References (In English) (согласно Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

- имя, отчество, фамилия автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);

- электронный адрес автора (e-mail);
- открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “е-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia,
z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

имя, первая буква отчества и фамилия автора; в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in

development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (на русском языке)

Научная статья (обзорная статья, редакционная статья, дискуссионная статья, персоналии, редакторская заметка, рецензия на книгу, рецензия на статью и т. п.) (на русском языке)

УДК XXX

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (на русском языке)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (на русском языке)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (на русском языке)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.)

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: xxxxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Аннотация (или Резюме): независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и 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 – укладываются в 200–250 слов) (на русском языке):

Аннотация (или Резюме): Введение... Методы и материалы... Результаты... Обсуждение... Заключение (выводы)...

Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)

Для цитирования: (на русском языке)

Пример.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):

- **Введение**
- **Методы и материалы**
- **Результаты**
- **Обсуждение**
- **Заключение (выводы)**

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)

- фамилия имя отчество автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
- электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

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

Вклад авторов (на русском языке):

- фамилия инициалы автора;
- в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

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 ссылка 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 (ссылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

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.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, публикующиеся 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 договоренности, касающиеся неэксклюзивного распространения версии работы в опубликованном 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 большему 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 представлены другим лицам и организациям.