

УДК 546.41; 544.47

## СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. С. В. Арасланкин<sup>1, 2, \*</sup>, О. В. Нипрук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина., 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>ООО “Экспонента”, ул. Станиславского, 26А, Рузаевка, 431448 Россия

\*e-mail: araslankin@bk.ru

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 20.01.2025 г.

Принята к публикации 21.01.2025 г.

В статье рассматривается моделирование кинетики гидратации  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  по данным кондуктометрических измерений. Приведен обзор существующих кинетических моделей и реализовано их использование для описания полученных результатов. Показано, что наилучшее соответствие экспериментальным данным достигается в случае стохастических моделей. Практическая значимость работы заключается в возможности прогнозирования сроков схватывания растворов на основе строительного гипса.

**Ключевые слова:** неорганические вяжущие материалы, полугидрат сульфата кальция, гидратация, кинетическая модель, кондуктометрия, стохастический подход

DOI: 10.31857/S0002337X24080054, EDN: LNSIUK

### ВВЕДЕНИЕ

Неорганические вяжущие являются широко используемыми материалами в строительной отрасли. Главная их особенность заключается в способности образовывать пластичные растворы, переходящие с течением времени в искусственный камень. Одним из представителей данных материалов является строительный гипс, твердение которого обусловлено гидратацией его основной фазы  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta\text{-C}\ddot{\text{S}}\text{H}_{0.5}$ ) и образованием  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}\ddot{\text{S}}\text{H}_2$ ) [1–3].

Как известно, гидратация  $\beta\text{-C}\ddot{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  осуществляется посредством его растворения. Данное утверждение строится на различии в растворимости  $\beta\text{-C}\ddot{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  и  $\text{C}\ddot{\text{S}}\text{H}_2$ , что подтверждает справедливость кристаллизационной теории твердения, в соответствии с которой было предложено несколько кинетических моделей [4].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В целом выражение для скорости реакции гидратации  $\beta\text{-C}\ddot{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  можно представить в виде  $da/d\tau = f(a)$ , где  $da/d\tau$  – скорость реакции,  $f(a)$  – некоторая функция от степени гидратации [5].

На рис. 1 показан общий вид зависимости степени гидратации ( $a$ ) от времени ( $\tau$ ) в виде сигмоидальной кривой, на которой можно выделить три временных участка: индукционный ( $a = 0$ ), активный ( $0 < a < 0.9$ ) и затухающий ( $a \geq 0.9$ ). При добавлении  $\beta\text{-C}\ddot{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  в воду происходит его растворение с последующим пересыщением водного раствора относительно ионов кальция и сульфат-ионов, которое начинается в течение индукционного периода. В свою очередь нуклеация и кристаллизация  $\text{C}\ddot{\text{S}}\text{H}_2$  происходят в течение периода активной гидратации, а развитие кристаллизационной структуры – в течение затухающего периода [6].

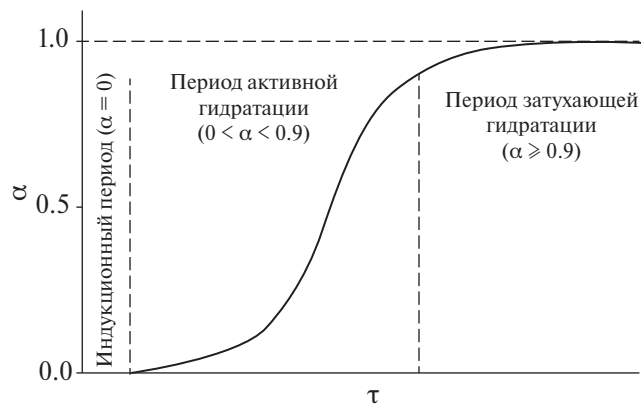


Рис. 1. Общий вид кинетической кривой гидратации  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$ .

Предпринято значительное количество попыток математического описания кинетики рассматриваемого процесса, основные из которых показаны в табл. 1.

Классическим выражением, описывающим кинетику реакции гидратации  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$ , принято считать уравнение Аврами (Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова) (2). Показатель степени  $n$  в уравнении (2) зависит от времени образования кристаллов  $\text{CSH}_2$  и характера их роста. В реальной системе закономерности роста кристаллов  $\text{CSH}_2$  могут изменяться в ходе протекания процесса. Данное обстоятельство приводит к дробным значениям  $n$ , получаемым на практике. Стоит также отметить, что уравнение (2) учитывает только стадию нуклеации и роста кристаллов  $\text{CSH}_2$  и не описывает период растворения  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$ , что обуславливает его ограниченную применимость [20].

Несмотря на это обстоятельство, в работе [16] приводятся сведения в поддержку

Таблица 1. Кинетические модели гидратации  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$

| Источник | Год       | Авторы                                  | Кинетическая модель                                                                                                     | N    |
|----------|-----------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| [7]      | 1937      | F.R. Himsworth                          | $\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha(1 - \alpha)$                                                                           | (1)  |
| [8–10]   | 1939–1941 | M. Avrami                               | $\alpha = 1 - \exp(-K\tau^n)$                                                                                           | (2)  |
| [11]     | 1958      | R.F. Conley                             | $\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^{2/3}(1 - \alpha)^{2/3}$                                                               | (3)  |
| [12]     | 1959      | M.J. Ridge                              | $\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha$                                                                                       | (4)  |
| [13]     | 1962      | K. Schiller                             | $\frac{d\alpha}{d\tau} = 3 \left[ \frac{1}{k_1\alpha^{2/3}} + \frac{1}{k_2(1 - \alpha)^{2/3}} \right]^{-1}$             | (5)  |
| [14]     | 1964      | M.J. Ridge                              | $\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha(1 - \alpha)^{2/3}$                                                                     | (6)  |
| [15]     | 1965      | J.H. Taplin                             | $\frac{d\alpha}{d\tau} = 3 \left[ \frac{1}{k_1\alpha^{\varphi_1}} + \frac{1}{k_2(1 - \alpha)^{\varphi_2}} \right]^{-1}$ | (7)  |
| [16]     | 1970      | E.C. Combe,<br>D.C. Smith,<br>M. Braden | $\alpha = 1 - \exp(-K\tau^{3/2})$ ,<br>где $K = m\lambda(2DC_0)^{3/2}$                                                  | (8)  |
| [17]     | 1982      | E. Karmazsin,<br>C. Comel,<br>M. Murat  | $\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^{\vartheta_1}(1 - \alpha)^{\vartheta_2}$                                               | (9)  |
| [18, 19] | 2019      | A.F. Gualtieri                          | $\alpha = \frac{1 - \exp[-(k_g\tau)^n]}{1 + \exp[-(\tau - a) / b]}$                                                     | (10) |

уравнения Авраами (2) при  $n = 3/2$  в предположении, что реакция лимитируется диффузией. Однако в работах [20, 21] было показано, что уточненная кинетическая модель (8) не имеет существенных преимуществ и не соответствует расчетным данным.

Другие кинетические модели гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  ((1), (3)–(6)) были предложены в работах [7, 11–14]. Данные модели основываются на допущении, что скорости растворения  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  и кристаллизации  $\text{CSH}_2$  пропорциональны площади поверхности соответствующего кристалла. Учитывая игольчатую форму кристаллов  $\text{CSH}_2$ , авторы [12] утверждали, что изменение площади их поверхности от времени осуществляется прямо пропорционально изменению массы. На основании данного утверждения была предложена кинетическая модель (4), которая предполагает увеличение скорости реакции в течение всего процесса, что не является таковым. Поскольку рост скорости происходит только в первой половине реакции, становится очевидным, что уравнение (4) может рассматриваться только для описания отдельного участка кинетической зависимости [4].

В работе [13] оспаривается утверждение о линейном изменении площади поверхности кристаллов от их массы, что предполагает допущение на геометрию кристаллов  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  и  $\text{CSH}_2$ , которые рассматривались как сферы эквивалентного объема. В соответствии с данным предположением предложено уравнение (5).

Изменение характера скорости реакции гидратации учитывается в уравнении (1). Так, при  $\alpha = 0.5$  достигается максимальное значение скорости, после которого ( $\alpha > 0.5$ ) скорость реакции начинает уменьшаться. Несмотря на это, данная модель не получила подтверждения в силу асимметричности экспериментальных кинетических кривых.

Кристаллы  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  геометрически компактны, и изменение их площади поверхности пропорционально изменению массы в степени  $2/3$ . В соответствии с данным утверждением, в работе [14] предложено выражение (6) для скорости реакции гидратации, учитывающее растворение и кри-

сталлизацию путем рассмотрения площади поверхности.

Кинетические модели (5) и (6) строятся на допущении, что геометрия роста кристаллов не меняется со временем, что не является таковым. Учитывая данное обстоятельство, в работах [15, 17] предложены зависимости (7) и (9). Данные кинетические модели имеют существенный недостаток, связанный с введением дополнительных констант, необходимостью вычисления и установления их физического смысла. Кроме того, значения эмпирических констант не дают представления о физических изменениях геометрии кристаллов в процессе гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$ . Таким образом, уравнения (7) и (9) не имеют существенных преимуществ перед указанными выше и редко используются на практике [20, 21].

В работе [18] для описания кинетики реакции гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  была использована модель Гуальтьери (10) [19]. Исследования проводились с применением дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Показано, что кинетическая модель (10) наилучшим образом описывает полученные экспериментальные данные. Однако до настоящего времени отсутствуют дополнительные исследования в пользу указанной кинетической модели.

Общепринято, что гидратация  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  осуществляется через стадию растворения, с учетом которой были получены различные кинетические зависимости. Однако ни одна из рассмотренных кинетических моделей не учитывает изменение геометрии кристаллов  $\text{CSH}_2$  в процессе их роста при гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  с использованием двух эмпирических констант, получение численных значений которых возможно из линеаризованных зависимостей. Учитывая вышеизложенное, вопрос об адекватном математическом описании реакции гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  все еще остается открытым. Так как данный процесс во многом зависит от случайных факторов, для его описания вполне обосновано использование стохастического подхода.

Целью настоящей работы является математическое описание реакции гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  с использованием некоторых су-

ществующих кинетических моделей и с применением стохастического подхода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub>, полученный путем неполной термической дегидратации CSH<sub>2</sub> в сушильном шкафу TR 60 (Nabertherm, Германия) при температуре 118°C и атмосферном давлении [22, 23].

Использование кондуктометрии для исследования кинетики реакции гидратации  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub> обусловлено возможностью оценки каждого временного периода, высокой чувствительностью метода к изменениям, значительным объемом получаемых результатов, автоматизацией процесса регистрации и импорта экспериментальных данных.

Для измерений была использована кондуктометрическая ячейка с графитовыми электродами TetraCon 325 (WTW, Германия). Постоянная ячейки  $0.475 \text{ см}^{-1} \pm 1.5\%$ . Встроенный датчик температуры NTC 30 (30 кОм при 25°C). Диапазон измерений от 1 до  $2 \times 10^6$  мкСм/см. Рабочая температура от –5 до 80°C.

Предварительно проводилась калибровка ячейки в стандартном растворе KCl с концентрацией 0.01 моль/л (WTW, Германия). Перед началом кондуктометрических измерений электрохимическая ячейка TetraCon 325 подключалась к прибору inoLab Cond 7310 (WTW, Германия) и закреплялась на штативе. Затем погружалась в деионизированную воду с удельной электропроводностью не более 0.10 мкСм/см и выдерживалась в ней около 5 мин. Далее кондуктометр включали и подключали к персональному компьютеру с предварительно установленным на нем программным обеспечением MultiLab Importer. Затем 100 мл деионизированной воды переносили с помощью пипетки Мора в химический стакан емкостью 150 мл, который размещали на рабочей поверхности магнитной мешалки Intelli-Stirrer MSH-300i (Biosan, Латвия). Затем в стакан вводили предварительно промытые деионизированной водой магнитный перемешивающий элемент с тефлоновым покрытием и датчик температуры магнитной мешалки.

Все кондуктометрические измерения проводились при температуре 20°C, которую обеспечивали с помощью регулируемого нагрева, контролируемого датчиком температуры перемешивающего устройства. После включения перемешивания со скоростью 1000 об./мин и нагрева до температуры 20°C в воду погружали подключенную к кондуктометру электрохимическую ячейку. Далее с помощью навигационных кнопок прибор переводился в режим проведения измерений с интервалом между ними 5 с и импортом данных в персональный компьютер. Затем в перемешивающуюся воду вносили предварительно взвешенный на аналитических весах HT-124RCE (Vibra, Япония)  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub> в количестве 5.0000 г. Измерения осуществляли до достижения постоянного значения удельной электропроводности раствора, не изменяющегося в течение 5 мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов кондуктометрических измерений вне индукционного периода, т.е. в рамках убывающего участка зависимости  $\chi = f(\tau)$ , рассчитаны численные значения степени гидратации ( $\alpha_\tau$ ) в разный момент времени  $\tau$  в соответствии с выражением

$$\alpha_\tau = \frac{\chi_{\max} - \chi_\tau}{\chi_{\max} - \chi_{\text{plat}}}, \quad (11)$$

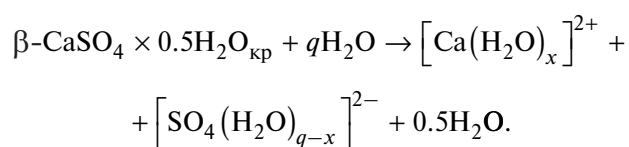
где  $\chi_\tau$ ,  $\chi_{\max}$  и  $\chi_{\text{plat}}$  – удельная электропроводность раствора в момент времени  $\tau$ , максимальное ее значение и не изменяющееся с течением времени соответственно, мкСм/см.

Учитывая, что в течение индукционного периода реакция гидратации  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub> не протекает, в рамках возрастающего участка зависимости  $\chi = f(\tau)$  степень гидратации принята равной нулю.

Таким образом, результаты измерений удельной электропроводности и рассчитанные значения степени гидратации были использованы для построения соответствующих зависимостей, показанных на рис. 2. Видно, что в течение индукционного периода ( $\alpha = 0$ ) наблюдается значительный рост



удельной электропроводности. Как известно, указанный период начинается с контакта частиц  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  с молекулами воды, что приводит к адсорбции последних на поверхности кристаллов  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  вследствие электростатического взаимодействия полярных молекул растворителя с активными центрами в поверхностном слое частиц исходной фазы. Именно возникновение указанного взаимодействия обуславливает значительный рост  $\chi$ , связанный с переходом в раствор ионов кальция и сульфат-ионов с образованием гидратированных аквакомплексов по следующей схеме:



В процессе разрушения поверхностного слоя кристаллов  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  помимо перехода в раствор отдельных ионов вероятен отрыв структурных единиц, поведение которых в растворе подобно отдельному кристаллу. Насыщение и последующее пересыщение водного раствора приводят к кластеризации гидратированных ионов, ведущей к образованию зародышей  $\text{CSH}_2$ .

В течение последующего периода активной гидратации ( $0 < \alpha < 0.9$ ) происходит уменьшение  $\chi$  (рис. 2). Данное обстоятельство объясняется протеканием реакции, сопровождающейся кристаллизацией  $\text{CSH}_2$  и уменьшением концентрации ионов кальция и сульфат-ионов в растворе. Стоит отметить, что в начале рассматриваемого периода наблюдается рост скорости реакции, которая достигает максимального значения при  $\alpha = 0.55$ . В данном случае наблюдаемое отклонение от симметричности кинетической зависимости  $\alpha = f(\tau)$  вызвано влиянием стохастических факторов в условиях реального эксперимента. Последующее уменьшение скорости реакции происходит при  $\alpha > 0.55$ . По мере приближения к  $\alpha = 0.9$  удельная электропроводность раствора все еще значительно изменяется. Достижение равновесной концентрации ионов кальция и сульфат-ионов в растворе происходит в течение затухающего периода реакции. При  $\alpha \geq 0.9$  скорость процесса значительно уменьшается и в конечном итоге достигает значений, стремящихся к нулю.

Для описания экспериментальных данных использованы уравнения Аврами (2), Шиллера (5), Риджа (6) и Гуальтьери (10). Значения констант в моделях (2), (5) и (6)

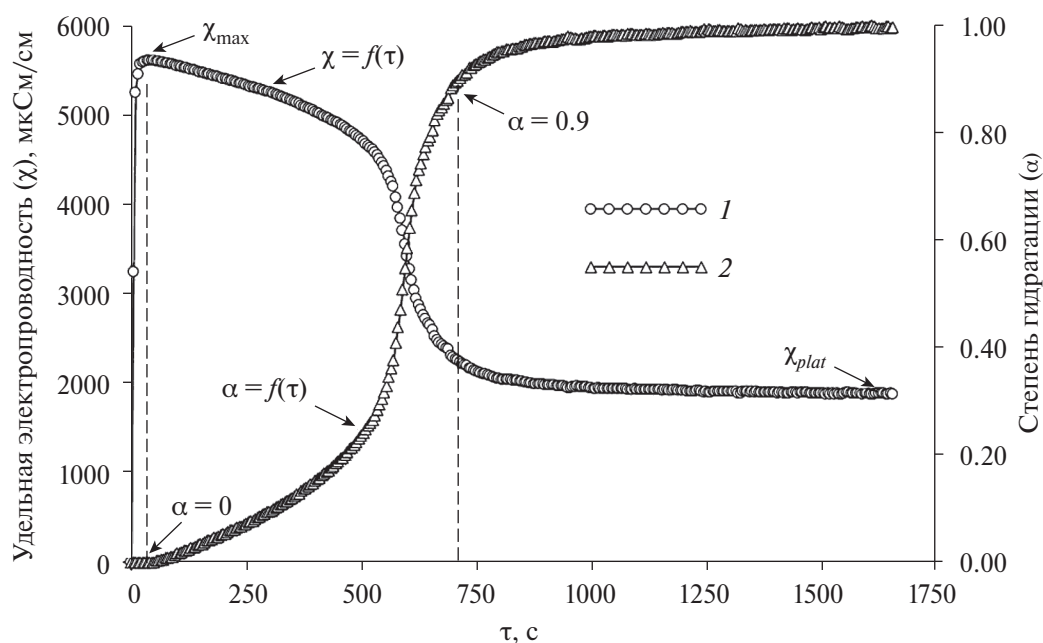


Рис. 2. Кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  при 293 К: 1 – по данным кондуктометрических измерений, 2 – расчетные значения  $\alpha$ .

определялись посредством приведения указанных выражений к линейному виду (12), (13) и (14) соответственно:

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right) = n \ln \tau + \ln K, \quad (12)$$

$$\frac{\tau}{1-(1-\alpha)^{1/3}} = \frac{1}{k_1} \left[ \frac{\alpha^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}} \right] + \frac{1}{k_2}, \quad (13)$$

$$\frac{1}{2} \ln \left[ \frac{(1-(1-\alpha)^{1/3})^2}{1+(1-\alpha)^{1/3}+(1-\alpha)^{2/3}} \right] - \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left[ \frac{2(1-\alpha)^{1/3}+1}{\sqrt{3}} \right] = k\tau + C. \quad (14)$$

В модели Гуальтьери (10) определение констант проводилось путем приближения расчетных значений функции к экспериментальным данным методом общего понижающего градиента исходя из условия

$$\sum_{i=1}^N \left\{ \alpha_i - \frac{1 - \exp[-(k_g \tau_i)^n]}{1 + \exp[-(\tau_i - a)/b]} \right\}^2 \rightarrow \min, \quad (15)$$

где  $N$  – общее количество измерений;  $\tau_i$  – время  $i$ -го измерения, с;  $\alpha_i$  – экспериментальное значение степени гидратации в момент времени  $\tau_i$ .

Учитывая игольчатую форму кристаллов  $\text{CSH}_2$ , показатель степени  $n$  в выражении (10) был принят равным 1 по аналогии с работой [18].

Полученные таким образом численные значения эмпирических констант в уравнениях (2), (5), (6) и (10) представлены в табл. 2.

Используя параметры, приведенные в табл. 2, построены диаграммы, отражающие соответствие рассчитанного времени ( $\tau_{\text{calc}}$ ) значениям из эксперимента ( $\tau_{\text{exp}}$ ) (рис. 3), и кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  (рис. 4), полученные из уравнений (2), (5), (6) и (10).

Из рис. 3 и 4 видно, что результаты, полученные с использованием всех рассматриваемых моделей, в той или иной степени отклоняются от эксперимента. Так, уравнение Аврами имеет хорошее соответствие эксперименту только в области малых ( $\alpha < 0.1$ ) и средних ( $\alpha \approx 0.5$ ) значений степени гидратации, что вызвано допущением на неизменность показателя степени  $n$  в выражении (2). При  $\alpha < 0.3$  кинетические кривые, полученные из уравнений Аврами и Шиллера, практически совпадают. Однако дальнейшее увеличение  $\alpha$  приводит к появлению различий между ними и существенным отклонениям от эксперимента. В случае уравнения Риджа начальное значение степени гидратации отлично от нуля, что объясняется допущением указанной модели на наличие в растворе  $\text{CSH}_2$  в момент времени  $\tau = 0$ . Данный подход позволяет описать закономерность изменения величины  $\alpha$  в начале реакции. Однако, как видно на рис. 3 и 4, уравнение Риджа плохо соотносится с экспериментом и, как следствие, не может применяться для описания рассматриваемого процесса. Наилучшее приближение к экспериментальным данным получила модель Гуальтьери, которая достоверно описывает примерно 2/3 рассматриваемого процесса. Несмотря на это, уравнение Гуальтьери имеет недостатки. Помимо несоответствия экспериментальным данным в области первой

**Таблица 2.** Кинетические параметры в уравнениях Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери

| Модель | Значения констант                                                                            | $\tau_{0.5}$ , с | $\tau_{0.9}$ , с |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| (2)    | $K = 1.45 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ; $n = 2.43$                                        | 566              | 928              |
| (5)    | $k_1 = 2.48 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; $k_2 = 6.65 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$      | 630              | 1194             |
| (6)    | $k = 4.05 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; $C = -6.59$                                       | 710              | 1052             |
| (10)   | $k_g = 1.97 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ; $a = 5.74 \times 10^2$ ; $b = 7.57 \times 10^1$ | 574              | 740              |

Примечание.  $\tau_{0.5}$ ,  $\tau_{0.9}$  – рассчитанные времена, соответствующие степени гидратации, равной 0.5 и 0.9.

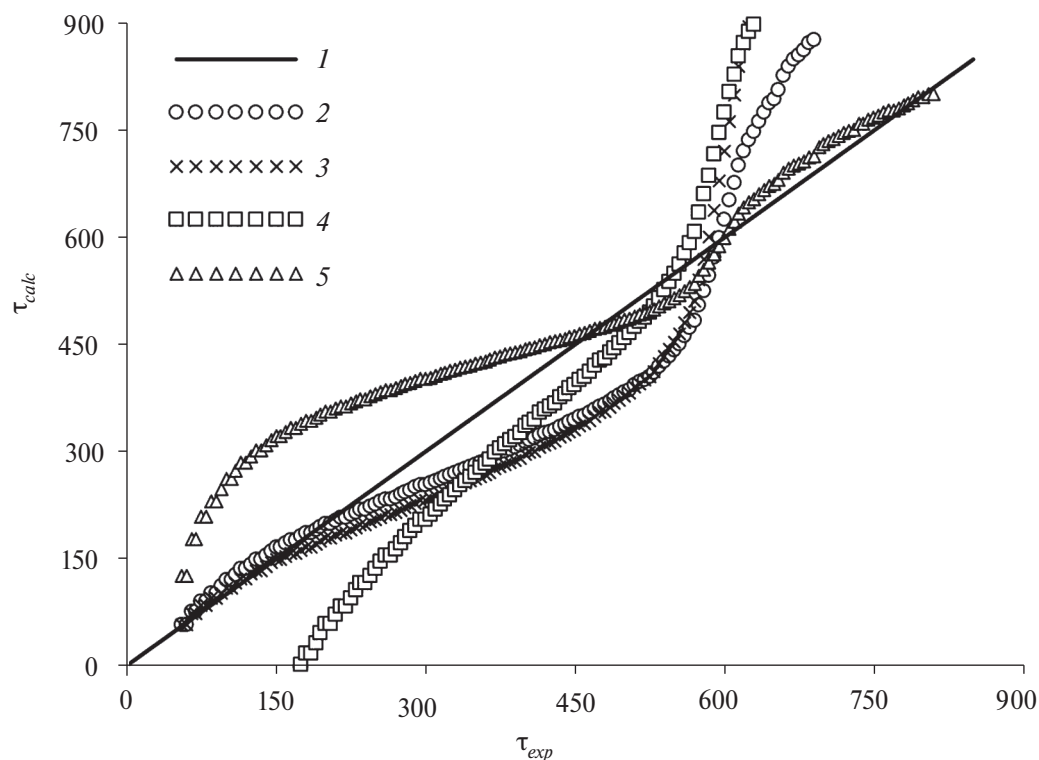


Рис. 3. Диаграмма корреляции времени  $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$ : 1 –  $\tau_{calc} = \tau_{exp}$ ; 2, 3, 4, 5 – время, рассчитанное из уравнений Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери соответственно.

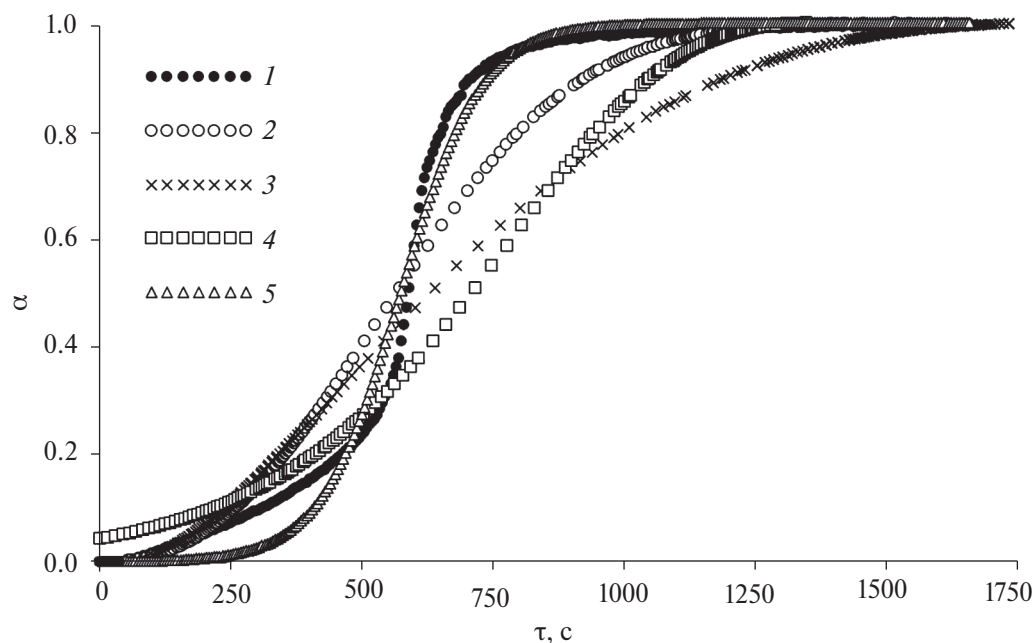


Рис. 4. Кинетические кривые гидратации  $\beta$ -C $\bar{S}$ N $_{0.5}$  при 293 К: 1 – по данным эксперимента; 2, 3, 4, 5 – полученные из уравнения Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери соответственно.

трети реакции, указанная модель содержит четыре эмпирические константы, что в значительной степени затрудняет определение кинетических параметров.

Учитывая вышеуказанные обстоятельства, для более достоверного описания экспериментальных данных в данной работе была предпринята попытка использования

стохастического подхода, основанного на аппроксимации нелинейной зависимости степени гидратации от времени. Так как кривая  $\alpha = f(\tau)$  имеет S-образный вид, ее описание ограничивается семейством сигмоидальных функций, проверка которых показала наилучшую аппроксимацию для следующих выражений:

$$\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{th}(k_{th} \tau - A) + \frac{1}{2}, \tag{16}$$

$$\alpha = \alpha_R + (k_{irr} \tau - B)^{1/3}, \tag{17}$$

где  $k_{th}$ ,  $k_{irr}$  – константы скорости в моделях (16) и (17),  $\text{с}^{-1}$ ;  $A$ ,  $B$  – постоянные;  $\alpha_R$  – степень гидратации, соответствующая максимальной скорости процесса, т.е. при  $d\alpha/d\tau \rightarrow \max$ .

Значения констант в моделях (16) и (17) определялись путем линеаризации

указанных выражений с приведением их к виду

$$\operatorname{arcth}(2\alpha - 1) = k_{th} \tau - A, \tag{18}$$

$$(\alpha - \alpha_R)^3 = k_{irr} \tau - B. \tag{19}$$

Полученные значения эмпирических констант в уравнениях (16) и (17) представлены в табл. 3.

Используя параметры, показанные в табл. 3, построены зависимости  $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$  (рис. 5) и кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  (рис. 6), полученные из выражений (16) и (17).

Как видно на рис. 5 и 6, наилучшее соответствие экспериментальным данным в диапазоне  $0 < \alpha \leq 0.95$  имеет кинетическая модель (17). На указанном участке  $\alpha$  линейный вид модели (19) характеризуется  $R^2 = 0.999$ , что позволяет получить достовер-

Таблица 3. Кинетические параметры в уравнениях (16) и (17)

| Модель | Значения констант                                                          | $\tau_{0.5}$ , с | $\tau_{0.9}$ , с |
|--------|----------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| (16)   | $k_{th} = 3.42 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; $A = 1.97$                 | 576              | 897              |
| (17)   | $k_{irr} = 3.16 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; $B = 1.87 \times 10^{-1}$ | 592              | 729              |

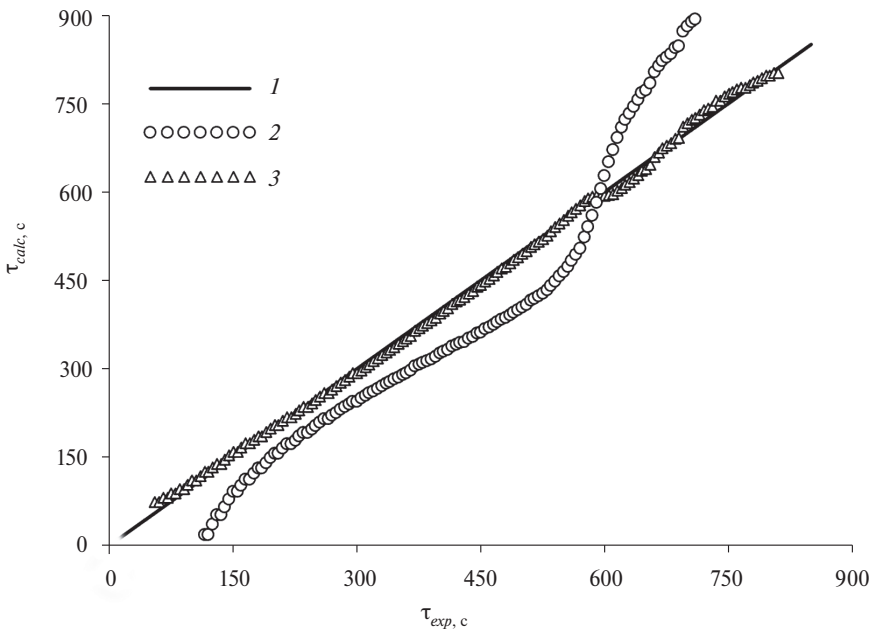
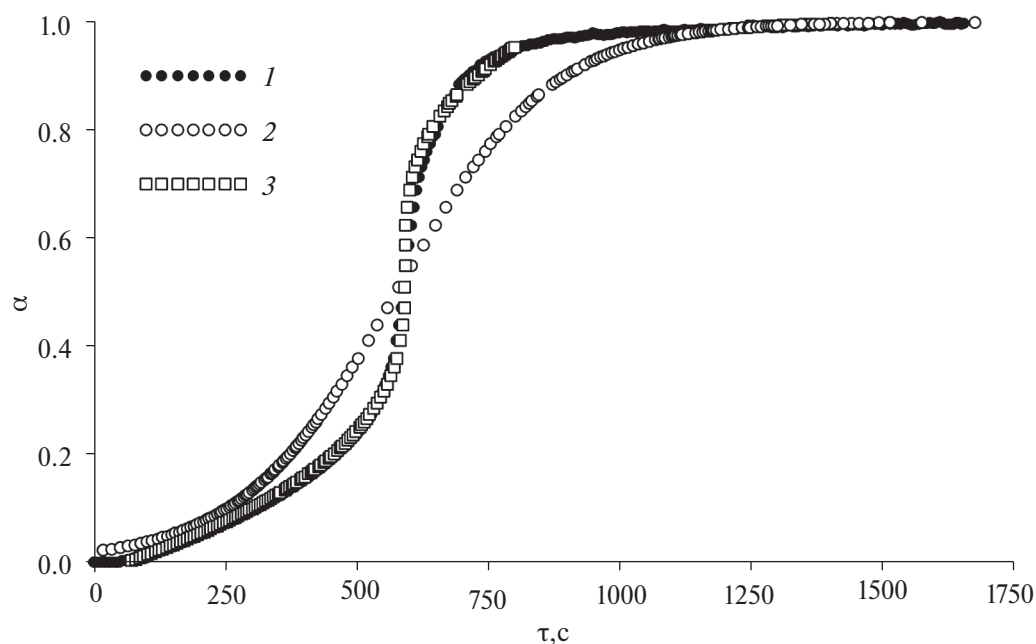


Рис. 5. Диаграмма корреляции времени  $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$ : 1 –  $\tau_{calc} = \tau_{exp}$ ; 2, 3 – время, рассчитанное из выражений (16) и (17).





**Рис. 6.** Кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  при 293 К: 1 – по данным эксперимента; 2, 3 – полученные из выражений (16) и (17).

**Таблица 4.** Остаточная сумма квадратов ( $RSS$ ) для времени

| $RSS$ в диапазоне $0.05 \leq \alpha \leq 0.95$ |                    |                    |                    |                    |                    |
|------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| (2)                                            | (5)                | (6)                | (10)               | (16)               | (17)               |
| $2.15 \times 10^6$                             | $9.15 \times 10^6$ | $4.88 \times 10^6$ | $6.15 \times 10^5$ | $1.63 \times 10^6$ | $8.95 \times 10^3$ |

ные значения кинетических параметров. В случае модели (16) результаты оказались далеки от похожего описания. Однако стоит выделить лучшее соответствие данной модели эксперименту в сравнении с уравнениями (2), (5) и (6) (табл. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы показывают несостоятельность детерминированных моделей с ограниченным количеством констант для описания результатов измерений. В данном случае использование стохастического подхода позволило наиболее точно описать экспериментальные данные, не прибегая к численным методам для нахождения значений эмпирических констант.

Практическая значимость работы заключается в возможности прогнозирования кинетики схватывания растворов на основе строительного гипса.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровяков В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. № 4. С. 18–25.
2. Chen X., Wu Q., Gao J., Tang Y. Hydration Characteristics and Mechanism Analysis of  $\beta$ -Calcium Sulfate Hemihydrate // Constr. Build. Mater. 2021. V. 296. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123714>
3. Abu Zeitoun E., Pritzel C., Sakalli Y., Trettin R. The Mechanism of the First Hydration-Dehydration Cycle of Pure  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // Adv. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 2020. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/1732621>
4. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ.

- Уфа: Башкирское книжное изд-во, 1990. 216 с.
5. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
  6. Singh N., Middendorf B. Calcium Sulphate Hemihydrate Hydration Leading to Gypsum Crystallization // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2007. V. 53. № 1. P. 57–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002>
  7. Dunn J.S. The Setting of Calcium Sulphate Plasters // J. Soc. Chem. Ind. 1938. V. 57. № 7. P. 144–148.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.5000570703>
  8. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 12. P. 1103–1112.  
<https://doi.org/10.1063/1.1750380>
  9. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. № 2. P. 212–224.  
<https://doi.org/10.1063/1.1750631>
  10. Avrami M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 2. P. 177–184.  
<https://doi.org/10.1063/1.1750872>
  11. Conley R.F. The Hydration Reaction of Anhydrite. Doctor's Thesis. Indiana University, 1958.
  12. Ridge M.J. Acceleration of the Set of Gypsum Plaster // Aust. J. Appl. Sci. 1959. V. 10. P. 218–231.
  13. Schiller K. Mechanism of Re-crystallisation in Calcium Sulphate Hemihydrate Plasters // J. Appl. Chem. 1962. V. 12. № 3. P. 135–144.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010120310>
  14. Ridge M.J. Hydration of Calcium Sulphate Hemihydrate // Nature. 1964. V. 204. № 4953. P. 70–71.  
<https://doi.org/10.1038/204070a0>
  15. Taplin J.H. Hydration Kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate // Nature. 1965. V. 205. № 4974. P. 864–866.  
<https://doi.org/10.1038/205864a0>
  16. Combe E.C., Smith D.C., Braden M. Kinetics of Hydration of Autoclaved Calcium Sulphate Hemihydrate // J. Appl. Chem. 1970. V. 20. № 9. P. 287–292.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010200905>
  17. Karmazsin E., Comel C., Murat M. Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Analysis. Ontario, 1982. P. 148.
  18. Gurgul S.J., Seng G., Williams G.R. A Kinetic and Mechanistic Study into the Transformation of Calcium Sulfate Hemihydrate to Dihydrate // J. Synchrotron Rad. 2019. V. 26. № 3. P. 774–784.  
<https://doi.org/10.1107/S1600577519001929>
  19. Gualtieri A.F. Synthesis of Sodium Zeolites from a Natural Halloysite // Phys. Chem. Miner. 2001. V. 28. P. 719–728.  
<https://doi.org/10.1007/s002690100197>
  20. Hand R. The Kinetics of Hydration of Calcium Sulphate Hemihydrate: A Critical Comparison of the Models in the Literature // Cem. Concr. Res. 1994. V. 24. № 5. P. 885–895.  
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90008-6)
  21. Beretka J., Touw J.W. Hydration Kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate: A Comparison of Models // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. V. 44. № 1. P. 19–30.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.280440104>
  22. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
  23. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1988. 240 с.