

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^{1, 2, *}, О. В. Нипрук¹

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

²ООО “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 (τ) 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].

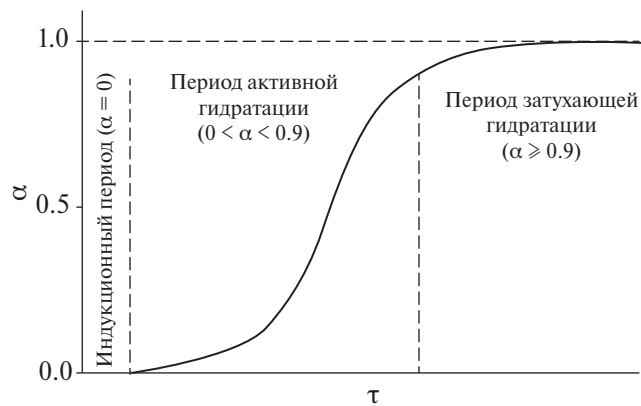


Рис. 1. Общий вид кинетической кривой гидратации $\beta\text{-CSH}_{0.5}$.

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 CSH_2 и характера их роста. В реальной системе закономерности роста кристаллов 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 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, D.C. Smith, M. Braden	$\alpha = 1 - \exp(-K\tau^{3/2})$, где $K = m\lambda(2DC_0)^{3/2}$	(8)
[17]	1982	E. Karmazsin, C. Comel, 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 CSH_2 пропорциональны площади поверхности соответствующего кристалла. Учитывая игольчатую форму кристаллов 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 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 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 β -CSH_{0.5}, полученный путем неполной термической дегидратации CSH₂ в сушильном шкафу TR 60 (Nabertherm, Германия) при температуре 118°C и атмосферном давлении [22, 23].

Использование кондуктометрии для исследования кинетики реакции гидратации β -CSH_{0.5} 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 $2 \times 10^6 \text{ мкСм/см}$. 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) β -CSH_{0.5} 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 (α_τ) в разный момент времени τ в соответствии с выражением

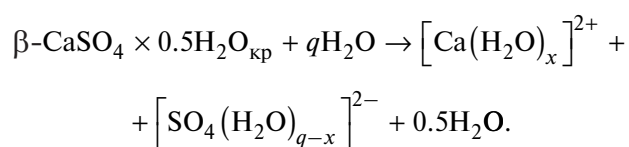
$$\alpha_\tau = \frac{\chi_{\max} - \chi_\tau}{\chi_{\max} - \chi_{\text{plat}}}, \quad (11)$$

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

Учитывая, что в течение индукционного периода реакция гидратации β -CSH_{0.5} 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 χ , 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 CSH_2 .

В течение последующего периода активной гидратации ($0 < \alpha < 0.9$) происходит уменьшение χ (рис. 2). Данное обстоятельство объясняется протеканием реакции, сопровождающейся кристаллизацией 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)

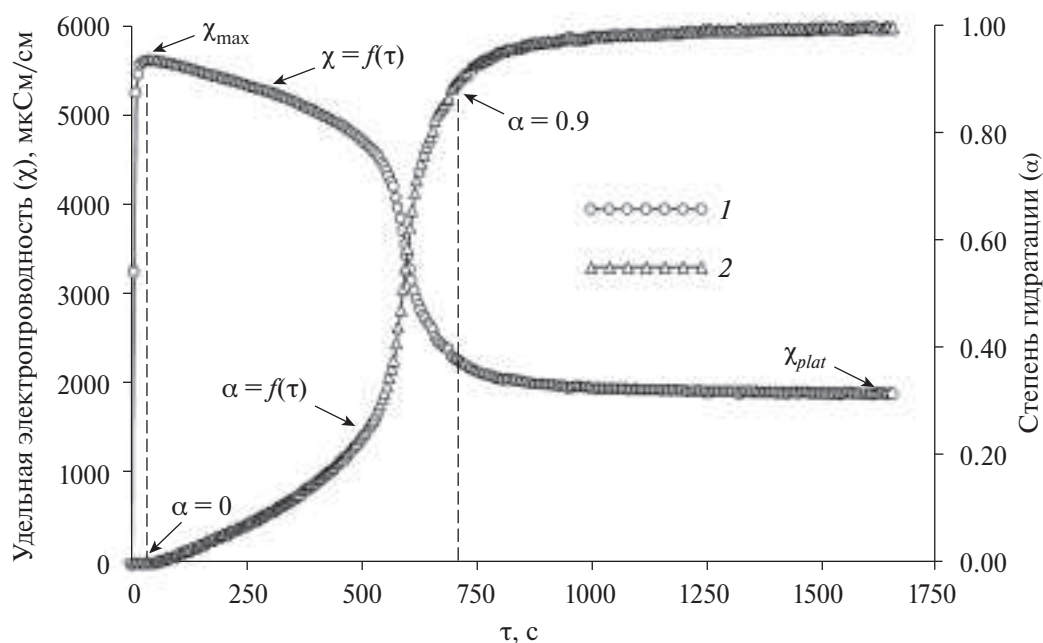


Рис. 2. Кинетические кривые гидратации $\beta\text{-CSH}_{0.5}$ при 293 К: 1 – по данным кондуктометрических измерений, 2 – расчетные значения α .

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; τ_i — время i -го измерения, с; α_i — экспериментальное значение степени гидратации в момент времени τ_i .

Учитывая игольчатую форму кристаллов 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 (τ_{calc}) значениям из эксперимента (τ_{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 α 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 CSH_2 в момент времени $\tau = 0$. Данный подход позволяет описать закономерность изменения величины α 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.

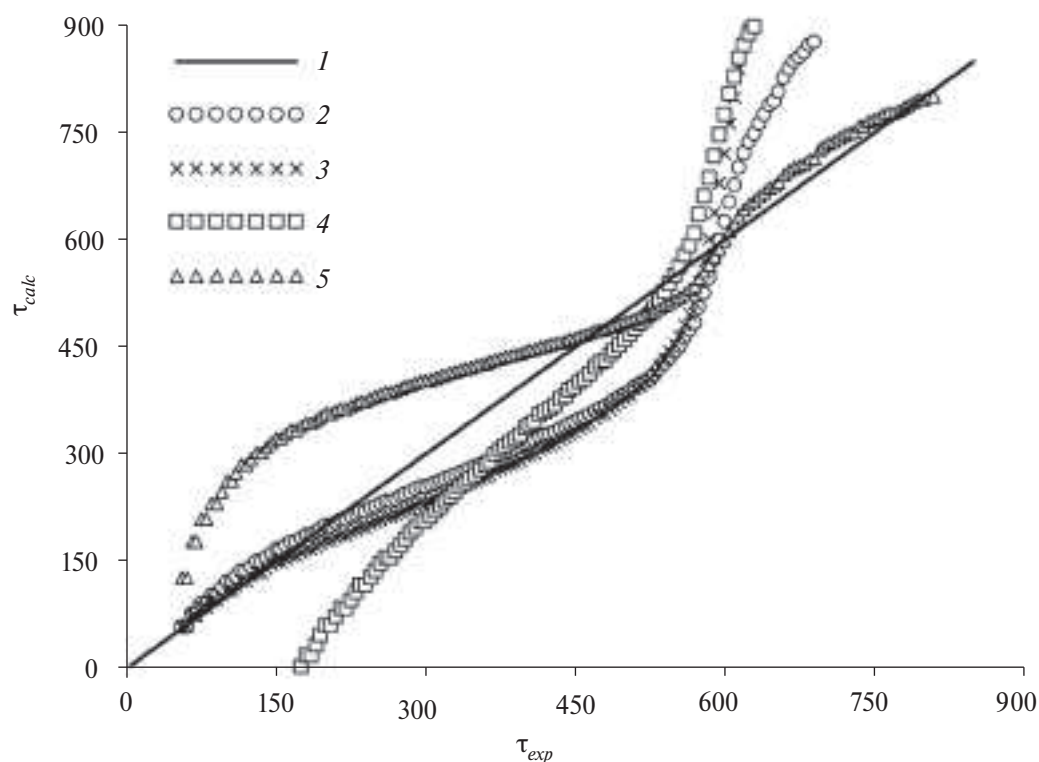


Рис. 3. Диаграмма корреляции времени $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$: 1 – $\tau_{calc} = \tau_{exp}$; 2, 3, 4, 5 – время, рассчитанное из уравнений Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери соответственно.

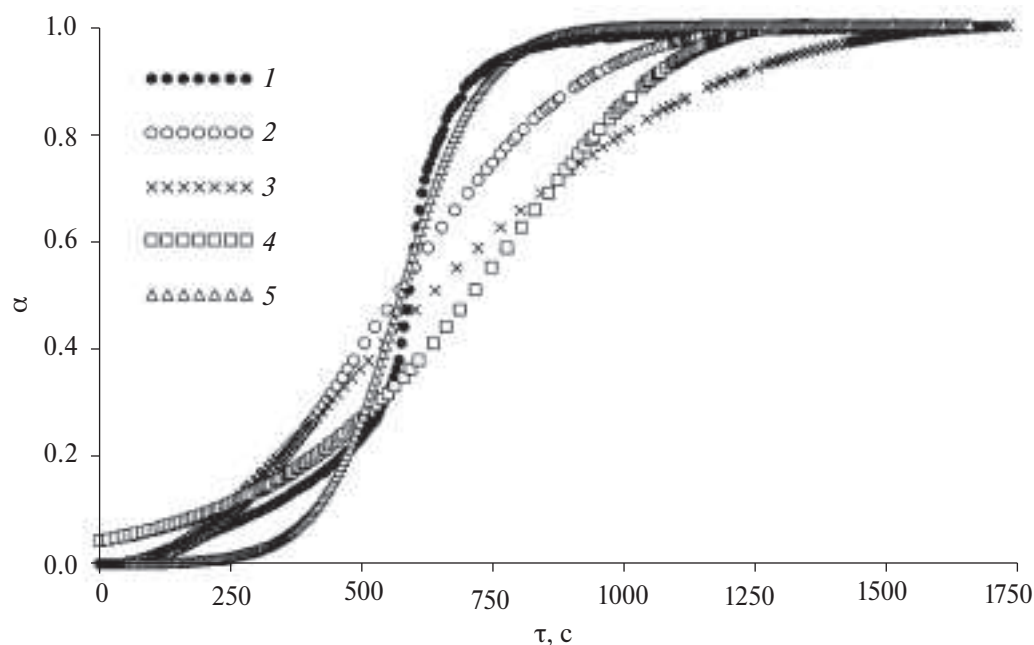


Рис. 4. Кинетические кривые гидратации β - $\text{CSN}_{0.5}$ при 293 К: 1 – по данным эксперимента; 2, 3, 4, 5 – полученные из уравнения Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери соответственно.

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), с⁻¹; A , B – постоянные; α_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 β -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 α 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

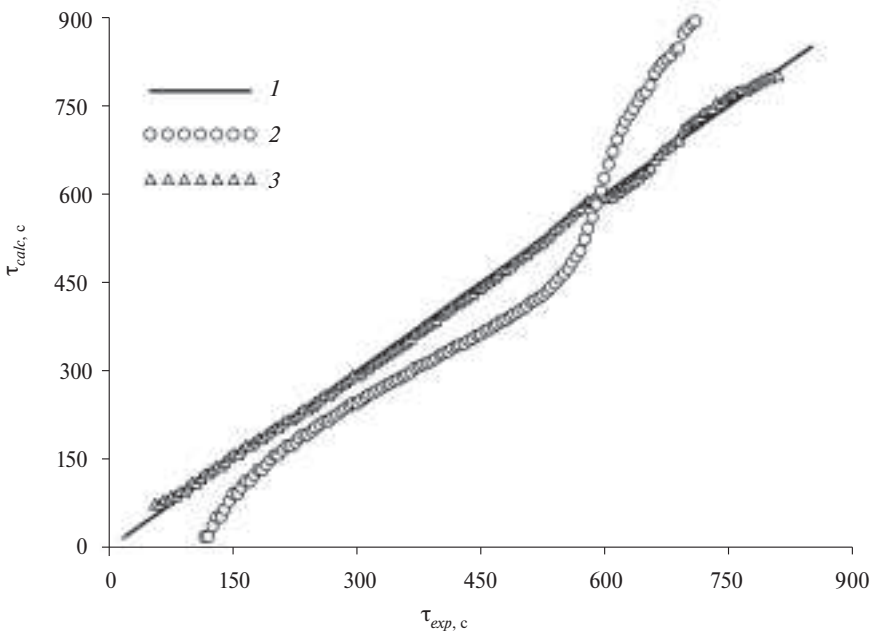


Рис. 5. Диаграмма корреляции времени $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$: 1 – $\tau_{calc} = \tau_{exp}$; 2, 3 – время, рассчитанное из выражений (16) и (17).

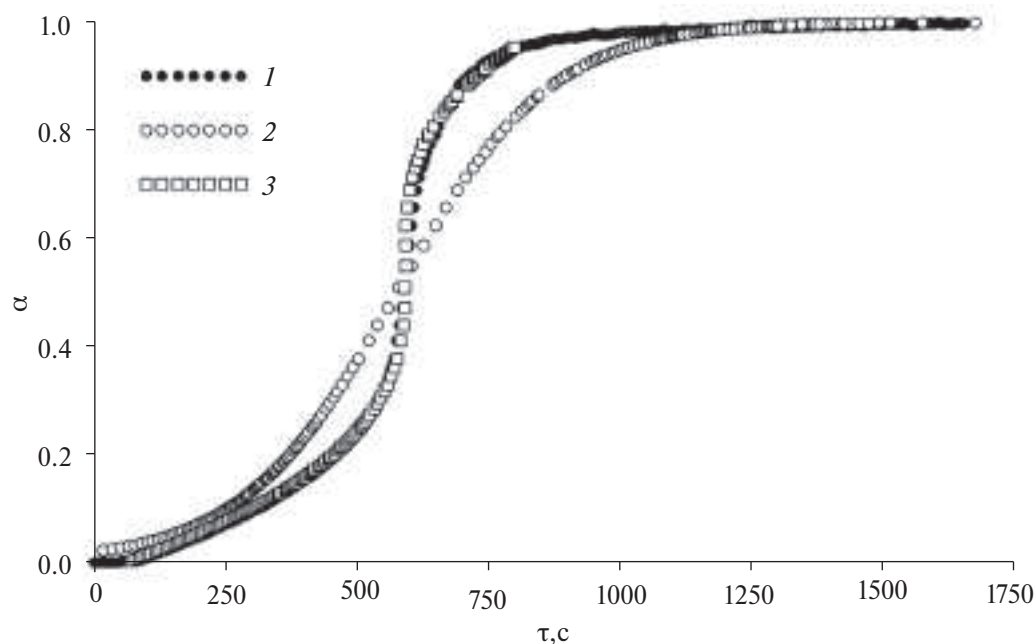


Рис. 6. Кинетические кривые гидратации $\beta\text{-CSH}_{0.5}$ при 293 К: 1 – по данным эксперимента; 2, 3 – полученные из выражений (16) и (17).

Таблица 4. Остаточная сумма квадратов (RSS) для времени

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

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 β -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 α - and β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // 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.