

К. т. н. **Н. А. Митина** (✉), д. т. н. **В. А. Лотов**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.762.3:66.092

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СВОЙСТВ И ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Установлено влияние режима термообработки на гидравлическую активность магнезиальных материалов по тепловыделению при взаимодействии с водой. Процессы гидратации протекают эффективно, структуры твердения образуются после прокаливании исходных магнезиальных материалов в диапазоне 500–800 °С. Поэтому при получении гидравлически активного оксида магния, используемого для изготовления магнезиального вяжущего, необходимо проводить обжиг магнезиальных материалов независимо от их природы при низких или умеренных температурах в диапазоне 500–800 °С. Изменение структуры и свойств магнезиальных материалов при термообработке оказывает большое влияние на процессы спекания огнеупорных материалов.

Ключевые слова: магнезиальные материалы, оксид магния, термообработка, удельная поверхность, фазовый состав, гидравлическая активность.

ВВЕДЕНИЕ

На основе магнезиальных материалов получают магнезиальные порошки, по составу являющиеся оксидом магния MgO с небольшим количеством примесей. В зависимости от условий термической обработки и качества исходных материалов порошки обладают различными физико-химическими свойствами и, соответственно, применяются в различных отраслях промышленности.

Наиболее массовым продуктом переработки магнезиальных материалов как природного, так и искусственного происхождения является «намертво» обожженный при температуре выше 1000 °С периклаз, на его долю приходится 70–75 % мирового производства магнезиальных порошков. Доля каустического магнезита, для получения которого магнезиальные породы обжигают при 600–800 °С, составляет 25–30 %. Плавленный периклаз получают путем обжига до спекания при 1600–1650 °С или электроплавкой природных магнезиальных материалов. Это уникальный высокоогнеупорный продукт, выпускаемый в количестве 3–5 % от всего производства магнезиальных порошков [1].

Использование магнезиальных материалов определяется их свойствами, приобретенными в процессе термической обработки. Перикла-

зовые порошки применяются при получении высококачественных огнеупоров для футеровки промышленных высокотемпературных печей сталеплавильного производства. Термообработка в пределах 500–800 °С предполагает получение высокоактивного оксида магния, способного взаимодействовать с водой и другими затворителями, что определяет его использование в качестве основного компонента при получении огнеупорного бетона и других строительных материалов.

Изучение изменения физико-химических свойств при нагревании природных магнезиальных материалов имеет большое значение при получении готовых продуктов, таких как магнезитовые, хромомagneзитовые и шпинелидные огнеупорные материалы, а также композиционные материалы строительного назначения с набором уникальных свойств [2, 3]. Исследование поведения магнезиальных материалов различной природы в процессе термообработки является основной целью настоящей работы.

Исследовано изменение фазового состава, истинной плотности, удельной поверхности и гидравлической активности после обжига при 400–1000 °С основных видов высокомагнезиальных материалов — бруситовой породы, магнезитовой породы разного кристаллического генезиса и гидромагнезитовой породы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследований использовали высокомагнезиальные породы, традиционно используемые в металлургических, огнеупор-



Н. А. Митина
E-mail: mitinana@tpu.ru

ных и строительных технологиях. Это крупнокристаллический магнезит $MgCO_3$ Савинского месторождения (Иркутская область), аморфный магнезит $MgCO_3$ и гидромагнезиальная порода Халиловского месторождения (Оренбургская область) и брусит $Mg(OH)_2$ Кульдурского месторождения (Еврейская автономная область). Химический и минеральный составы магнезиальных пород представлены в табл. 1.

Савинские магнезиты представляют собой крупнокристаллическую породу с радиально-лучистой «звездчатой» текстурой. Примесные породы могут быть представлены мелкозернистым доломитом, тальком, хлоритом, кварцем, пиритом, но преимущественно содержат первичные доломиты [1], что подтверждается рентгенофазовым анализом.

Халиловский магнезит представлен аморфной скрытокристаллической разновидностью $MgCO_3$ и отличается наличием серпентинизированных магнезитов. Гидромагнезит образуется при выветривании ультраосновных пород — магнезитов, располагается в виде прожилок и корок в серпентинитах и представляет собой серую высокодисперсную рыхлую породу. Повышенное содержание (до 9,86 мас. %) оксида кремния в химическом составе магнезиальных пород Халиловского месторождения (см. табл. 1) объясняется наличием серпентиновых пород.

Брусит $Mg(OH)_2$ Кульдурского месторождения представлен тремя видами текстурно-структурных типов бруситов: псевдоморфными (волокнисто-зернистыми), колломорфными (волокнисто-полосчатыми) и автоморфными (пластинчато-зернистыми). Примесными минералами в бруситовой породе являются доломит, кальцит и серпентинит.

Термическую обработку предварительно тонкоизмельченных проб магнезиальных пород проводили при 400, 500, 600, 800 и 1000 °C с выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч. После термообработки исходные и обожженные пробы подвергали физико-химическому анализу. Были проведены рентгенофазовый и термический анализы, определены истинная плотность и удельная поверхность проб.

Термоанализ (ТГ/ДСК/ДТА) проводили с помощью термоанализатора для синхронного термического анализа «NETZSCH STA 449 F3 Jupiter» в Центре управления научно-исследовательским оборудованием Томского политехнического университета. Исследование проводили до 1000 °C в воздушной среде.

Фазовый состав исходных и обожженных проб определяли с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограммы получены на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 7000» при излучении Cu-анода, шаге сканирования 0,05°/мин, времени измерения интенсивности в точках сканирования 0,5 с, напряжении на трубке 40 кВ, силе тока 30 мА.

Удельную поверхность каустических магнезиальных порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием БЭТ-анализатора удельной поверхности МЭТА СОРБИ-М. Высокие значения удельной поверхности связаны с влиянием на этот показатель не только размеров частиц, но и дефектности их поверхности и структуры, приобретаемой в процессе термообработки.

Истинную плотность определяли пикнометрическим способом [4].

Для исследования тепловыделения при взаимодействии прокаленных магнезиальных материалов с водой использовали дифференциальный микрокалориметр, с двумя калориметрическими ячейками; обе ячейки снабжены единичными датчиками температуры, которые подключены через аналоговый цифровой преобразователь к компьютеру и фиксируют тепловыделение во времени [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа проб магнезиальных пород, показывающие температуры фазовых переходов в ходе повышения температуры, представлены на рис. 1.

На рис. 2 и 3 изображены зависимости изменения удельной поверхности и истинной плотности от температуры термообработки проб магнезиальных пород.

Химический и минеральный составы магнезиальных пород

Месторождение	Магнезиальная порода	Содержание оксидов, мас. %							$\Delta m_{\text{прк}}$	Минеральный состав
		MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO			
Савинское	Крупнокристаллический магнезит	46,88	1,60	0,59	0,85	0,80	0,29	50,26		Магнезит $MgCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$
Халиловское	Аморфный магнезит	48,22	6,16	0,09	2,33	1,03	0,05	43,12		Магнезит $MgCO_3$, клинохризотил $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Гидромагнезиальная порода	43,32	9,86	0,69	0,52	1,17	0,029	45,33		Гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, дипингит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$, несквигонит $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$, клинохризотил $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Кульдурское	Брусит	63,91	1,90	2,00	1,06	0,19	—	30,94		Брусит $Mg(OH)_2$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, клинохризотил $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

Аморфный магнезит

Термическая обработка аморфного магнезита приводит к образованию высокоактивного оксида магния с дефектной структурой, что соответствует эндотермическому эффекту при 579,2 °С (см. рис. 1). При 702,3 °С происходит декарбонизация более крупных частиц MgCO_3 . Температура 817,1 °С соответствует температуре перекристаллизации клинохризотила в форстерит. При декарбонизации аморфного магнезита в интервале 500–700 °С образуется высокоактивный свободный оксид магния с дефектной структурой, о чем свидетельствуют повышенные до 48,5 м²/г значения удельной поверхности и низкая истинная плотность (2,69 г/см³). Следует отметить, что получение активного, так называемого каустического оксида магния из аморфного магнезита происходит при более низких температурах (500–700 °С) по сравнению с необходимыми для получения крупнокристаллических магнезитов (600–800 °С). Это связано с особенностью строения аморфного магнезита, которое имеет скрытокристаллический характер с мелкими кристаллами, что позволяет проводить декарбонизацию частиц аморфного MgCO_3 при более низкой температуре.

Данные термического анализа проб аморфного магнезита подтверждаются рентгенофазовым анализом (рис. 4). Так, при обжиге при температуре 600 °С появляется оксид магния, который частично имеет высокодефектную псевдоморфозную структуру MgCO_3 , что согласуется с данными работы [7]. Повышение температуры приводит к формированию структуры MgO , уменьшению удельной поверхности и росту кристалла, что подтверждают данные, приведенные в работах [8, 9]. Кристаллическая фаза клинохризотила при 800 °С проходит перекристаллизацию с образованием форстерита, что фиксируется на термограммах экзотермическим эффектом при 820 °С.

Магнезит

Термоанализ пробы магнезита (см. рис. 1) показывает, что при 606,5–674,8 и 807,2 °С происходит декарбонизация с образованием оксида магния. В указанном диапазоне температур должен получаться каустический оксид магния, отличающийся более низкими показателями преломления, увеличенными параметрами элементарной ячейки и более низкой плотностью [7]. Это подтверждается данными определения удельной поверхности и истинной плотности (см. рис. 2, 3). Так, в диапазоне 600–800 °С проба прокаленного магнезита имеет наиболее высокую удельную поверхность (до 24,1 м²/г) и низкую истинную плотность (2,76 г/см³). При повышении температуры обжига удельная поверхность резко снижается, а истинная плотность

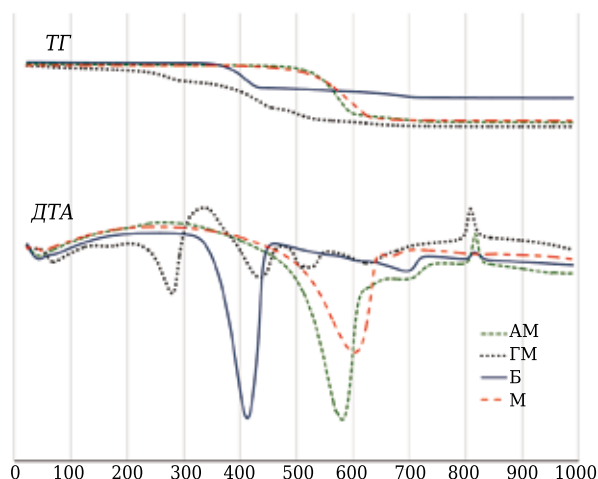


Рис. 1. Термограммы магнезиальных пород: ДТА — дифференциально-термическая кривая; ТГ — термогравиметрическая кривая; АМ — аморфный магнезит; ГМ — гидромагнезит; Б — брусит; М — магнезит

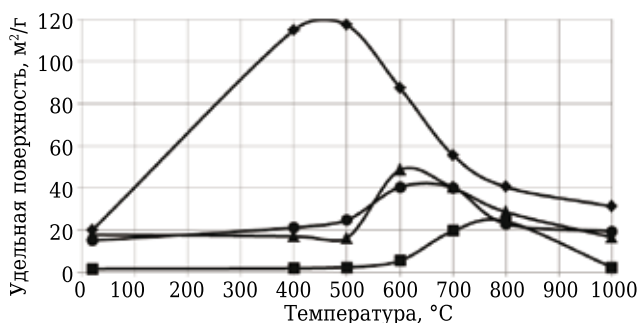


Рис. 2. Изменение удельной поверхности проб магнезиальных пород при термообработке [6]: ♦ — брусит; ■ — магнезит; ▲ — аморфный магнезит; ● — гидромагнезит

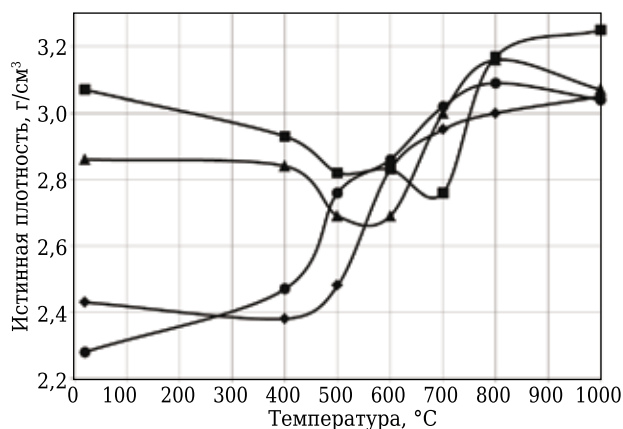


Рис. 3. Изменение истинной плотности проб магнезиальных пород при термообработке [6]: ♦ — брусит; ■ — магнезит; ▲ — аморфный магнезит; ● — гидромагнезит

растет с образованием более плотных частиц MgO с более совершенной кубической структурой периклаза.

Рентгенофазовым анализом (рис. 5) фиксируется образование кристаллической фазы

оксида магния только при 800 °С, хотя по термограмме процесс декарбонизации начинается при 605 °С. Это связано с тем, что при 600–700 °С

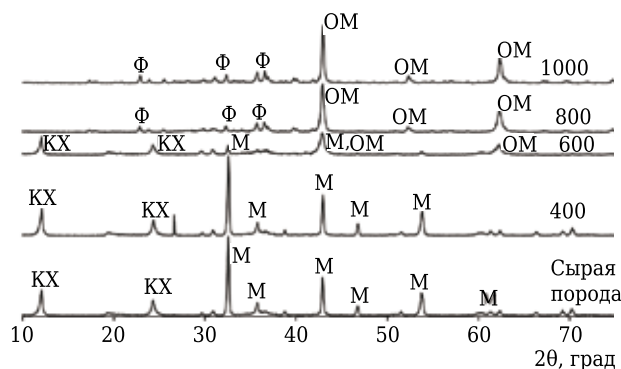


Рис. 4. Рентгенограммы аморфного магнезита, исходного и прокаленного при разных температурах (указаны на рентгенограммах, °С): КХ — клинохризотил; М — магнезит; Ф — форстерит; ОМ — оксид магния

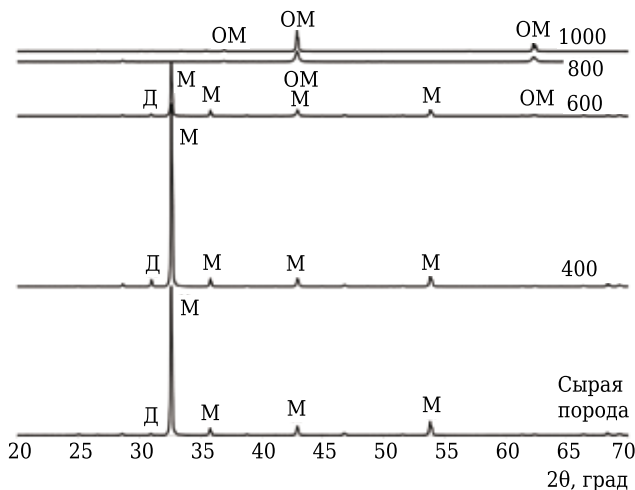


Рис. 5. Рентгенограммы магнезита, исходного и прокаленного при разных температурах (указаны на рентгенограммах, °С): Д — доломит; М — магнезит; ОМ — оксид магния

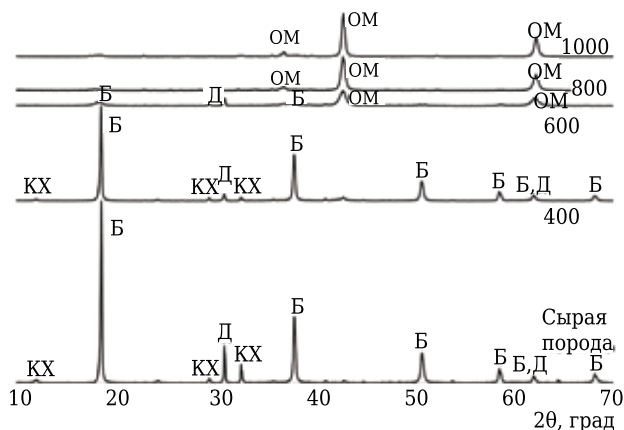


Рис. 6. Рентгенограммы брусита, исходного и прокаленного при разных температурах (указаны на рентгенограммах, °С): Б — брусит; Д — доломит; КХ — клинохризотил; ОМ — оксид магния

в процессе декарбонизации получается MgO с псевдомагнезитовой структурой [7, 9].

Брусит

Закономерностям термической диссоциации природного и синтетического гидроксида магния и получения из него оксида магния посвящено много работ [3, 9–12], в том числе и по оптимизации процесса обжига брусита [11]. При прокаливании бруситовой породы основной эффект наблюдается при 410,9 °С (см. рис. 1), что соответствует дегидратации брусита $Mg(OH)_2$. При обжиге брусита при 400–500 °С образуется высокоактивный оксид магния с дефектной структурой и удельной поверхностью 114–117 м²/г (см. рис. 2). Кроме того, на термограмме обнаруживаются два небольших эндотермических эффекта — при 614,5 и 696,9 °С, которые соответствуют декарбонизации примесных магнезита $MgCO_3$ и доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Экзотермический пик с максимумом при 819,4 °С свидетельствует о наличии в бруситовой породе незначительного количества клинохризотила, который при данной температуре превращается в форстерит. При температурах выше 500 °С увеличивается истинная плотность до 3,05 г/см³ (1000 °С) и снижается удельная поверхность до 31,1 м²/г (1000 °С). Это связано с совершенствованием структуры кристаллов MgO, их уплотнением и увеличением размеров.

Изменение фазового состава при нагревании представлено на рис. 6. При прокаливании бруситовой породы при 400 °С интенсивность пиков $Mg(OH)_2$ снижается и они расширяются, что свидетельствует о начале процесса дегидратации с нарушением структуры частиц брусита. После обжига при 600 °С пики, соответствующие $Mg(OH)_2$, практически исчезают, наблюдается появление уширенных рефлексов MgO с несовершенной дефектной структурой псевдобрусита. Дальнейшее повышение температуры обработки бруситовой породы приводит к совершенствованию структуры кристаллов оксида магния.

Гидромагнезит

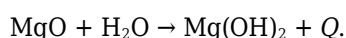
На термограмме пробы гидромагнезита (см. рис. 1) наблюдается большое количество различных эндотермических эффектов, связанных с разложением исходных минеральных фаз гидромагнезитовой породы, аналогично данным работ [13–17]. Этими фазами по данным рентгенофазового анализа (рис. 7) являются гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, дипингит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ и несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Так, при 220–320 °С происходит потеря кристаллизационной воды из гидрокарбонатов магния. За этим следует процесс отщепления гидроксильной группы при 436,3 °С. В диапа-

зоне 500–560 °С начинается декарбонизация. Эндотермические эффекты при 631,7 и 685,1 °С соответствуют процессам окончательного разложения карбоната магния и полной дегидратации клинохризотила. При 810–820 °С кристаллизуется фаза форстерита из клинохризотила, что соответствует экзотермическому эффекту с максимумом при 814,3 °С.

Изменение истинной плотности гидромагнезита при прокаливании (см. рис. 3) носит ступенчатый характер с постепенным повышением значений. Наименьшее значение 2,28 г/см³ имеет исходная проба, что соответствует аддитивному значению плотности гидрокарбонатных фаз, составляющих породу. В диапазоне 400–500 °С наблюдается резкое повышение истинной плотности, обусловленное дегидратацией и отщеплением гидроксильной группы в соответствии с данными термоанализа. Декарбонизация в диапазоне 500–800 °С сопровождается увеличением истинной плотности и удельной поверхности до 40 м²/г (см. рис. 2) с последующим уменьшением при повышении температуры обжига.

Фазовый состав исходного гидромагнезита представлен гидрокарбонатными фазами. В основной массе это гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, дипингит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ и несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Также отмечается примесь гидросиликата магния — клинохризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, которая стабильна вплоть до 600 °С. Нагревание пробы до температуры выше 600 °С приводит к перекристаллизации его в форстерит, рефлекс которого отмечается с 800 °С. Нагрев гидромагнезитовой породы до 400–500 °С аморфизует гидрокарбонатные фазы. Рефлексы гидрокарбонатов магния практически исчезают, но регистрируется слабокристаллическая фаза $MgCO_3$. Подъем температуры до 600 °С существенно меняет фазовый состав; на рентгенограмме (см. рис. 7) доминируют уширенные рефлексы оксида магния. Дальнейшее повышение температуры до 800–1000 °С способствует получению частиц MgO с более совершенной кристаллической структурой.

Гидравлическую активность магнезиальных материалов в зависимости от режима термообработки можно проследить по тепловыделению при гидратации прокаленных магнезиальных материалов (рис. 8). Так как основной кристаллической фазой при термообработке магнезиальных материалов различного происхождения является оксид магния, то процесс гидратации осуществляется по реакции взаимодействия с водой с образованием гидроксида магния:



Процесс сопровождается не только выделением, но и поглощением тепла в соответствии с

классическими представлениями о механизме гидратации вяжущих материалов [19]. Следовательно, характер и интенсивность выделения и поглощения тепла при взаимодействии оксида магния с водой позволяет выявить закономерности получения высокореакционноспособного, а именно гидравлически активного, MgO или, наоборот, оксида магния, индифферентного по отношению к воде, но ценного компонента в высокотемпературных технических материалах.

Механизм взаимодействия оксида магния с водой по данным [10, 18, 20] протекает после смачивания с предварительной адсорбцией воды на частицах MgO и последующей гидратацией и образованием гидроксида магния. Согласно [19], характер термокинетических кривых (см. рис. 8) определяется физико-химическими процессами, протекающими при взаимодействии MgO с водой. Так, в начальный период наиболее интенсивный пик обусловлен уменьшением свободной поверхностной энергии твердой фазы, полученной в результате увеличения удельной поверхности при обжиге магнезиальных материалов при соответствующих температурах (см. рис. 2), и выделением теплоты смачивания. Значительный вклад в тепловыделение вносят процессы поверхностной гидратации частиц MgO со связыванием до 40 % воды [10]. После перехода через максимум снижение тепловыделения обусловлено преобладанием процессов диспергирования исходных частиц, которые протекают с поглощением тепла, выделившегося при смачивании и гидратации. Второй пик (см. рис. 8, б) связан с более медленным взаимодействием с водой глубинных слоев частиц оксида магния и перекристаллизацией первичных новообразований. Отсутствие второго и широкий растянутый во времени первый пик свидетельствуют о протекании постепенных практически одновременных процессов гидратации и диспергирования.

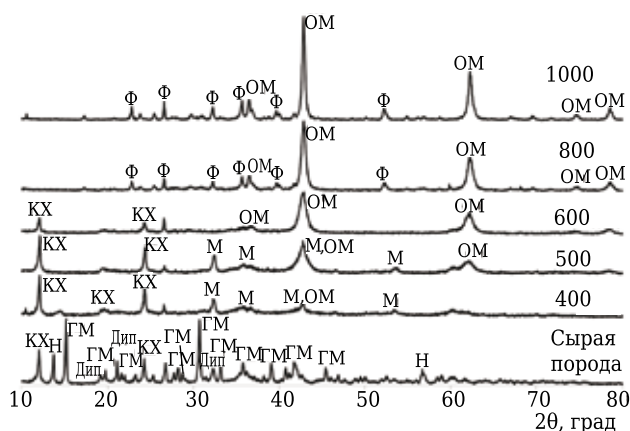


Рис. 7. Рентгенограммы гидромагнезита, исходного и прокаленного при разных температурах (указаны на рентгенограммах, °С): ГМ — гидромагнезит; Дип — дипингит; КХ — клинохризотил; Н — несквегонит; М — магнезит; Ф — форстерит; ОМ — оксид магния

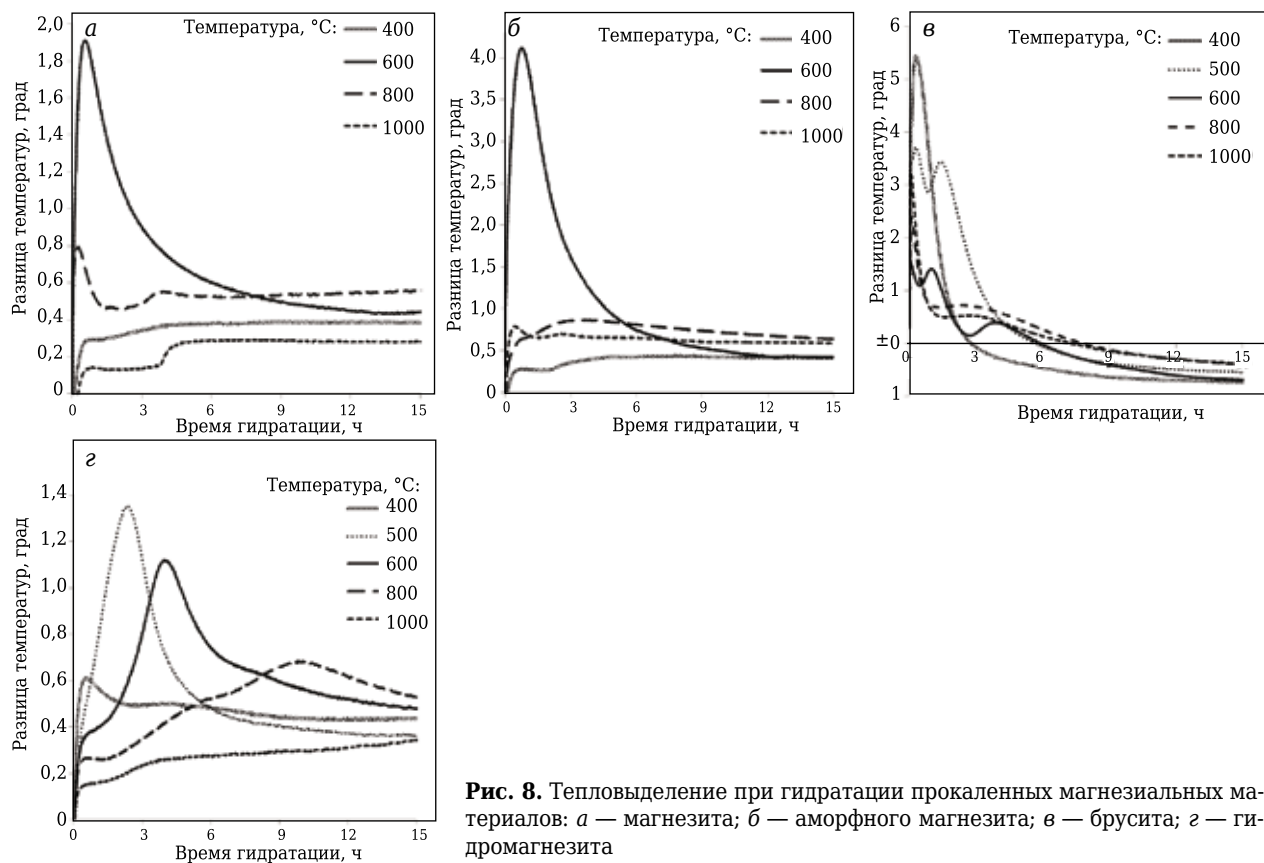


Рис. 8. Тепловыделение при гидратации прокаленных магнезиальных материалов: а — магнезита; б — аморфного магнезита; в — брусита; г — гидромагнезита

Зависимость интенсивности тепловыделения при гидратации от природы исходных магнезиальных материалов хорошо прослеживается по рис. 9. Здесь представлены термокинетические кривые с максимальным значением тепловыделения, что в случае с прокаленным бруситом при 400 °С и аморфным магнезитом при 600 °С соответствует наибольшей удельной поверхности и дефектности структуры (см. рис. 2). Обожженный при 600 °С крупнокристаллический магнезит гидромагнезит, прокаленный при 500 °С, гидратируют с наибольшим выделением тепла независимо от величины удельной поверхности (см. рис. 2), что связано с характером кристаллической структуры магнезита и ступенчатым разложением при обжиге гидромагнезита.

Температура получения оксида магния, как уже было показано выше, играет основополагающую роль в формировании его свойств, в том числе гидравлической активности. Низкие температуры обработки (около 400 °С) дают низкую гидравлическую активность магнезиальных материалов на основе магнезитов и гидромагнезита (см. рис. 8, а, б, г). Повышение температуры до величин более 800 °С влечет за собой снижение гидравлической активности независимо от природы магнезиальных материалов, что связано с упорядочиванием кристаллической струк-

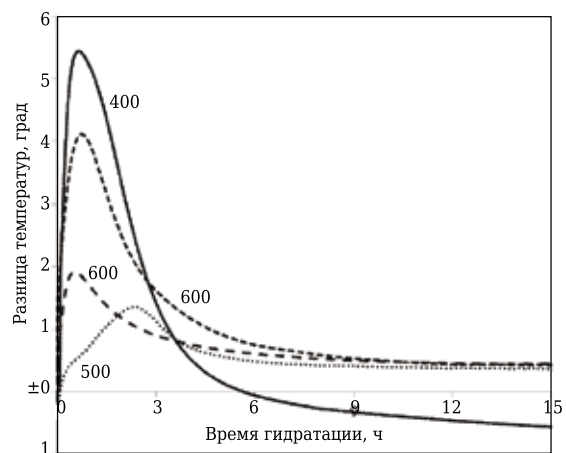


Рис. 9. Наибольшее тепловыделение при гидратации прокаленных магнезиальных материалов. На кривых указана температура, °С

туры MgO и уменьшением его адсорбционных свойств [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для получения гидравлически активного оксида магния с целью использования его как основного компонента магнезиальных вяжущих и в качестве связую-

щего в некоторых огнеупорах необходимо проводить обжиг исходных магнезиальных материалов при низких или умеренных температурах (500–800 °С). При данных режимах термообработки оксид магния приобретает дефектную кристаллическую структуру и развитую поверхность с высоким запасом поверхностной энергии. Термическая обработка при более высоких температурах дает практически бездефектные

кристаллы MgO с кубической структурой периклаза, являющегося компонентом огнеупорных материалов, таких как хроммагнезитовые, периклазовые и шпинелидные огнеупоры. Наличие высокоактивных тонкодисперсных частиц в формовочных смесях будет способствовать получению более плотного сырья и интенсифицировать процессы высокотемпературного твердофазного спекания изделий.

Библиографический список

1. **Сиваш, В. Г.** Плавленный периклаз / В. Г. Сиваш, В. А. Перепелицин, Н. А. Митюшов. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 584 с.
2. **Галимов, Г. Г.** Исследование влияния разницы температур разложения исходных соединений до оксидов магния и алюминия на интенсивность реакции образования шпинели / Г. Г. Галимов, А. Ю. Сидоров, А. А. Никифоров // Огнеупоры и техническая керамика. — 2014. — № 9. — С. 21–26.
3. **Зырянова, В. Н.** Магнезиальные вяжущие вещества из отходов обогащения брусита / В. Н. Зырянова, Г. И. Бердов // Строительные материалы. — 2006. — № 4. — С. 61–64.
4. **Лотов, В. А.** Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем : уч. пособие / В. А. Лотов, В. А. Кутугин. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. — 211 с.
5. **Пат. 2475714 РФ.** Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения / Иванов Ю. А., Лотов В. А. — № 2010139028/28 ; заявл. 22.09.10 ; опубл. 20.02.13, Бюл. № 5.
6. **Mitina, N. A.** Influence of heat treatment mode of various magnesia rocks on their properties / N. A. Mitina, V. A. Lotov, A. V. Sukhushina // Procedia Chem. — 2015. — Vol. 15. — P. 213–218.
7. **Корнеев, В. И.** Особо быстротвердеющее магнезиальное вяжущее. Ч. 1. / В. И. Корнеев, А. П. Сизоненко, И. И. Медведева, Е. П. Повиков // Цемент. — 1997. — № 2. — С. 25–28.
8. **Lu, T.** An experimental study on thermal decomposition behavior of magnesite / T. Lu, T. Arash, Yu Jianglong // J. Therm. Anal. Calorim. — 2014. — Vol. 118. — P. 1577–1584.
9. **Кашеев, И. Д.** Исследование термического разложения природных и синтетических соединений магния / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, Е. А. Воскресцова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 28–35.
10. **Kashcheev, I. D.** Study of thermal decomposition of natural and synthetic magnesium compounds / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ust'yantsev, E. A. Voskretsova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 522–529.
11. **Вайвад, А. Я.** Магнезиальные вяжущие вещества / А. Я. Вайвад. — Рига : Зинатне, 1971. — 331 с.

12. **Chernykh, T. N.** Temperature reduction during brucite-based magnesia cement production / T. N. Chernykh, A. A. Orlov, L. Y. Kramar [et al.] // Mag. Civil Eng. — 2013. — Vol. 38, № 3. — P. 29–35.
13. **Nahdi, K.** Mg(OH)₂ dehydroxylation: a kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA) / K. Nahdi, F. Rouquerol, A. M. Trabelsi // Solid State Sciences. — 2009. — Vol. 11, № 5. — P. 1028–1034.
14. **Hollingbery, L. A.** The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite / L. A. Hollingbery, T. R. Hullb // Thermochim. Acta. — 2012. — Vol. 528. — P. 45–52.
15. **Hongrui, Ren.** Thermal characterization and kinetic analysis of nesquehonite, hydromagnesite, and brucite, using TG-DTG and DSC techniques / R. Hongrui, Ch. Zhen, W. Yulong [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. — 2014. — Vol. 115. — P. 1949–1960.
16. **Botha, A.** DTA and FT-IR analysis of the rehydration of basic magnesium carbonate / A. Botha, C. A. Strydom // J. Therm. Anal. Calorim. — 2003. — Vol. 71. — P. 987–995.
17. **Unluer, C.** Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis / C. Unluer, A. Al-Tabbaa // J. Therm. Anal. Calorim. — 2014. — Vol. 115. — P. 595–607.
18. **Unluer, C.** Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements / C. Unluer, A. Al-Tabbaa // Cement and Concrete Research. — 2013. — Vol. 54. — P. 87–97.
19. **Hüttig, G. F.** Beiträge zur Kenntnis der Oxyhydrat. XVIII. Zur Kenntnis des Systems Magnesiumoxyd/Wasser / G. F. Hüttig, W. Frankenstein // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1930. — Bd 185. — S. 403–412.
20. **Лотов, В. А.** Движущая сила процессов гидратации и твердения цемента / В. А. Лотов // Сухие строительные смеси. — 2012. — № 6. — С. 33–35.
21. **Черных, Т. Н.** Физико-химические закономерности получения энергоэффективных магнезиальных вяжущих веществ с улучшенными характеристиками и материалов на их основе : автореферат дис. ... докт. техн. наук : 05.17.11. — Томск, 2016. — 42 с. ■

Получено 24.01.17

© Н. А. Митина, В. А. Лотов, 2017 г.