

УДК 549.742.121+662.765

М. В. МАЛЬКО, С. В. ВАСИЛЕВИЧ, В. Н. БОГАЧ, Д. В. ДЕГТЕРОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАРБОНИЗАЦИИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Институт энергетики НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: ipe@bas-net.by*

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований кинетики реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_2$, выполненные в изотермических условиях при температурах 773, 873, 973 и 1123 К. В опытах пиролизный газ, содержащий примерно 14,5 мас.% CO_2 , подавался в реакционную зону, в которой размещался образец отожженного доломита. Степень протекания реакции определялась по приросту массы образца, выдерживаемого при постоянной температуре.

Анализ полученных данных показал, что кинетика карбонизации CaO характеризуется наличием типичных для гетерогенных процессов периодов, таких как индукция, ускорение и замедление. Для малых степеней превращения стадией, определяющей скорость суммарного процесса, является химическое взаимодействие CaO и CO_2 . Для данной стадии на основании выполненного исследования определены энергия активации (29,6 кДж/моль) и предэкспоненциальный фактор аррениусовской зависимости ($0,36 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ или $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

Ключевые слова: пиролизный газ, диоксид углерода, доломит, кинетика карбонизации, энергия активации, предэкспоненциальный фактор.

M. V. MALKO, S. V. VASILEVICH, U. M. BANACH, D. V. DEGTEROV

EXPERIMENTAL STUDY OF CALCIUM OXIDE CARBONATION KINETICS UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

*Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: ipe@bas-net.by*

The results of experimental studies of kinetics of the reaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_2$ performed at isothermal conditions at temperatures of 773, 873, 973 and 1123 K are being discussed. Pyrolysis gas, containing approximately 14.5% vol. of CO_2 was fed during the experiments into the reaction zone, which housed the sample of calcinated dolomite. The extent of the reaction was determined from the weight gain of the sample kept at a constant temperature.

Analysis of the data has shown that the kinetics of the CaO carbonation reaction is characterized by typical periods of heterogeneous processes, such as periods of induction, reaction acceleration and deceleration. The rate-determining step of the overall process for small degrees of conversion is a chemical reaction of CaO and CO_2 . Activation energy and pre-exponential factor of the Arrhenius equation were estimated for this stage on the basis of the performed study. They are 29.6 kJ/mol and $0.36 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($6.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) respectively.

Keywords: pyrolysis gas, carbon dioxide, dolomite, kinetics of the carbonation, activation energy, pre-exponential factor.

Введение. В настоящее время в разных странах мира проводятся исследования по использованию биомассы в качестве топлива для энергетических установок. Особый интерес представляет технология термохимической конверсии биомассы [1], которая позволяет использовать имеющееся энергетическое оборудование. Проведение конверсии по технологии быстрого пиролиза при температурах порядка 800 К дает возможность получения жидких продуктов, пригодных для применения в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания. Термохимическая конверсия биомассы при температурах выше 1000 К позволяет получать газообразные продукты (водород и монооксид углерода), которые можно применять как топливо для газопоршневых машин.

Один из существенных недостатков процесса термохимической конверсии биомассы – образование большого количества диоксида углерода, составляющего при определенных условиях до 50% объема получаемого газа. Следствие этого – невысокая теплотворная способность продуктов термохимической конверсии, что существенно снижает эффективность данного процесса.

Результаты экспериментальных исследований специалистов разных стран позволяют заключить, что данную проблему можно решить путем связывания CO_2 по реакции $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$ с использованием природных доломитов качестве источника CaO [2–6].

Республика Беларусь располагает большими запасами растительной биомассы [7] и природных доломитов [8], что способствует производству топлива для двигателей внутреннего сгорания и других тепловых машин с применением технологий термохимической конверсии биомассы.

Как известно, природный доломит является минералом двойного карбоната $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, содержащим также примеси свободного карбоната кальция CaCO_3 , окислов железа, алюминия и других элементов [9]. В процессе выдержки доломита на протяжении примерно 30 мин и выше при температуре порядка 1000 К происходят полное разложение соединений $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и CaCO_3 с выходом CO_2 в газовую фазу и, следовательно, превращение исходного сырья в смесь оксидов кальция, магния, железа, алюминия и т. д. [10]. Такой процесс получил название отжига.

Кинетика реакции взаимодействия CO_2 с отожженным доломитом зависит от размера и состава его частиц, условий отжига, условий исследования и других факторов. Невозможность напрямую применять технологии по связыванию CO_2 доломитом, разработанные в других странах, требует экспериментального изучения собственных природных доломитов. Последнее и определяет актуальность как разработки технологий термохимической конверсии биомассы, так и технологий по очистке полученных продуктов от CO_2 , что в свою очередь указывает на важность исследования кинетики взаимодействия диоксида углерода и оксида кальция.

В настоящей работе приведены предварительные результаты экспериментального исследования кинетики реакции $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$, выполненного в изотермических условиях при 773, 873, 973, 1123 К.

Методика экспериментального исследования. Опыты по кинетике реакции взаимодействия CO_2 с оксидом кальция проведены на экспериментальной установке (рис. 1) с лабораторным реактором 1, позволяющим нагревать образцы отожженного доломита до 1273 К. Камера реактора 2 выполнена в виде цилиндра из нержавеющей стали диаметром 2 см и высотой 10 см, в который помещался образец отожженного доломита с исходной массой около 0,5 г. Нижний конец камеры 2 соединялся с подводящим каналом, по которому из газогенератора поступал пиролизный газ. Содержание CO_2 в пиролизном газе на выходе из газогенератора составляло 14,5 мас. %.

Температура пиролизного газа на входе в камеру поддерживалась равной 673 К, давление 1 атм, а расход составлял 0,025 кг/ч. Температура в реакционной камере регистрировалась с помощью термопары 3 и измерителя-регулятора температур «Сосна-002» 4, обеспечивающих возможность работы при измерении температур до 1373 К с точностью до $\pm 0,01\text{K}$.

Состав пиролизного газа на выходе из газогенератора измерялся с помощью газоанализатора «Дэкос» 5, позволяющего измерять состав газовых смесей, температуру, давление, скорость течения, объемный расход с относительной погрешностью концентраций отдельных компонентов $\pm 5\%$, температуры $\pm 2\text{K}$, давления ± 1 отн.%, скорости потока $\pm 0,01$ м/с. Расход пиролизных газов измерялся при помощи ротаметра типа РМ (ГОСТ 13045–81).

В опытах образцы отожженного доломита выдерживались при заданной постоянной температуре. Через образцы пропускался пиролизный газ с фиксированным содержанием CO_2 . Масса образцов измерялась через определенные промежутки времени на электронных весах Stohl с относительной погрешностью 2%.

Степень протекания реакции определялась по приросту массы образца, выдерживаемого при постоянной температуре. Результаты исследования динамики изменения массы исходных образцов доломита представлены в табл. 1.

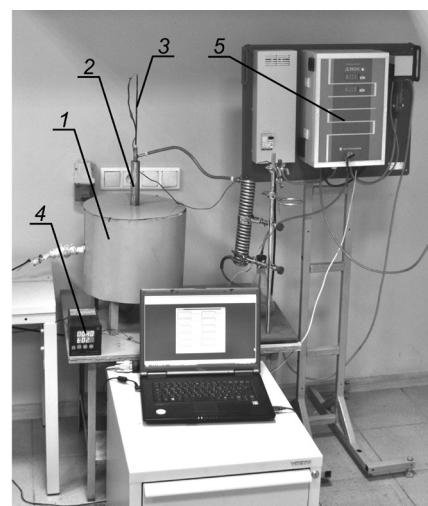


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – лабораторный реактор; 2 – реакционная камера; 3 – термопара; 4 – измеритель-регулятор температур; 5 – газоанализатор

Т а б л и ц а 1. Изменение массы исходных частиц отожженного доломита с течением времени выдержки

Время, мин	Температура, К			
	773	873	973	1023
	Масса образца, г			
0	0,64	0,6	0,5	0,5
10	0,64	0,6	0,5	0,5
30	0,66	0,63	0,52	0,52
60	0,67	0,7	0,58	0,54
90	0,67	0,74	0,64	0,54
120	0,67	0,75	0,66	0,55
150	0,66	0,75	0,64	0,54
180	0,67	0,75	0,65	0,54

Кинетический анализ. Подход, разработанный Ли [11], использован в настоящей работе для анализа кинетики реакции



Автор [11] предложил следующее выражение для описания степени превращения в гетерогенном процессе:

$$\frac{dX}{dt} = k \left(1 - \frac{X}{X_u} \right)^n. \quad (2)$$

Здесь k – константа скорости реакции; X – текущая степень превращения CaO по реакции взаимодействия CaO с CO_2 ; X_u – предельная степень превращения CaO в этом процессе, зависящая от температуры и размеров частицы и не являющаяся равновесной величиной; n – численный коэффициент, равный 1 или 2.

Величина X определяется по формуле

$$X = \frac{\mu_{\text{CaO}}}{\mu_{\text{CO}_2}} \left(\frac{m_t - m_0}{cm_0} \right), \quad (3)$$

где μ_{CaO} и μ_{CO_2} – молекулярные веса CaO и CO_2 ; m_t и m_0 – текущая и исходная массы образца доломита; c – константа, характеризующая массовую долю CaO в исходном отожженном доломите, равная 0,57. Эта величина определена на основании данных по составу природных доломитов, приведенному в [10].

Возможность использования степени превращения CaO для количественного описания реакции (1) обусловлена тем, что в этой реакции расходуется одинаковое количество молей CO_2 и CaO.

Результаты расчета значений X , выполненные на основе данных табл. 1, представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, величина X является сложной функцией времени выдержки. На начальной стадии наблюдается практически линейная зависимость величины X от времени, характеризующая максимальную скорость реакции (1). С увеличением времени выдержки скорость изменения X снижается и приближается к некоей постоянной величине X_u , определяющей предельную степень превращения CaO и CO_2 в CaCO_3 .

Зависимость величины X от времени выдержки (рис. 2) указывает на переход от этапа, на котором лимитирующим процессом, определяющим скорость, является химическое взаимодействие CaO и CO_2 , к этапу, где скорости взаимодействия CaO и CO_2 определяются наличием диоксида углерода в зоне непосредственного взаимодействия данных компонентов. Количество CO_2 может быть ограничено снижением скорости диффузии молекул CO_2 к молекулам CaO вследствие формирования слоя из карбоната кальция, образующегося вследствие взаимодействия CaO и CO_2 . Причиной снижения скорости реакции (1) при достижении определенной степени превращения CaO может быть уменьшение скорости химической адсорбции CO_2 вследствие снижения

количества центров адсорбции по мере протекания суммарного процесса образования CaCO_3 . Возможны и другие причины данного явления, что требует детального исследования всех возможных причин, обуславливающих замедление скорости карбонизации CaO .

Данные, полученные в настоящем исследовании, позволяют отметить, что обсуждаемый эффект замедления скорости реакции (1) имеет энергетический барьер. На это указывает величина предельной степени превращения по реакции (1). Если при 773 К предельная степень превращения CaO составляет примерно 0,1, то при 973 К она достигает величины 0,6 (рис. 2). При этом основное превращение CaO в карбонат кальция происходит за время выдержки, при котором химическое взаимодействие является лимитирующим процессом. Переход суммарного процесса в зону, где лимитирующая стадия – эффект торможения (например, диффузия), приводит к прекращению процесса и достижению предельного значения степени превращения X_u .

Значения величины X_u , рассчитанные по данным табл. 1, представлены в табл. 2 и на рис. 3. Предельная степень превращения CaO и CO_2 растет в области температур 773–973 К и снижается с дальнейшим ростом температуры. Более низкое значение величины X_u при температурах порядка 1100 К обусловлено распадом образующегося CaCO_3 .

Т а б л и ц а 2. Значения предельной степени реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$

T, K	773	873	973	1123
X_u	0,104	0,557	0,712	0,200

При малых степенях превращения CaO уравнение (2) запишется приближенно в виде

$$\frac{dX}{dt} \approx k. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет оценить величину константы скорости реакции (1). Его удобно записать в виде

$$\frac{X_j - X_i}{t_j - t_i} = k. \quad (5)$$

Здесь X_j и X_i – соответственно эмпирические значения параметра X в моменты времени t_j и t_i .

Соотношение (5) использовано в настоящей работе для оценки константы скорости взаимодействия CaO с CO_2 на основании данных табл. 1. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Экспериментальные значения константы скорости реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$

T, K	773	873	973
$t_j - t_i, \text{мин}$	30–10	90–10	60–30
$k, \text{мин}^{-1}$	0,00348	0,00649	0,00891

Аррениусовская зависимость, построенная по данным табл. 3, показана на рис. 4. Аппроксимация методом наименьших квадратов значений константы скорости термического разложения доломита, представленных в табл. 3, приводит к зависимости

$$\ln(k) = -\frac{3564,2}{T} - 1,0211. \quad (6)$$

Точность аппроксимации определяется следующими величинами:

$$R^2 = 0,986, \quad p = 0,077. \quad (7)$$

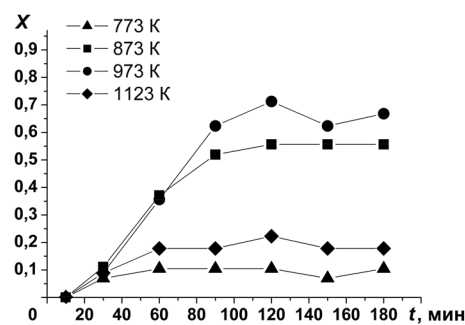


Рис. 2. Изменение степени превращения оксида кальция в зависимости от температуры и времени выдержки

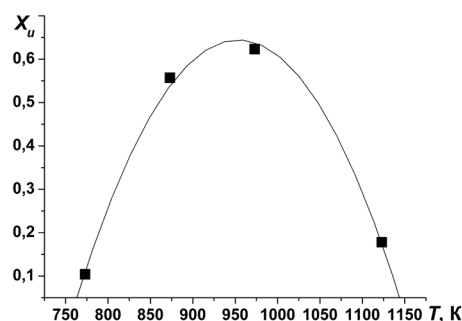


Рис. 3. Зависимость предельного значения степени превращения по реакции (1) от температуры

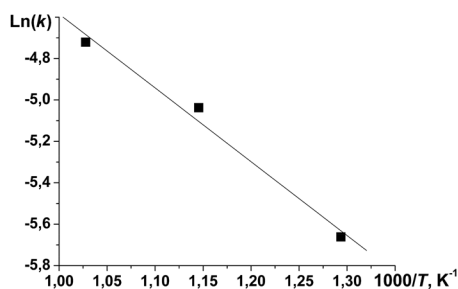


Рис. 4. Аррениусовская зависимость константы скорости реакции карбонизации оксида кальция от обратной температуры

ментальных исследований, выполненных в области 773–1123 К. Ву и Лан [13] определили значение энергии активации реакции (1) на стадии, контролируемой химическим взаимодействием, равное 30,2 кДж/моль. Данные авторы изучали процесс карбонизации СаО в области 773–873 К.

Вместе с тем в ряде работ установлены значения энергии активации химической стадии реакции (1), которые существенно отличаются от величины, полученной авторами настоящего исследования. По данным Ли [11], величина энергии активации реакции (1) равна 72 кДж/моль. Столь сильное расхождение в результатах требует привлечения дополнительных данных для определения действительного значения энергии активации. Такие данные существуют. Как известно из химической кинетики, для каждой обратимой реакции выполняется условие

$$E_d - E_r = \Delta H . \quad (8)$$

Здесь E_d , E_r – энергии активации прямой и обратной обратимой реакции; ΔH – энтальпия реакции при постоянном давлении.

В данном случае в качестве прямой обратимой реакции можно принять реакцию термического разложения СаСО₃:



а в качестве обратной обратимой реакции – реакцию взаимодействия СаО с СО₂, т. е. реакцию (1).

В [14] энергия активации разложения кальцита, т. е. прямой обратимой реакции (9), определена равной 203 кДж/моль. Подстановка этой величины и значения энергии активации взаимодействия СаО и СО₂, установленного в настоящем исследовании ($E \approx 29,6$ кДж/моль), дает значение энтальпии обратимой реакции разложения кальцита (173,4 кДж/моль).

Расчеты на основании термодинамических данных, приведенных в [15], дают для интервала 700–900 К усредненное значение теплового эффекта реакции (1), равное 173,3 кДж/моль. Эта величина практически полностью совпадает со значением теплового эффекта, рассчитанным выше на основании данных по энергии активации прямого и обратного процессов реакции (1). Необходимо отметить, что энергия активации реакции (1), определенная в настоящем исследовании (29,6 кДж/моль), и энергия активации термического разложения СаСО₃, приведенная в [14] (203 кДж/моль), установлены в независимых экспериментальных исследованиях.

Все вышесказанное позволяет сделать вывод о корректности значений энергии активации термического разложения СаСО₃. Отсюда же следует, что обсуждаемое выше расхождение в значениях энергии активации данного процесса обусловлено некорректностью определения этой величины автором [11].

Свободный член зависимости (6) определяет значение предэкспоненциального фактора A константы скорости, описывающей скорость термического разложения доломита в изученных условиях ($A = 0,36$ мин⁻¹).

С учетом приведенных выше величин можно выразить значения константы скорости в исследованном интервале температур:

$$k = 0,36 \cdot 10^{-1} \exp\left(-\frac{29600}{R_0 T}\right), \text{ мин}^{-1}, \quad (10)$$

$$k = 6 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{29600}{R_0 T}\right), \text{ с}^{-1}, \quad (11)$$

что позволяет адекватно описать кинетику реакции (1) в условиях, когда лимитирующей стадией процесса взаимодействия CaO и CO₂ является химическое взаимодействие указанных компонентов.

Согласно Ли [11], интегрирование кинетического уравнения (2) при $n = 1$ дает следующее выражение для определения величины X :

$$X = X_u \left[1 - \exp\left(-\frac{kt}{X_u}\right) \right]. \quad (12)$$

Для $n = 2$ автор [11] получил следующее интегральное выражение:

$$X = \frac{X_u t}{X_u / k + t}. \quad (13)$$

Значения величины X , рассчитанные при температуре 773 К по уравнению (12), представлены на рис. 5, а. Здесь же для сравнения даны экспериментальные значения величины X . Как следует из рис. 5, а, уравнение (12) дает адекватное описание экспериментальных величин, установленных для карбонизации CaO при 773 К. Об этом свидетельствует усредненное отклонение расчетных величин X от соответствующих экспериментальных величин, равное 5,1%. Последняя величина рассчитана на основании выражения

$$Y = 100 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_i - X_i^f|}{X_i}, \quad (14)$$

где X_i – эмпирическая степень превращения CaO; X_i^f – величина, рассчитанная по выражению (12).

На рис. 5, б представлены эмпирические значения величины X и значения, рассчитанные по уравнению (13). Сравнение данных рис. 5, а, б указывает, что кинетика взаимодействия CaO и CO₂ по реакции (1) более точно описывается выражением (12), полученным в [11] при интегрировании уравнения (2) с параметром n , равным 1.

Следует отметить, что и уравнение (12), и уравнение (13) не совсем точно описывают экспериментальные данные по кинетике карбонизации оксида кальция. При степенях превращения порядка 0,05–0,06 уравнения (12), (13) дают величины, превышающие экспериментальные значения, а при X свыше 0,05–0,06 – величины, более низкие по сравнению со значениями, приведенными в настоящей работе.

Аналогичные результаты получены для опытов, выполненных при 873, 973 и 1123 К, о чем свидетельствуют данные в табл. 4, где приведены усредненные для каждой температуры степени отклонения значений величины X , рассчитанной по выражениям (12) и (13), от опытных значений этой величины. Анализ данных табл.4 показывает, что для рассматриваемых температурных режимов уравнение (12) дает более точное описание эмпирических значений степени пре-

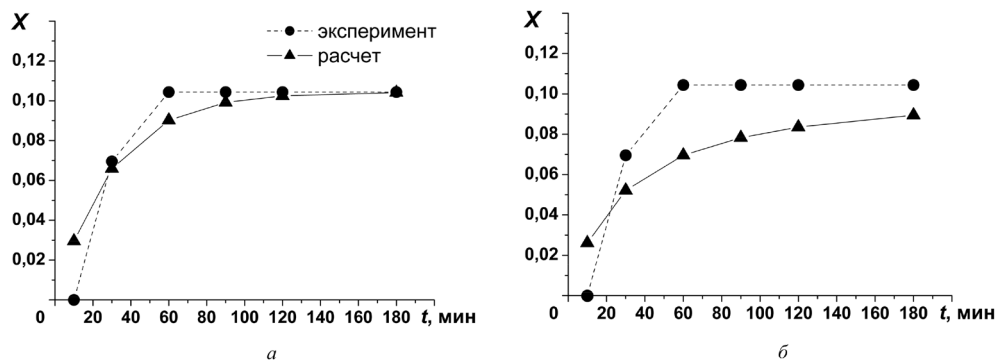


Рис. 5. Сравнение экспериментальных значений параметра X и величин, рассчитанных по уравнениям (12) (а), (13) (б)

Т а б л и ц а 4. Степени отклонения экспериментальных и расчетных значений превращения CaO в реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$

T, K	773	873	973	1123
Y_{12} (уравнение (12))	5,1	26,3	37,7	10,9
Y_{13} (уравнение (13))	23,5	37,3	40,9	27,4

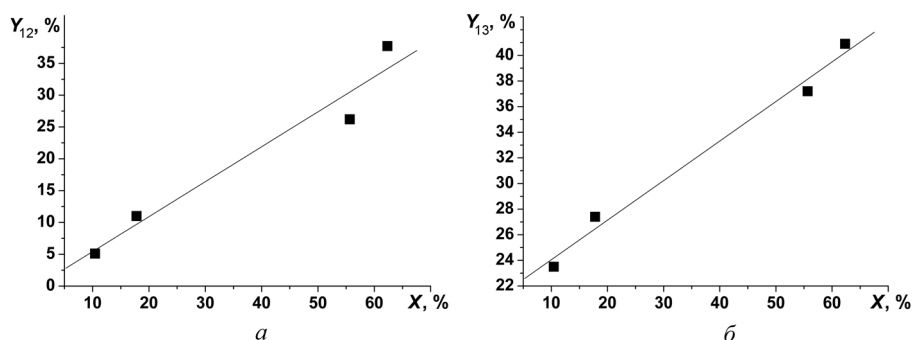


Рис. 6. Зависимость значений степени отклонения Y , рассчитанных по уравнениям (12) (а), (13) (б) от опытных величин X

вращения CaO по реакции (1), чем уравнение (13). Это означает, что параметр $n = 2$ не следует применять для описания диффузионного торможения реакции (1).

Как следует из данных табл. 4, при температуре выше 773 К ни уравнение (12), ни уравнение (13) не дают адекватного описания кинетики взаимодействия CaO и CO_2 . Применение этих уравнений занижает реальные значения степени превращения CaO в области диффузионного торможения. Отклонение расчетных значений степени превращения от экспериментальных возрастает с увеличением степени превращения. Это можно видеть из данных, представленных на рис. 6, а, б.

Аппроксимация методом наименьших квадратов данных (табл. 4, рис. 6, а, б) показала, что отклонения являются линейными функциями степени превращения:

$$Y_{13} = 54,904X - 0,072; R^2 = 0,950; p = 0,025, \quad (15)$$

$$Y_{14} = 30,879X + 20,961; R^2 = 0,986; p = 0,0069. \quad (16)$$

Как следует из (15) и (16), имеется статистически достоверная связь между величиной усредненного отклонения расчетных и опытных величин степени превращения CaO по реакции (1). Это указывает, что наблюдаемое отклонение обусловлено не погрешностями эксперимента, а погрешностями модели Ли [11], учитывающей диффузионные эффекты не полностью.

Очевидно, что адекватное описание кинетики реакции (1) не только на стадии химического контроля суммарного процесса, но и на стадии торможения требует продолжения экспериментальных и теоретических исследований реакции карбонизации CaO.

Заключение. В статических условиях при 773, 873, 973 и 1123 К выполнены экспериментальные исследования кинетики взаимодействия CO_2 и CaO. Данный процесс изучался на основе регистрации прироста массы образцов доломита с исходной массой порядка 0,5 г, помещенных в лабораторный реактор. На основании выполненных исследований определены значения константы скорости химического взаимодействия CaO и CO_2 и аррениусовские параметры этого процесса: $E = 29,6$ кДж/моль, $A = 0,36$ мин⁻¹ ($6 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹).

Список использованной литературы

1. Bridgwater, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass / A. V. Bridgwater // Chem. Eng. J. – 2003. – Vol. 91. – P. 87–102.
2. Stendardo, S. Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent / S. Stendardo, P. U. Foscolo // Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64, N 10. – P. 2343–2352.

3. Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidized bed gasifier operating with steam-oxygen mixtures / P. Pérez [et al.] // *Energy and Fuels*. – 1997. – Vol. 11, N 6. – P. 1194–1197.
4. Catalytic hot gas cleaning of gasification gas / P. Simell [et al.] // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 27, N 1-2. – P. 55–62.
5. Orio, A. Performance of difference dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air / A. Orio, J. Corella and I. Narvaez // *Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Banff, Canada, 20–24 May 1996*. – 1996. – P. 1144–1150.
6. Biomass gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomit / A. Olivares [et al.] // *Industrial & Eng. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 35. – P. 5220–5226.
7. Ковалевич, А. И. Лесные ресурсы как возобновляемый энергетический потенциал Беларуси / А. И. Ковалевич // *Матер. Междунар. семинара экспертов, Минск, Беларусь, 22–24 февраля 2011*. – Минск 2011. – С. 101–114.
8. Полезные ископаемые Беларуси: К 75-летию БелНИГРИ / Редкол.: П. З. Хомич [и др.]. – Мн.: Адукацыя і выхаванне, 2002. – С. 395–398.
9. Горная энциклопедия. Т. 1 / Под ред. Е. А. Козловского. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – С. 172.
10. Сорбент на основе природного доломита для извлечения радионуклидов кобальта / А. И. Ратько [и др.]. // *Радиохимия*. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 534–537.
11. Lee, D. K. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide / D. K. Lee // *Chem. Eng. J.* – 2004. – Vol. 100. – P. 71–77.
12. Rashidi, N. F. The kinetic model of calcination and carbonation of Andara Granosa / N. F. Rashidi, M. Mohamed, S. Yusup // *Int. J. Renewab. Energ. Research*. – 2012. – Vol. 2, N 3. – P. 497–503.
13. Wu, S. F. A kinetic model of Nano-CaO reactions with CO₂ in a sorption complex catalyst / S. F. Wu, P. Q. Lan // *AIChE Journal*. – 2012. – Vol. 58, N 5. – P. 1570–1577.
14. Экспериментальное исследование кинетики термического разложения белорусских доломитов / М. В. Малько [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз. тэхн. навук*. – 2015. – № 1. – С. 95–101.
15. Robie, R. A. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) Pressure and at Higher Temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway. – United States Government Printing Office, Washington, 1995. – P. 470.

Поступила в редакцию 09.07.2015