ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)

ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН

POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER

https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-2-145-158
УДК 661.685+544.42

CC BY 4.0

Оригинальная статья

С. В. Василевич[1,2*], Д. В. Дегтеров[1], С. Д. Юхневич[2]

[1]Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академическая, 15, корп. 2, 220072, Минск, Республика Беларусь
[2]Белорусская государственная академия авиации,
ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Аннотация. Обсуждаются результаты экспериментального исследования термического разложения гексафторсиликата натрия (Na_2SiF_6), выполненного в изотермических условиях при температурах 600, 700, 800 и 900 °С. Показано, что кинетику этого процесса можно описать с помощью уравнения Аврами–Ерофеева с переменным показателем ***n***, при этом область изменения этого показателя составляет от 0,541 до 1,545. Среднее значение показателя ***n***, рассчитанное по всем вариантам исследования, составило 0,761. Как известно, уравнение Аврами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества в конденсированном состоянии, определяемую процессом зародышеобразования. Это позволяет предположить, что в случае термического разложения гексафторсиликата натрия в интервале температур 600–900 °С данный процесс является лимитирующей стадией суммарного процесса. Обнаружено, что скорость разложения Na_2SiF_6 возрастает с увеличением температуры. Среднее значение энергии активации составило 63,23 кДж/моль, среднее значение предэкспоненциального фактора A – $1{,}807 \cdot 10^2$ мин$^{-1}$. Результаты могут быть использованы при разработке оборудования по получению поликристаллического кремния полупроводникового качества, который является основным сырьевым материалом для производства оборудования, используемого в микро- и силовой электронике и фотоэнергетике.

Ключевые слова: гексафторсиликат натрия, кинетика разложения, константа скорости, энергия активации, предэкспоненциальный фактор

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Василевич Сергей Владимирович* – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Белорусской государственной академии авиации; ведущий научный сотрудник Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: svasilevich@yandex.ru; *Дегтеров Дмитрий Валентинович* – заведующий сектором Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: ddegterov@mail.ru; *Юхневич Сергей Дмитриевич* – старший преподаватель Белорусской государственной академии авиации. E-mail: sergei.museum@mail.ru

Вклад авторов: *Василевич Сергей Владимирович* – создание концепции, проведение экспериментов, обобщение результатов исследования, работа с текстом рукописи; *Дегтеров Дмитрий Валентинович* – работа с литературными источниками; *Юхневич Сергей Дмитриевич* – проведение экспериментов.

Для цитирования: Василевич, С. В. Кинетика термического разложения гексафторсиликата натрия в изотермических условиях / С. В. Василевич, Д. В. Дегтеров, С. Д. Юхневич // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 2. – С. 145–158. https://doi.org/10.29235/1561-8358-2025-70-2-145-158

Поступила в редакцию: 15.01.2025
Доработанный вариант: 22.04.2025
Утверждена к публикации: 12.06.2025
Подписана в печать: 19.06.2025

© Василевич С. В., Дегтеров Д. В., Юхневич С. Д., 2025

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

Original article

Sergey V. Vasilevich[1,2*], Dmitry V. Degterov[1], Sergey D. Yukhnevich[2]

[1]Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus,
15, building 2, Academicheskaya St., 220072, Minsk, Republic of Belarus
[2]Belarusian State Aviation Academy, 77, Uborevich St., 220072, Minsk, Republic of Belarus

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF SODIUM HEXAFLUOROSILICATE UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

Abstract. The results of an experimental study of the thermal decomposition of sodium hexafluorosilicate Na_2SiF_6, performed under isothermal conditions at temperatures of 600, 700, 800 and 900 °C, are discussed. It is shown that the kinetics of this process can be described using the Avrami–Erofeev equation with a variable exponent ***n***. The range of this exponent is from 0.541 to 1.545. The average value of the exponent n, calculated for all study variants, was 0.761. As is known, the Avrami–Erofeev equation describes the kinetics of thermal decomposition of a substance in a condensed state, determined by the nucleation process. This suggests that in the case of thermal decomposition of sodium hexafluorosilicate in the temperature range of 600–900 °C, this process is the limiting stage of the overall process. It was found that the decomposition rate of the pyrolytic Na_2SiF_6 increases with increasing temperature. The average value of activation energy was 63.23 kJ/mol. The average value of pre-exponential factor A was 1.807 10^2 min^{-1}. The results can be used in the development of equipment for obtaining polycrystalline silicon of semiconductor quality, which is the main raw material for the production of equipment used in micro- and power electronics and photovoltaics.

Keywords: sodium hexafluorosilicate, decomposition kinetics, rate constant, activation energy, pre-exponential factor

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Sergey V. Vasilevich* – Cand. Sci. (Engineering), Leading Researcher at Belarusian State Aviation Academy; Leading Researcher at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: svasilevich@yandex.ru; *Dmitry V. Degterov* – Head of Sector at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: ddegterov@mail.ru; *Sergey D. Yukhnevich* – Senior Lecturer at Belarusian State Aviation Academy. E-mail: sergei.museum@mail.ru

Contribution of the authors: *Sergey V. Vasilevich* – concept creation, experiments, generalization of research results, work with the manuscript text; *Dmitry V. Degterov* – work with literary sources; *Sergey D. Yukhnevich* – experiments.

For citation: Vasilevich S. V., Degterov D. V., Yukhnevich S. D. Kinetics of thermal decomposition of sodium hexafluorosilicate under isothermal conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2025, vol. 70, no. 2, pp. 145–158 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-70-2-145-158

Received: 15.01.2025
Modified: 22.04.2025
Approved for publication: 12.06.2025
Signed to the press: 19.06.2025

Введение. Технологии получения гексафторсиликата натрия (Na_2SiF_6), который является ценным продуктом, освещаются в ряде исследований [1–3]. В настоящее время это соединение широко применяется при производстве кремния, используемого в различных отраслях народного хозяйства. На мировом рынке отмечается рост спроса на чистый кремний в связи с его использованием, например, в солнечной энергетике и электронике. Также гексафторсиликат натрия может выступать источником кремния для формирования покрытий Si_3N_4 с помощью гибридной системы прекурсоров – химического осаждения из паровой фазы [1, 4].

Для создания на базе высокообогащенного изотопа ^{28}Si физически обоснованного эталона массы необходим высокочистый кремний. Исходным продуктом в этом случае является тетрафторид кремния (SiF_4), получение которого происходит по реакции термического разложения гексафторсиликата натрия: $Na_2SiF_6 \rightarrow 2NaF + SiF_4$. Термическое разложение гексафторсиликата натрия начинается при температуре 300 °C. Процесс получения SiF_4 проводят при температуре 540–710 °C [5].

В [6] приведено описание способа получения кремния, который заключается в диссоциации Na_2SiF_6 на SiF_4 и NaF с последующим восстановлением SiF_4 натрием.

Конечные продукты термолиза гексафторсиликата натрия имеют широкое техническое применение. Так, SiF_4 используют в производстве кремнийсодержащих веществ, кремния и его изо-

топов для микроэлектроники, а также в некоторых других отраслях промышленности, например, для придания изделиям водоотталкивающих свойств, устойчивости к коррозии и истиранию, для улучшения гидрофобных свойств кристаллических молекулярных сит (в частности для синтеза мелкодисперсной кремниевой кислоты) и т. д. Синтезированный NaF применяется в производстве алюминия и фтористого водорода, твердых электролитов, стекол, эмалей, керамики, огнеупоров, термостойких смазок, кислотоупорного цемента, в качестве добавки к строительным смесям, для сварки, пайки и переплавки металлов, травления стекол, как инсектицид, консервант древесины, сорбент, а также в качестве реагента для фторирования зубной пасты и воды.

К настоящему времени выполнено большое количество работ по изучению кинетики химических реакций с участием гексафторсиликата натрия (например, [2, 8]), в том числе его термического разложения [7]. Исследования кинетики термического разложения Na_2SiF_6 проводятся в атмосфере азота [4, 9] и воздуха [10, 11], при этом в открытых публикациях практически отсутствует либо крайне ограничена информация о механизмах и макрокинетических параметрах (константа скорости, энергия активации, предэкспоненциальный фактор) реакции термического разложения гексафторсиликата натрия в изотермических условиях в атмосфере воздуха. Между тем данные условия являются наиболее простыми в реализации процесса получения тетрафторида кремния путем термического разложения гексафторсиликата натрия.

Цель настоящей работы – определение экспериментальным путем механизма и макрокинетических параметров реакции термического разложения гексафторсиликата натрия в атмосфере воздуха при температуре от 600 до 900 °С.

Методика исследования. Исследование термохимических процессов проводилось в изотермических условиях, что позволило сократить число показателей, которые подлежали определению. Указанные условия упрощают анализ получаемых экспериментальных данных, что в итоге приводит к более точному установлению кинетических параметров термохимического процесса.

В качестве объекта исследования был принят гексафторсиликат натрия (Na_2SiF_6), представляющий собой порошок с размером частиц 0,317 мм. Плотность Na_2SiF_6, равна 2,68 г/см³ (насыпная плотность 1,213 г/см^3).

Скорость термического разложения Na_2SiF_6 определялась следующим образом. Образец порошка массой около 1 г насыпался в лабораторную керамическую емкость (кювету) и помещался в печь SNOL 7,2/1300 (ОАО «Умега», Российская Федерация), в которой возможно поддерживать постоянную температуру среды в интервале 500–1300 °С с точностью ± 2 °С. Образцы Na_2SiF_6 выдерживались при заданной постоянной температуре в воздушной атмосфере. После выдержки в течение установленного периода времени кювета извлекалась из печи и взвешивалась на электронных весах Pioneer PA214C 210/0.1mg (OHAUS Corporation, США) с дискретностью 0,1 мг. Так как длительность замера массы незначительна (не более 5 с), а время непрерывной выдержки образца в печи составляло от 5 до 20 мин, тепловой инерцией кюветы и Na_2SiF_6 было решено пренебречь. Эта процедура повторялась при постоянной температуре до прекращения реакции разложения, о чем свидетельствует достижение постоянной остаточной массы образца.

Опыты выполнялись при температурных значениях 600, 700, 800 и 900 °С. Для каждой температуры проводилось две серии экспериментов.

Результаты исследования и их обсуждение. Термическое разложение Na_2SiF_6 в атмосфере воздуха можно записать в виде формальной реакции [1–5]

$$Na_2SiF_6 \rightarrow SiF_4 + 2NaF. \quad (1)$$

Результаты экспериментов приведены в табл. 1–4. Символы m_0 и m_t обозначают соответственно массу изучаемого образца до момента помещения в печь и в момент извлечения из нее; t – промежуток времени от начала эксперимента до изъятия из печи, а α_t – степень разложения образца в момент изъятия его из нагревательной печи.

Таблица 1. **Результаты исследования конверсии при температуре 600 °С для первой (m_0 = 0,984 г) и второй (m_0 = 1,167 г) серий экспериментов**

Table 1. **Results of the conversion study at 600 °C for the first (m_0 = 0.984 g) and second (m_0 = 1.167 g) series of experiments**

t, мин t, min	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t
	Первая серия экспериментов The first series of experiments			Вторая серия экспериментов The second series of experiments		
0	0,984	1	0	1,167	1	0
1	0,981	0,997	0,005	1,150	0,985	0,024
2	0,976	0,992	0,014	1,148	0,984	0,027
3	0,956	0,972	0,048	1,134	0,972	0,047
5,5	0,92	0,935	0,110	1,109	0,950	0,083
7	0,913	0,928	0,121	1,093	0,936	0,106
10	0,876	0,890	0,184	1,030	0,882	0,197
13	0,84	0,854	0,246	0,998	0,855	0,243
15	0,821	0,834	0,278	0,944	0,808	0,321
20	0,772	0,785	0,361	0,895	0,766	0,391
25	0,746	0,758	0,406	0,810	0,694	0,513
30	0,674	0,685	0,529	0,770	0,659	0,571
35	0,654	0,665	0,563	0,713	0,611	0,653
40	0,593	0,603	0,667	0,676	0,579	0,706
45	0,562	0,571	0,719	0,633	0,542	0,767
50	0,551	0,560	0,738	0,606	0,519	0,806
55	0,493	0,501	0,837	0,585	0,501	0,837
60	0,474	0,482	0,869	0,583	0,499	0,839
70	0,456	0,463	0,900	0,578	0,495	0,847
83	0,443	0,450	0,922	0,576	0,493	0,849
100	0,458	0,465	0,897	0,568	0,486	0,861

Таблица 2. **Результаты исследования конверсии при температуре 700 °С для первой (m_0 = 1,28 г) и второй (m_0 = 0,821 г) серий экспериментов**

Table 2. **Results of the conversion study at 700 °C for the first (m_0 = 1.28 g) and second (m_0 = 0.821 g) series of experiments**

t, мин t, min	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t
	Первая серия экспериментов The first series of experiments			Вторая серия экспериментов The second series of experiments		
0	1,28	1	0	0,821	1	0
1	1,238	0,967	0,055	0,786	0,957	0,071
2	1,235	0,965	0,059	0,782	0,952	0,079
3	1,229	0,960	0,067	0,76	0,925	0,124
5	1,148	0,897	0,173	0,653	0,795	0,343
7	1,077	0,841	0,266	0,588	0,716	0,476
10	0,929	0,726	0,460	0,446	0,543	0,766
13	0,778	0,608	0,658	0,384	0,467	0,893
15	0,728	0,569	0,723	0,38	0,462	0,901
20	0,585	0,457	0,911	0,385	0,468	0,891
25	0,567	0,443	0,935	0,382	0,465	0,897
30	0,571	0,446	0,929	0,381	0,464	0,899

Таблица 3. **Результаты исследования конверсии при температуре 800 °С для первой (m_0 = 1,052 г) и второй (m_0 = 1,076 г) серий экспериментов**

Table 3. **Results of the conversion study at 800 °C for the first (m_0 = 1.052 g) and second (m_0 = 1.076 g) series of experiments**

t, мин t, min	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t
	Первая серия экспериментов The first series of experiments			Вторая серия экспериментов The second series of experiments		
0	1,052	1	0	1,076	1	0
1	1,012	0,962	0,064	1,015	0,943	0,095
2	0,952	0,905	0,159	0,965	0,896	0,173
3	0,878	0,835	0,277	0,86	0,799	0,336
5	0,695	0,661	0,569	0,736	0,684	0,530
7	0,603	0,573	0,716	0,601	0,558	0,741
10	0,513	0,488	0,859	0,508	0,472	0,885
13	0,489	0,465	0,898	0,49	0,455	0,913
15	0,473	0,450	0,923	0,516	0,479	0,873
20	0,479	0,455	0,914	0,515	0,478	0,874
25	0,475	0,452	0,920	0,506	0,470	0,888
30	0,473	0,450	0,923	0,509	0,473	0,884

Таблица 4. **Результаты исследования конверсии при температуре 900 °С для первой (m_0 = 1,15 г) и второй (m_0 = 0,749 г) серий экспериментов**

Table 4. **Results of the conversion study at 900 °C for the first (m_0 = 1.15 g) and second (m_0 = 0.749 g) series of experiments**

t, мин t, min	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t	m_t, г m_t, g	m_t/m_0	α_t
	Первая серия экспериментов The first series of experiments			Вторая серия экспериментов The second series of experiments		
0	1,15	1	0	0,749	1	0
1	1,062	0,923	0,128	0,603	0,808	0,327
2	0,97	0,843	0,263	0,576	0,772	0,387
3	0,858	0,746	0,426	0,439	0,588	0,694
5	0,572	0,497	0,843	0,347	0,465	0,901
7	0,532	0,463	0,902	0,341	0,457	0,912
10	0,541	0,470	0,888	0,338	0,453	0,921
13	0,53	0,461	0,904	0,332	0,445	0,934
15	0,533	0,463	0,900	0,348	0,466	0,898
20	0,524	0,456	0,913	0,338	0,453	0,921

Значения степеней α_t термического разложения гексафторсиликата натрия, установленные в опытах, которые проводились при различной температуре, рассчитаны по формуле

$$\alpha_t = \frac{\left(m_0 - m_t\right)}{\left(m_0 - m_0 \cdot \left(\frac{m_t}{m_0}\right)_{\min}\right)}. \quad (2)$$

В выражении (2) величина $(m_t/m_0)_{\min}$ является минимальным теоретическим значением отношения m_t/m_0. С учетом выражения (1) это значение можно оценить как отношение молекулярной массы 2NaF к молекулярной массе Na_2SiF_6 и равным 0,4039.

На рис. 1 показано сравнение степеней разложения Na_2SiF_6, установленных при температурных значениях 600, 700, 800 и 900 °С. Как следует из приведенных на рисунке данных, разложение гексафторсиликата натрия в изученном интервале температур является достаточно медленным

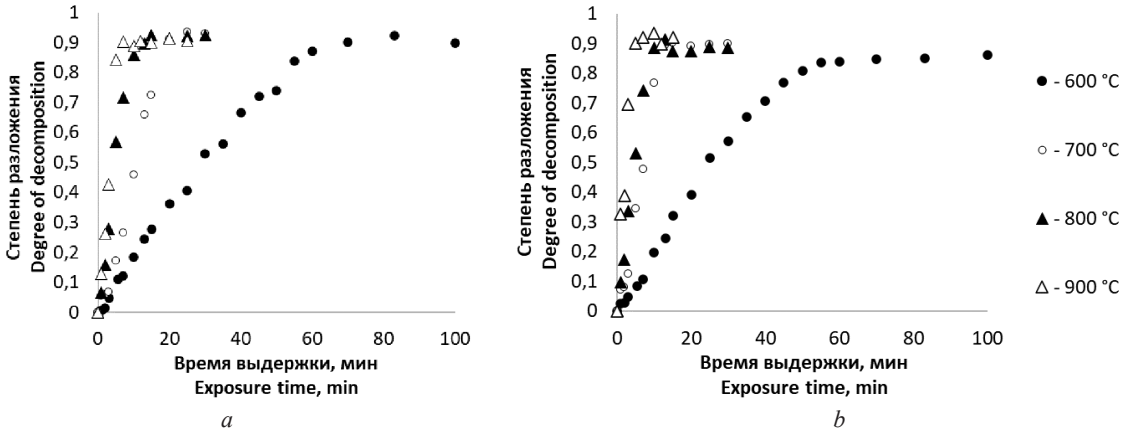


Рис. 1. Сравнение степеней термического разложения гексафторсиликата натрия при температурных значениях 600 °C (●), 700 °C (○), 800 °C (▲) и 900 °C (Δ) в изотермических условиях в атмосфере воздуха для первой (*a*) и второй (*b*) серий экспериментов

Fig. 1. Comparison of the degrees of thermal decomposition of sodium hexafluorosilicate at temperatures of 600 °C (●), 700 °C (○), 800 °C (▲) и 900 °C (Δ) under isothermal conditions in an air atmosphere for the first (*a*) and second (*b*) series of experiments

процессом. Например, время достижения степени разложения 0,8 при температуре 600 °C составило ~ 55 мин (~ 1 ч). Видно, что после достижения максимальных значений степени разложения наблюдается незначительное снижение, которое не превысило 0,8 % и может быть вызвано неточностью измерений массы.

Скорость разложения Na_2SiF_6 возрастает с увеличением температуры. Так, по данным рис. 1, степень разложения Na_2SiF_6, равная примерно 0,8 при температуре 900 °C, достигается за время < 5 мин.

В ходе проведения исследования определялись значения средних размеров частиц Na_2SiF_6. Для этого использовался программно-аппаратный металлургический комплекс AUTOSCAN (Италия), предназначенный для морфологического анализа изображений материалов. Комплекс оборудован оптической системой на базе микроскопа XD30M. Для каждого случая бралась случайная выборка частиц, равная 100, и рассчитывался средний размер частиц как среднее арифметическое. В табл. 5 приведены значения средних размеров частиц до термической конверсии и после прогрева в течение 1 ч при температуре 600, 700, 800 и 900 °C.

Таблица 5. **Значения средних размеров (мм) частиц до термической конверсии и после прогрева в течение 1 ч**

Table 5. **Average particle size values (mm) before thermal conversion and after heating for 1 h**

Исходный материал Starting material	После прогрева при температуре After warming up at a temperature			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
0,317	0,320	0,323	0,318	0,321

На основании данных табл. 5 можно сделать вывод, что средний размер частиц гексафторсиликата натрия в ходе его термической конверсии в течение 1 ч практически не меняется. Это дает возможность утверждать, что изменение массы исследуемых образцов связано исключительно с протеканием химической реакции (1).

Кинетика разложения гексафторсиликата натрия. Как известно, основное уравнение кинетики термического разложения вещества в конденсированном состоянии имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha), \tag{3}$$

где α – степень разложения вещества; $k(T)$ – константа скорости реакции, мин$^{-1}$; $f(\alpha)$ – функция, определяемая механизмом реакции.

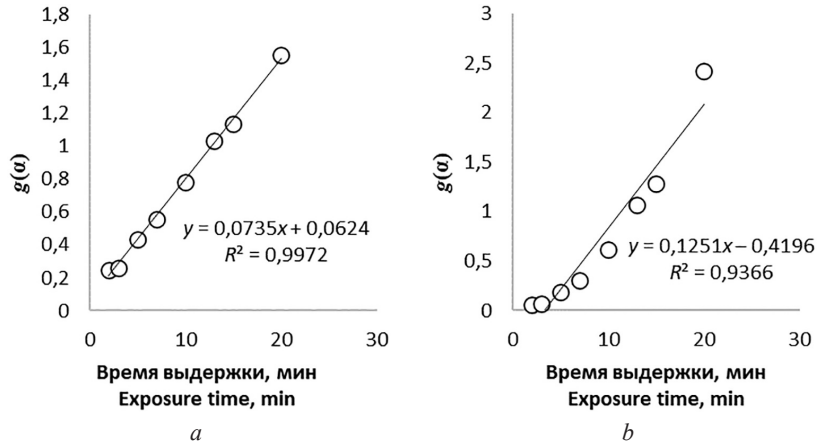


Рис. 2. Зависимости $g(\alpha)$ для модели Аврами–Ерофеева A_2 (*a*) и для модели реакции первого порядка F_1 (*b*) по результатам исследования разложения гексафторсиликата натрия при температуре 700 °С от времени (первая серия экспериментов)

Fig. 2. Dependences $g(\alpha)$ for the Avrami–Erofeev model A_2 (*a*) and for the first-order reaction model F_1 (*b*) based on the results of a study of the decomposition of sodium hexafluorosilicate at a temperature of 700 °C over time (first series of experiments)

Интегрирование уравнения (3) при постоянной температуре дает уравнение скорости реакции

$$g(\alpha) = kt, \tag{4}$$

где $g(\alpha)$ – интегральная функция кинетического уравнения.

Для определения механизма (модели) реакции термохимического разложения рассчитывались значения интегральной кинетической функции моделей $g(\alpha)$ [12–19] для каждого момента времени реакции. Вычислялось значение коэффициента детерминации Пирсона (R^2) для линейной аппроксимации зависимостей интегральных функций $g(\alpha)$ от времени. Так как известно, что $g(\alpha) = kt$ (при этом константа скорости (k) для изотермического процесса не зависит от времени (t)), то условием корректности выбранной модели является $R^2 \rightarrow 1$.

Примеры функциональной зависимости $g(\alpha)$ от времени показаны на рис. 2: представлены значения этой величины, рассчитанной для модели Аврами–Ерофеева (*a*) и для модели реакции первого порядка (*b*) по результатам исследования разложения гексафторсиликата натрия при температуре 700 °С (первая серия опытов).

Анализ экспериментальных данных, установленных в настоящей работе, показал, что кинетика термического разложения гексафторсиликата натрия в условиях выполненных исследований определяется уравнением Аврами–Ерофеева

$$[-\ln(1 - \alpha_t)]^{\boldsymbol{n}} = kt, \tag{5}$$

где $\boldsymbol{n}$ – некоторый показатель, k – константа скорости формальной реакции разложения вещества, мин$^{-1}$.

В табл. 6 представлены значения показателя $\boldsymbol{n}$, определенные для всех изученных вариантов экспериментального исследования с помощью итеративной методики.

Таблица 6. **Значения показателя *n* уравнения Аврами–Ерофеева для процесса термического разложения гексафторсиликата натрия**

Table 6. **Values of the index *n* of the Avrami–Yerofeyev equation for the process of thermal decomposition of sodium hexafluorosilicate**

Тип исследования Type of research	Температура, °С Temperature, °С			
	600	700	800	900
Первая серия экспериментов The first series of experiments	0,785	0,553	0,752	1,291
Вторая серия экспериментов The second series of experiments	0,828	0,541	0,692	1,545

Данная методика состояла в следующем. Уравнение (5) можно разрешить относительно константы скорости реакции:

$$k = (1/t) \cdot [-\ln(1 - \alpha_t)]^{\boldsymbol{n}}. \quad (6)$$

Подстановка значений степени разложения α_t, соответствующих времени выдержки t, в выражение (6) и некоторого начального значения показателя $\boldsymbol{n}$ позволяет получить набор значений константы скорости разложения Na_2SiF_6. Этот набор констант скорости необходимо аппроксимировать линейным уравнением

$$k = A + B \cdot t. \quad (7)$$

В случае ошибочного значения заданного показателя $\boldsymbol{n}$ линейная аппроксимация приводит к расчетным значениям константы скорости, изменяющимся с течением времени. Данное обстоятельство указывает на то, что заданное значение показателя $\boldsymbol{n}$ не соответствует кинетике процесса. Следовательно, требуется другое значение этого показателя. Такие расчеты повторяются до тех пор, пока не будет подобран показатель $\boldsymbol{n}$, приводящий к значениям константы скорости, линейная аппроксимация которых позволяет получить расчетные значения константы скорости, не зависящие от времени протекания реакции.

Пример корректного выбора показателя $\boldsymbol{n}$ на основе описанной итеративной процедуры, представлен на рис. 3. Точки на рисунке показывают экспериментальные значения константы скорости разложения Na_2SiF_6, рассчитанные по выражению (6) с использованием показателя $\boldsymbol{n}$, равного 0,553 для первой серии экспериментов и 0,541 – для второй серии экспериментов, а прямые линии, практически параллельные оси абсцисс, дают усредненное значение константы скорости, которое определяется линейной аппроксимацией экспериментальных величин:

$$y = 0{,}0755 - 6 \cdot 10^{-5}x,\ R^2 = 0{,}0047 \text{ (первая серия экспериментов)}; \quad (8)$$
$$y = 0{,}078 - 4 \cdot 10^{-5}x,\ R^2 = 0{,}0134 \text{ (вторая серия экспериментов)}.$$

Здесь R^2 – коэффициент детерминации Пирсона.

Как следует из результатов линейной аппроксимации, использование показателей $\boldsymbol{n}$, равных 0,553 для первой серии экспериментов и 0,541 для второй серии экспериментов, привело к значению коэффициента корреляции, близкому к нулю. Такой же результат установлен для коэффициента B линейного уравнения (8). На основании этого можно сделать вывод о том, что рассчитанная константа скорости не зависит от времени.

Данные табл. 6 показывают, что в случае термического разложения гексафторсиликата натрия каждый исследованный образец имеет свой индивидуальный показатель $\boldsymbol{n}$. Это означает, что в случае разложения Na_2SiF_6 не существует такого универсального показателя $\boldsymbol{n}$, который

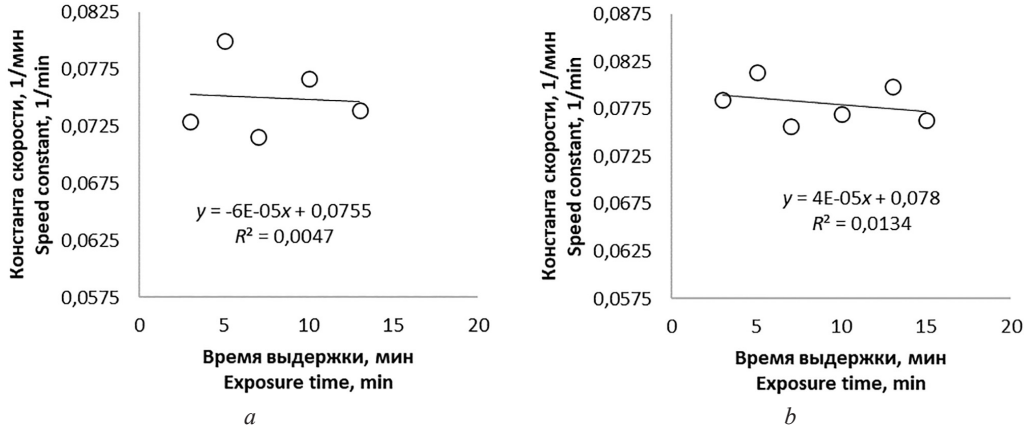


Рис. 3. Зависимость константы скорости разложения гексафторсиликата натрия, определенной для модели Аврами–Ерофеева, от времени выдержки при температуре 700 °С для первой (*a*) и второй (*b*) серий экспериментов

Fig. 3. Dependence of the rate constant of decomposition of the sodium hexafluorosilicate rate constant determined for the Avrami–Erofeev model on the holding time at a temperature of 700 °C for the first (*a*) and second (*b*) series of experiments

позволил бы получить корректные значения константы скорости данного процесса для других образцов и других значений температуры. Особенно ясно это видно при сравнении показателей ***n*** для случаев первой и второй серий экспериментов при 900 °С. Несмотря на то что массы образцов и температуры нагрева были практически одинаковы, обеспечить абсолютно идентичные условия конверсии не представляется возможным в связи с влиянием большого количества незначительных факторов (неравномерность распределения частиц, малые различия формы керамических емкостей, особенности тепло- и массопереноса и др.). Эти отличия и влияют на значение показателя ***n***, и чем выше температуры, тем значительнее данное влияние, что подтверждается данными табл. 6.

Описанная выше процедура расчета показателя ***n*** позволяет также определить усредненное по всем экспериментальным точкам значение константы скорости. Оно представляет собой первое слагаемое в правой части линейной аппроксимации. Например, в случае разложения Na_2SiF_6 при температуре 700 °С усредненное значение константы скорости, как следует из результатов линейной аппроксимации, составило 0,078 мин$^{-1}$.

Более точное значение константы скорости можно рассчитать по формуле

$$\overline{k} = \frac{\sum_{i=1}^{N} k_i}{N}, \tag{9}$$

где k_i – значение константы скорости в момент времени t_i, вычисленное по выражению (6); N – количество экспериментальных точек.

В табл. 7 приведены усредненные значения константы скорости термического разложения гексафторсиликата натрия, рассчитанные с использованием формулы (9) и данных табл. 6 на основании экспериментальных значений константы скорости, определенных по формуле (6).

Таблица 7. **Усредненные значения константы скорости термического разложения гексафторсиликата натрия, мин$^{-1}$**

Table 7. **Average values of the rate constant of thermal decomposition of sodium hexafluorosilicate, min^{-1}**

Тип исследования Type of research	Температура, °С Temperature, °С			
	600	700	800	900
Первая серия экспериментов The first series of experiments	0,029	0,075	0,166	0,257
Вторая серия экспериментов The second series of experiments	0,027	0,079	0,156	0,256

На рис. 4, 5 для сравнения представлены экспериментальные и расчетные значения степени разложения гексафторсиликата натрия (рис. 4 – первая серия экспериментов, рис. 5 – вторая серия экспериментов). Расчетные значения степени разложения Na_2SiF_6 были определены по выражению

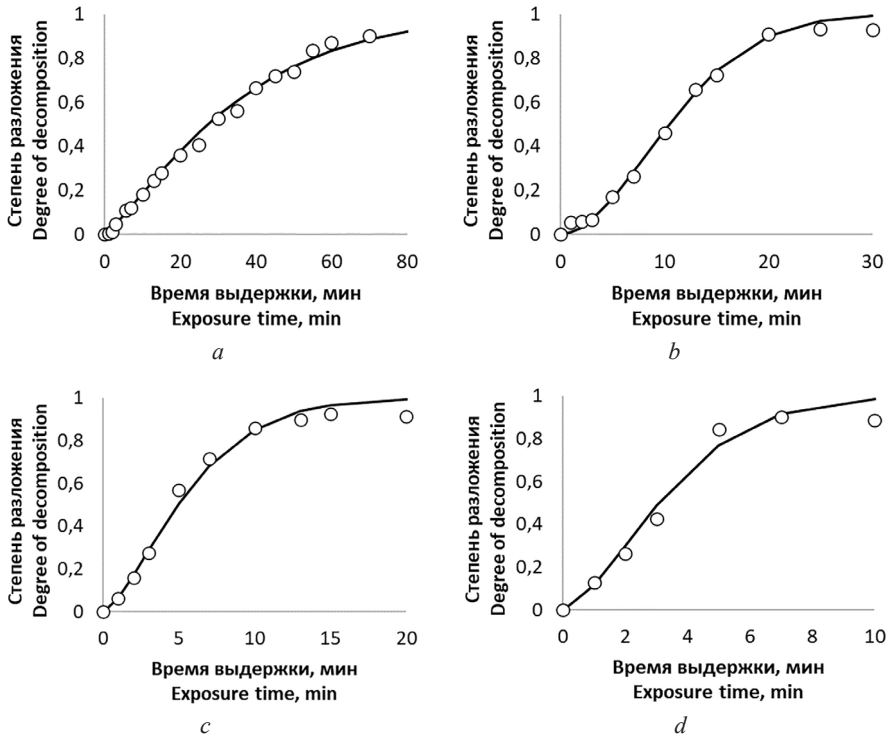
$$\alpha_t = 1 - \exp(-(k \cdot t)^{1/n}), \tag{10}$$

полученному путем преобразования уравнения (5).

При расчете данных, представленных на рис. 4, были использованы значения показателя ***n*** (см. табл. 6) и усредненное значение константы скорости (см. табл. 7). Усредненное расхождение в экспериментальных и расчетных значениях степени разложения Na_2SiF_6 составило порядка 3,5 % для интервала значений степени разложения Na_2SiF_6 0,15–0,86.

Обсуждаемое сравнение экспериментальных и расчетных степеней разложения гексафторсиликата натрия указывает на то, что кинетика термического разложения Na_2SiF_6 в изученной области температур определяется уравнением Аврами–Ерофеева.

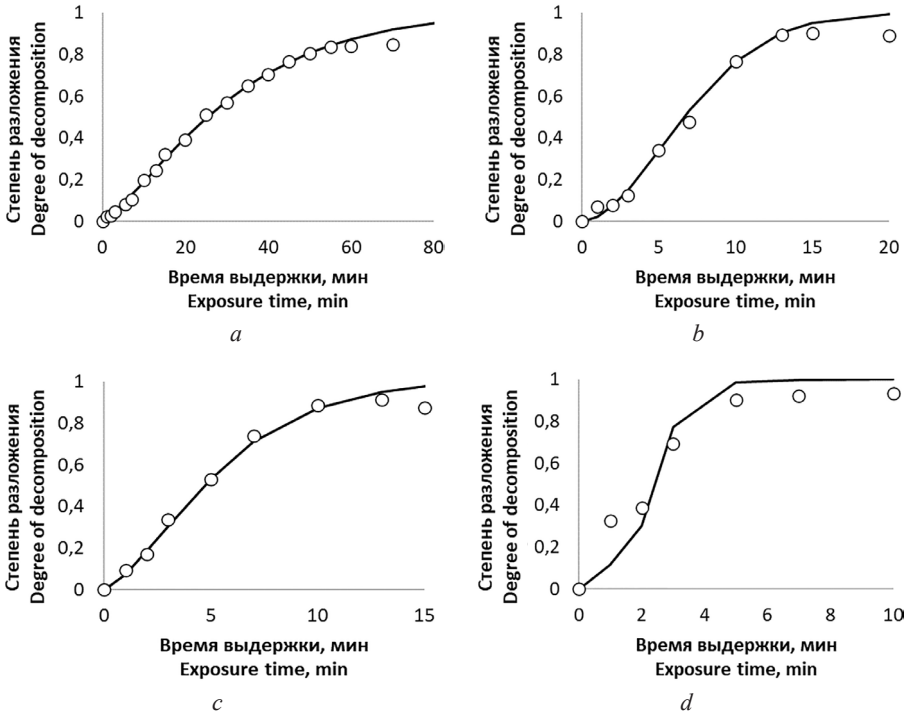
Как известно из [20, 21], уравнение Аврами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества, лимитирующая стадия которого – зародышеобразование. И это позволяет заключить, что лимитирующей стадией разложения гексафторсиликата натрия в условиях, изученных в настоящей работе, является зародышеобразование.



○ – эксперимент / experiment; — – расчет / calculation

Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения Na_2SiF_6 при температуре 600 °С (*a*), 700 °С (*b*), 800 °С (*c*) и 900 °С (*d*) в изотермических условиях в атмосфере воздуха для первой серии экспериментов

Fig. 4. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of Na_2SiF_6 at a temperature of 600 °C (*a*), 700 °C (*b*), 800 °C (*c*) and 900 °C (*d*) under isothermal conditions in an air atmosphere for the series of experiments



○ – эксперимент / experiment; — – расчет / calculation

Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения Na_2SiF_6 при температуре 600 °С (*a*), 700 °С (*b*), 800 °С (*c*) и 900 °С (*d*) в изотермических условиях в атмосфере воздуха для второй серии экспериментов

Fig. 5. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of Na_2SiF_6 at a temperature of 600 °C (*a*), 700 °C (*b*), 800 °C (*c*) and 900 °C (*d*) under isothermal conditions in an air atmosphere for the second series of experiments

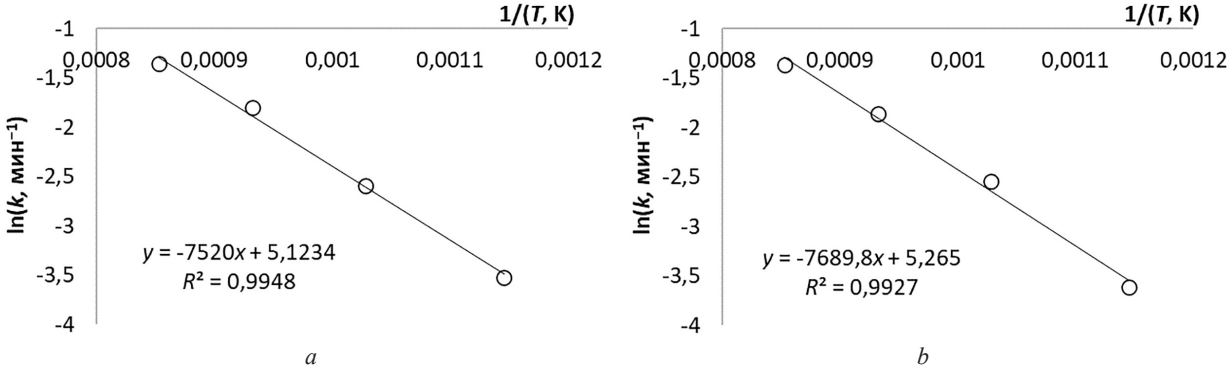


Рис. 6. Аррениусовская зависимость логарифма констант скорости термического разложения Na_2SiF_6 для первой (*a*) и второй (*b*) серий экспериментов от обратной величины температуры

Fig. 6. Arrhenius dependence of the logarithm of the rate constants of thermal decomposition of Na_2SiF_6 for the first (*a*) and second (*b*) series of experiments on the reciprocal of temperature

На рис. 6 представлена Аррениусовская зависимость логарифма констант скорости термического разложения Na_2SiF_6 от обратной величины температуры для случаев первой (*a*) и второй (*b*) серии экспериментов. Хотя условия обеих серий экспериментов идентичны, было решено обработку данных экспериментов и расчеты для каждой серии проводить отдельно, так как на результаты могут повлиять даже незначительные факторы (распределение частиц вещества, неравномерность нагрева керамической емкости, структура и форма емкости и др.).

Аппроксимация данных, представленных на рис. 6, приводит к следующему выражению:

для первой серии экспериментов

$$y = -(7520/T) + 5{,}1234,\ \text{мин}^{-1},\ R^2 = 0{,}9948;$$

для второй серии экспериментов

$$y = -(7689{,}8/T) + 5{,}265,\ \text{мин}^{-1},\ R^2 = 0{,}9927.$$

Умножение первого члена правой части линейной аппроксимации на значение универсальной газовой постоянной (8,314 Дж/(моль · К)) дает значение энергии активации реакции термического разложения Na_2SiF_6 E = 62,52 кДж/моль (для первой серии экспериментов) и 63,93 кДж/моль (для второй серии экспериментов). Второй член аппроксимации определяет значение предэкспоненциального фактора A (путем возведения числа e в степень, равную численному значению данного члена аппроксимации). Для первой серии экспериментов $A = 1{,}679 \cdot 10^2$ мин$^{-1}$; для случая второй серии экспериментов $A = 1{,}934 \cdot 10^2$ мин$^{-1}$.

В соответствии с этими величинами Аррениусовское выражение для константы скорости разложения гексафторсиликата натрия запишется в виде:

для первой серии экспериментов: $k = 1{,}679 \cdot 10^2 \cdot \exp(-62520/RT)$;

для второй серии экспериментов: $k = 1{,}934 \cdot 10^2 \cdot \exp(-63930/RT)$.

Из приведенных уравнений видно, что значения энергии активации термического разложения гексафторсиликата натрия для случаев первой и второй серий экспериментов отличаются менее чем на 2,5 %, что говорит о хорошей повторяемости экспериментов. Среднее значение предэкспоненциального фактора A составило $1{,}807 \cdot 10^2$ мин$^{-1}$, среднее значение энергии активации – 63,23 кДж/моль, что хорошо согласуется с тем, что энтальпия реакции разложения Na_2SiF_6 равна 87,6 кДж/моль [22]. При этом в [4] описаны результаты исследований кинетики термического разложения Na_2SiF_6 в атмосфере азота и приведены механизм и энергия активации, значительно отличающиеся от приведенных выше (степенной закон, 116,4 ± 1,5 кДж/моль). Это можно объяснить влиянием условий эксперимента и состава атмосферы, в которой происходит реакция, на механизм реакции и значения ее макрокинетических параметров, а также тем, что приведенные в большинстве публикаций исследования проводились при неизотермических условиях, что может приводить к ошибочным значениям энергии активации. Ранее было выявлено [23], что определяемые значения энергии активации могут зависеть от скорости нагрева исследуемого образца и, следовательно, наиболее точные значения определяются только при изотермических условиях.

Заключение. В результате экспериментального исследования термического разложения гексафторсиликата натрия, выполненного в изотермических условиях при температурных значениях 600, 700, 800 и 900 °С, установлено, что кинетику этого процесса можно описать с помощью уравнения Аврами–Ерофеева с переменным показателем ***n***. Анализ установленных данных показал, что область изменения этого показателя включает величины от 0,541 до 1,545. Среднее значение показателя ***n***, рассчитанное по всем вариантам исследования, составило 0,761. Уравнение Аврами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества в конденсируемом состоянии, определяемую процессом зародышеобразования, что дает возможность предположить, следующее: в случае термического разложения гексафторсиликата натрия в интервале температур 600–900 °С данный процесс является лимитирующей стадией суммарного процесса.

Обнаружено, что скорость разложения Na_2SiF_6 возрастает с увеличением температуры. Среднее значение энергии активации составило 63,23 кДж/моль, среднее значение предэкспоненциального фактора A – $1{,}807 \cdot 10^2$ мин$^{-1}$.

Результаты могут быть использованы при разработке оборудования по получению поликристаллического кремния полупроводникового качества, который является основным сырьевым материалом для производства оборудования, используемого в микро- и силовой электронике и фотоэнергетике.

Список использованных источников

1. Leal-Cruz, A. L. Thermodynamics and Kinetics of Na_2SiF_6 Decomposition in the Synthesis of Si_3N_4 via the Hybrid Precursor System (HYSYCVD) / A. L. Leal-Cruz, M. I. Pech-Canul // Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. – 2007. – Vol. 9, № 5. – P. 153–160. https://doi.org/10.2240/azojomo0269

2. Kashiwaya, Y. Kinetics of formation and dissociation of Na_2SiF_6 / Y. Kashiwaya, A. W. Cramb // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2002. – Vol. 33. – P. 129–136. https://doi.org/10.1007/s11663-002-0093-3

3. Precipitation of sodium silicofluoride (Na_2SiF_6) and cryolite (Na_3AlF_6) from HF/HCl leach liquors of aluminosilicates / M. Kumar, M. N. Babu, T. R. Mankhand, B. D. Pandey // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 104, Iss. 2. – P. 304–307. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.05.014

4. Mechanism and Parameters Controlling the Decomposition Kinetics of Na_2SiF_6 Powder to SiF_4 / N. Soltani, M. I. Pech-Canul, L. A. Ganzalez, A. Bahrami // International Journal of Chemical Kinetics. – 2016. – Vol. 48, Iss. 7. – P. 379–395. https://doi.org/10.1002/kin.20999

5. Крылов, В. А. Исследование источника появления углеводородов в SiF_4 при его получении пиролизом Na_2SiF_6 / В. А. Крылов, Т. Г. Сорочкина // IX Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»: сб. материалов. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011. – URL: http://conf.sfu-kras.ru/conf/asfe12/report?memb_id=4248.

6. Получение кремния из отходов фосфатного производства (Na_2SiF_6) / Е. А. Орлова, С. А. Загребаев, М. А. Орлов [и др.] // Краткие сообщения по физике – ФИАН. – 2010. – Т. 37, № 10. – С. 41–45.

7. Получение побочных продуктов из отходов азотнокислотной технологии переработки апатитового концентрата / М. М. Садыкова, М. В. Цыганкова, Г. В. Зимина, Ф. М. Спиридонов // Цветные металлы. – 2017. – № 7. – С. 62–67. https://doi.org/10.17580/tsm.2017.07.10

8. Leal-Cruz, A. L. A different consideration for Na_2SiF_6 formation/dissociation and its relation with silicon fluoride vaporization in the steelmaking process / A. L. Leal-Cruz, M. I. Pech-Canul, T. Certucha // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2008. – Vol. 29, Iss. 4. – P. 318–329. https://doi.org/10.1080/08827500802043409

9. Leal-Cruz, A. L. Synthesis of Si_3N_4 from Na_2SiF_6 as a Solid Precursor: Microstructural Evolution / A. L. Leal-Cruz, M. I. Pech-Canul // Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 560. – P. 109–114. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.109

10. Термодинамический анализ некоторых химических процессов с участием тетрафторидов кремния и кварцевого стекла / О. Г. Поляченок, Л. Д. Поляченок, В. Н. Степаненко [и др.] // Веснік Магілёўскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя А. А. Куляшова. – 2000. – № 4 (7). – С. 59–66.

11. Васюков, А. В. Оборудование и технологический процесс получения моносилана из продуктов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния: автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.27.06 / Васюков Александр Всеволодович; Белорус. гос. ун-т. информатики и радиоэлектроники. – Минск 2006. – 22 с.

12. Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // Analitical Chemistry. – 1957. – Vol. 29, Iss. 11. – P. 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045

13. Akahira, T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper No 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology / T. Akahira, T. Sunose // Science Technology. – 1971. – Vol. 16. – P. 22–31.

14. Friedman, H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. Friedman // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – 1964. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 183–195. https://doi.org/10.1002/polc.5070060121

15. Flynn, J. H. A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data / J. H. Flynn, L. A. Wall // Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Letters. – 1966. – Vol. 4, Iss. 5. – P. 323–328. https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504

16 Ozava, T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozava // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 186–189. http://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881

17. Coats, A. W. Kinetics parameters from thermogravimetric data / A. W. Coats, J. P. Redfern // Nature. – 1964. – Vol. 201. – P. 68–69. https://doi.org/10.1038/201068a0

18. Criado, J. V. Kinetic ansalysis of DTA data from master curves / J. V. Criado // Thermochimica Acta. – 1978. – Vol. 24, № 1. – P. 186–189. https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x

19. Малько, М. В. Кинетика пиролиза древесной биомассы в изотермических условиях / М. В. Малько, С. В. Василевич // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2019. – № 3. – С. 321–331. https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-3-321-331

20. Vyazovkin, S. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data / S. Vyazovkin, C. A. Wight // Thermochimica Acta. – 1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68. https://doi.org/10.1016/S0040-6031%2899%2900253-1

21. Yunging, H. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics : Doctor of Philosophy (PhD) / H. Yunging. – Kentucky: University of Kentucky, 2014. – URL: https://uknowledge.uky.edu/me_etds/35/ (date of access: 20.07.2024).

22. Термические константы веществ / отв. ред. В. П. Глушко. – М. : АН СССР, ВИНИТИ, 1970. – Вып. 4. – 510 с.

23. Макрокинетические характеристики термического разложения доломита : монография / С. В. Василевич, М. В. Малько, К. В. Добрего [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2022. – 92 с.

References

1. Leal-Cruz A. L., Pech-Canul M. I. Thermodynamics and Kinetics of Na_2SiF_6 Decomposition in the Synthesis of Si_3N_4 via the Hybrid Precursor System (HYSYCVD). *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*, 2007, vol. 9, no. 5, pp. 153–160. https://doi.org/10.2240/azojomo0269

2. Kashiwaya Y., Cramb A. W. Kinetics of formation and dissociation of Na_2SiF_6. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2002, vol. 33, pp. 129–136. https://doi.org/10.1007/s11663-002-0093-3

3. Kumar M., Babu M. N., Mankhand T. R., Pandey B. D. Precipitation of sodium silicofluoride (Na_2SiF_6) and cryolite (Na_3AlF_6) from HF/HCl leach liquors of alumino-silicates. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 104, iss. 2, pp. 304–307. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.05.014

4. Soltani N., Pech-Canul M. I., Ganzalez L. A., Bahrami A. Mechanism and Parameters Controlling the Decomposition Kinetics of Na_2SiF_6 Powder to SiF_4. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2016, vol. 48, iss. 7, pp. 379–395. https://doi.org/10.1002/kin.20999

5. Krylov V. A., Sorochkina T. G. Investigation of the source of the appearance of hydrocarbons in SiF_4 during its production by pyrolysis of Na_2SiF_6. *IX Nauchnaya konferentsiya "Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka": sbornik materialov* [IX Scientific Conference "Analytics of Siberia and the Far East": Collection of Materials]. Krasnoyarsk, Siberian Federal University, 2011. Available at: http://conf.sfu-kras.ru/conf/asfe12/report?memb_id=4248. (in Russian)

6. Orlova E. A., Zagrebaev S. A., Orlov M. A., Kozlov F. A., Alekseev V. V., Drobyshev A. V., Zhmurin V. G. [et al.]. Silicon production from phosphate industry waste (Na_2SiF_6). *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2010, vol. 37, pp. 321–323. https://doi.org/10.3103/S1068335610100052

7. Sadykova M. M., Tsygankova M. V., Zimina G. V., Spiridonov F. M. By-products obtaining from nitric acid technology wastes of apatite concentrate processing. *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals], 2017, no. 7, pp. 62–67 (in Russian). https://doi.org/10.17580/tsm.2017.07.10

8. Leal-Cruz A. L., Pech-Canul M. I., Certucha T. A different consideration for Na_2SiF_6 formation/dissociation and its relation with silicon fluoride vaporization in the steelmaking process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2008, vol. 29, iss. 4, pp. 318–329. https://doi.org/10.1080/08827500802043409

9. Leal-Cruz A. L., Pech-Canul M. I. Synthesis of Si_3N_4 from Na_2SiF_6 as a Solid Precursor: Microstructural Evolution. *Materials Science Forum*, 2007, vol. 560, pp. 109–114. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.109

10. Polyachenok O. G., Polyachenok L. D., Stepanenko V. N., Dudchik G .P., Varankova N. V. Thermodynamic analysis of some chemical processes involving silicon tetrafluoride and quartz glass. *Vesnik Magileŭskaga dzyarzhaŭnaga ŭniversiteta imya A. A. Kulyashova* [Bulletin of Mogilev State University named after A. A. Kuleshov], 2000, no. 4, pp. 59–66 (in Russian).

11. Vasyukov A. V. *Equipment and Technological Process for Obtaining Monosilane from Apatite Processing Products for the Production of Polycrystalline Silicon* [dissertation abstract]. Minsk, 2006. 22 p. (in Russian).

12. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analitical Chemistry*, 1957, vol. 29, iss. 11, pp. 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045

13. Akahira T., Sunose T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes. Paper No. 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology. *Science Technology*, 1971, vol. 16, pp. 22–31.

14. Friedman H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1964, vol. 6, iss. 1, pp. 183–195. https://doi.org/10.1002/polc.5070060121

15. Flynn J. H., Wall L. A. A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Letters*, 1966, vol. 4, iss. 5, pp. 323–328. https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504

16. Ozava T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, vol. 38, no. 11, pp. 186–189. http://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881

17. Coats A. W., Redfern J. P. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69. https://doi.org/10.1038/201068a0

18. Criado J. V. Kinetic ansalysis of DTA data from master curves. *Thermochimica Acta*, 1978, vol. 24, no. 1, pp. 186–189. https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x

19. Malko M. V., Vasilevich S. V. Kinetics of pyrolysis of wood biomass under isothermal conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 3, pp. 321–331 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-3-321-331

20. Vyazovkin S., Wight C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68. https://doi.org/10.1016/S0040-6031%2899%2900253-1

21. Yunging H. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics [dissertation]. Kentucky, University of Kentucky, 2014. Available at: https://uknowledge.uky.edu/me_etds/35/ (accessed 20 July 2024).

22. Glushko V. P. (adv. red.) *Thermal Constants of Substances.* Moscow, All-Russian Institute of Scientific and Technical Information, 1970, Iss. 4. 510 p. (in Russian).

23. Vasilevich S. V., Mal'ko M. V., Dobrego K. V., Koznacheev I. A., Degtyarev D. V Macrokinetic Characteristics of Thermal Decomposition of Dolomite. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2022. 92 p. (in Russian).