

В. Ю. ЗАХАРОВ, И. А. ЩУЧКИН, Ю. А. РУНДЫГИН

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРЕВА
НА КИНЕТИКУ ВЫХОДА ОТДЕЛЬНЫХ ГАЗОВ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

В работах [1—3] нами описаны результаты экспериментального исследования кинетики термического разложения сланца. Окончательные результаты этого цикла исследований, проведенного при низких скоростях нагрева ($\sim 10 \dots 20$ К/мин), подведены в [4], где термолиз охарактеризован для скоростей нагрева близких к 10^3 К/с. Публикуемая статья представляет собой попытку рассмотреть влияние скорости нагрева более подробно и в общем виде.

Влияние скорости нагрева — один из наиболее интересных и важных вопросов в теории и практике термического разложения твердых тел. Хорошо известно, что при увеличении скорости нагрева температурный интервал протекания реакций термического разложения твердых тел расширяется и одновременно сдвигается в зону более высоких температур. Этот факт был зарегистрирован многими исследователями (см., напр., обзор в [5]). Авторы [6], рассматривая кинетику твердофазных реакций, в процессе которых образуются газообразные продукты, и описывая ее уравнением первого порядка, получили, что кривая зависимости начальной температуры реакций от скорости нагрева всегда должна иметь затухающий характер. В работе [7] получены аналогичные зависимости температур начала и максимума скорости реакций от скорости нагрева для эндотермических процессов разложения твердых тел. Там же отмечается, что это кривые типа логарифмических.

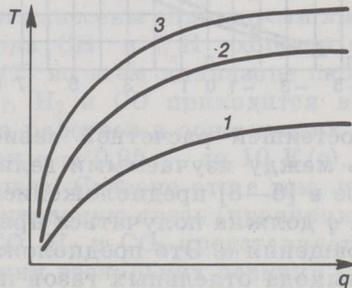


Рис. 1
Зависимость характерных температур реакции T от скорости нагрева q на различных стадиях реакции: 1 — начало реакции T_n , 2 — максимум скорости T_m , 3 — конец реакции T_k

В работе [8] нами экспериментально исследовано влияние скорости нагрева на термическое разложение карбонатных минералов (кальцит, магнезит, сидерит, доломит), присутствующих в минеральной части горючих сланцев (далее — сланец). Оказалось, что зависимости характерных температур рассмотренных реакций (то есть температур начала T_n , максимума скорости T_m и конца реакции T_k) от скорости нагрева имеют затухающий характер (рис. 1). Там же было высказано предположение, что это кривые типа логарифмических, то есть $T \sim \ln q$. В работе [9], где вопрос о влиянии скорости нагрева рассмот-

рен в общем виде, теоретически показано, что если некоторое фиксированное значение доли прореагировавшего вещества (или доли выделившегося газа) α достигается при различных скоростях нагрева q_i и, соответственно, при различных температурах T_i , то эти величины связаны соотношением

$$T_i \sim q_i^{1/l}, \quad (1)$$

где параметр $l > 2$. Это соотношение объясняет затухающий характер кривых $T_n = T_n(q)$, $T_m = T_m(q)$, $T_k = T_k(q)$. Более того, из [1] следует, что затухающий характер кривых свойствен не только характерным температурам реакции, но и любой температуре $T_i = T_i(q)$, связанной с произвольным фиксированным значением α .

Подобные зависимости, безусловно, справедливы и для термического разложения сланца. Так, для суммарного выхода летучих автрами [10] получена экспериментальная зависимость (аналогичная приведенной на рис. 1) между скоростью нагрева и «критической температурой», то есть температурой, когда «выход летучих при данной скорости нагрева предельно велик». Опыты проводились в диапазоне скоростей нагрева 14...120 К/мин. В работе [3] определены кинетические константы выхода отдельных газов при термоллизе сланца, в [4] описано изменение температурных диапазонов протекания отдельных реакций термоллиза. Но нам представляется целесообразным построить на основе полученных кинетических констант простые инженерные зависимости, которые позволят без решения дифференциальных уравнений и сложных расчетов определять температурный диапазон протекания реакций выхода отдельных газов при термоллизе сланца в зависимости от скорости нагрева.

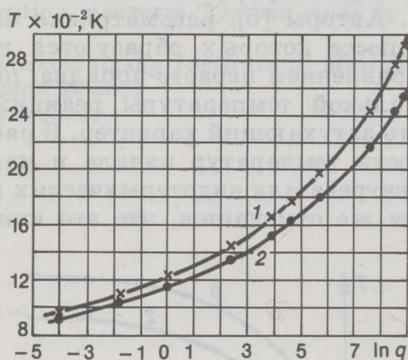


Рис. 2
Зависимость характерных температур реакции T от логарифма скорости нагрева q при выходе CO ($\alpha = 0,95$ (1) и $\alpha = 0,05$ (2))

Простейшей расчетной зависимостью была бы линейная зависимость между изучаемыми величинами. Так, если справедливо высказанное в [6—8] предположение о том, что $T \sim \ln q$, то в координатах $T - \ln q$ должна получаться прямая линия при фиксированной степени превращения α . Это предположение проверено нами расчетным путем для выхода отдельных газов при термоллизе сланца в диапазоне скоростей нагрева $1/60 \dots 10^4$ К/с. Пример для выхода CO представлен на рис. 2. Видно, что аппроксимация расчетных данных линейной зависимости не дает. Аналогичный результат получен и для других газов. Далее, нами проверено теоретическое предположение, что $T \sim q^{1/l}$, то есть в координатах $\ln T - \ln q$ должна получаться прямая линия. Оказалось, что это предположение оправдывается для всех газов (с большей или меньшей точностью — рис. 3).

Перейдем от пропорциональности к равенству

$$\ln T = A \ln q + B, \quad (2)$$

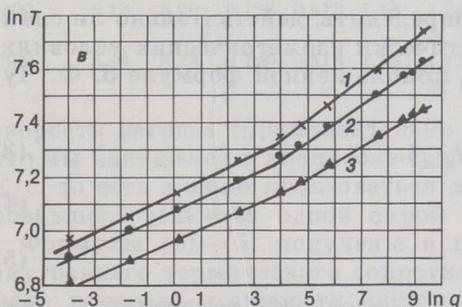
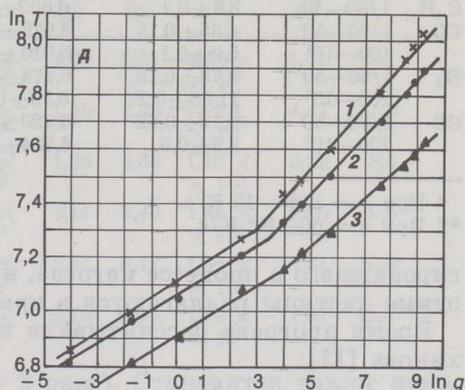
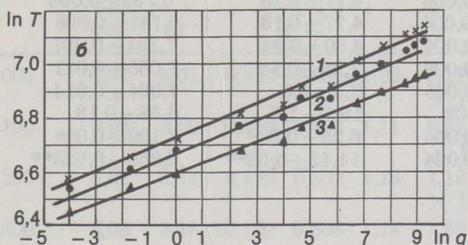
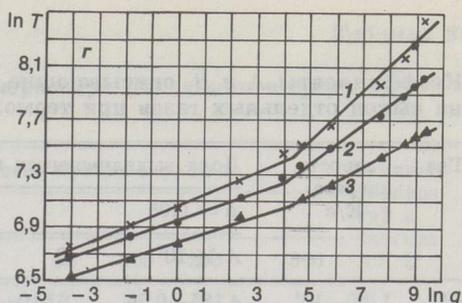
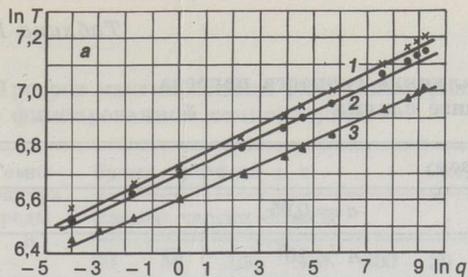


Рис. 3

Зависимость характерных температур реакции T от скорости нагрева q при выходе различных газов: а — CH_4 , б — C_nH_m , в — CO_2 , г — H_2 , д — CO ($\alpha = 0,95$ (1), $\alpha = 0,5$ (2) и $\alpha = 0,05$ (3))

где A и B — постоянные, свои для каждого газа и каждого значения α . Параметры A и B рассчитаны для всех газов методом наименьших квадратов для $\alpha = 0,05$ и $\alpha = 0,95$, то есть позволяют рассчитывать температурный интервал выделения каждого из газов при термолизе сланца при изменении скорости нагрева от $1/60$ до 10^4 К/с. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и нанесены сплошными линиями на рис. 3. Видно, что процессы выхода CH_4 и C_nH_m хорошо описываются предложенной зависимостью (2) во всем диапазоне скоростей нагрева, а для описания выхода CO_2 , H_2 и CO приходится вводить две прямых, одна из которых хорошо работает в зоне низких скоростей нагрева (до 50 К/с, а для CO при $\alpha = 0,95$ — до 10 К/с), а вторая — в зоне высоких скоростей нагрева. Связано это с тем, что, во-первых, теория [9] дает лишь приблизительную связь (пропорциональность) $T \sim q^{1/2}$, а, во-вторых, выход CO , H_2 и CO_2 представляет собой сложный суммарный процесс наложения нескольких реакций [2]. Тем не менее зависимость (2) и рассчитанные коэффициенты (табл. 1) позволяют оценить влияние скорости нагрева на кинетику термолиза сланца.

Для того, чтобы установить, какой диапазон скоростей нагрева наиболее важен и интересен для практических целей переработки и сжигания сланца, выполним следующие расчеты. Определим скорости нагрева и времена прогрета, имеющие место при попадании сланцевых частиц различных размеров в среду с постоянной температурой, например в химический реактор, газогенератор, топочную камеру и т. д. Эти данные позволят нам затем оценить долю вещества, прореа-

Коэффициенты A и B , описывающие влияние скорости нагрева на выход отдельных газов при термоллизе сланца

Газ	Скорость нагрева q , К/с	Доля выделившегося газа			
		$\alpha = 0,05$		$\alpha = 0,95$	
		$A \times 10^2$	B	$A \times 10^2$	B
CH_4	1/60—10 ⁴	4,185±0,08	6,610±0,005	4,77±0,13	6,738±0,008
C_nH_m	1/60—10 ⁴	3,8±0,1	6,602±0,006	4,27±0,13	6,731±0,008
CO_2	1/60—50	4,35±0,15	6,972±0,004	4,80±0,24	7,151±0,007
	100—10 ⁴	5,9±0,1	6,910±0,008	7,28±0,14	7,055±0,011
H_2	1/60—50	6,73±0,18	6,774±0,005	8,5±0,5	7,064±0,014
	100—10 ⁴	11,06±0,27	6,59±0,02	19,1±1,7	6,58±0,13
CO	1/60—50	6,13±0,22	6,920±0,006	6,25±0,23*	7,109±0,05*
	100—10 ⁴	8,9±0,3	6,784±0,024	11,42±0,32**	6,953±0,023**

* При $q = 1/60-10$ К/с.

** При $q = 50-10^4$ К/с.

гировавшего в процессе нагрева, и определить, действительно ли сланцевые частицы разлагаются в практически изометрических условиях.

Время прогрева рассчитывали по приближенной формуле З. Ф. Чуханова [11]:

$$\tau = -0,384 C_{\text{ч}} q_{\text{ч}} \delta^2 / \text{Nu} \lambda_{\text{г}} \lg(1 - Q/Q_{\text{max}}); \quad (3)$$

$$Q = \pi \delta^3 / 6 q_{\text{ч}} C_{\text{ч}} (T_{\text{ч}} - T_{\text{ч},0}); \quad (4)$$

$$Q_{\text{max}} = \pi \delta^3 / 6 q_{\text{ч}} C_{\text{ч}} (T_{\text{г}} - T_{\text{ч},0}). \quad (5)$$

Здесь τ — время прогрева; $q_{\text{ч}}$, $C_{\text{ч}}$, $T_{\text{ч}}$, δ — плотность, теплоемкость, температура и характерный размер частицы соответственно; $T_{\text{ч},0}$, $T_{\text{ч}}$ — начальная и текущая температура частицы соответственно; $T_{\text{г}}$, $\lambda_{\text{г}}$ — температура и теплоемкость газа соответственно; Nu — критерий Нуссельта; Q/Q_{max} — отношение тепла, воспринятого частицей, к максимально возможному его количеству.

Расчеты проводили при следующих допущениях.

1. Частица попадает в зону высоких температур уже подогретой, то есть $T_{\text{ч},0} = 600$ К.
2. Частицу считаем прогретой до температуры окружающей среды, когда разность между температурами среды и частицы не превышает 10 К, то есть $T_{\text{г}} - T_{\text{ч}} \leq 10$ К.
3. Частица считается сферической, $\text{Nu} = 2$.
4. Характерный размер и плотность частицы в ходе прогрева считаем постоянными, принимаем $q_{\text{ч}} = 1700$ кг/м³ [12].
5. Теплоемкость сланцевых частиц рассчитываем по формуле [12]:

$$C_{\text{ч}} = C_{\text{ч},0} + A_1 (T_{\text{ч}} - 273),$$

где $C_{\text{ч},0} = 1,047$ кДж/(кг·К); $A_1 = 1,25 \times 10^{-3}$ кДж/(кг·К²).

6. После определения времени прогрева средняя скорость прогрева оценивалась как

$$q = (T_{\text{ч}} - T_{\text{ч},0})/\tau.$$

Результаты расчетов времен и скоростей прогрева сланцевых частиц представлены в табл. 2. Видно, что при увеличении размеров частиц скорость прогрева уменьшается на порядки (в 10²...10³ раз), тогда как увеличение температуры среды лишь незначительно повышает

Прогрев частиц сланца различных размеров при попадании в среду с фиксированной температурой

Температура среды T , К	Время прогрева τ , с					Скорость прогрева q , К/с					Градиент температур в частице ΔT , К
	Размер частиц δ , мкм										
	20	50	100	200	300	20	50	100	200	300	
	$\tau \times 10^{-3}$	$\tau \times 10^{-2}$	τ	τ	τ	q	$q \times 10^4$	$q \times 10^3$	q	$q \times 10^2$	
1000	4,81	3,01	0,120	0,481	1,08	$8,11 \times 10^4$	1,30	3,25	$8,11 \times 10^2$	3,61	5,7
1100	4,94	3,09	0,123	0,494	1,11	$9,92 \times 10^4$	1,59	3,98	$9,92 \times 10^2$	4,41	7,0
1200	5,02	3,14	0,126	0,502	1,13	$1,18 \times 10^5$	1,88	4,68	$1,18 \times 10^3$	5,22	8,3
1300	5,08	3,18	0,127	0,508	1,14	$1,36 \times 10^5$	2,17	5,43	$1,36 \times 10^3$	6,05	9,6
1400	5,13	3,20	0,128	0,513	1,15	$1,54 \times 10^5$	2,47	6,17	$1,54 \times 10^3$	6,87	10,9
1500	5,16	3,23	0,129	0,516	1,16	$1,72 \times 10^5$	2,76	6,90	$1,72 \times 10^3$	7,67	12,2

скорость нагрева (приблизительно в 2 раза). Становится также ясно, что мы находимся в диапазоне скоростей нагрева $\sim 4 \times 10^2 \dots 2 \times 10^5$ К/с, то есть можно пользоваться для каждого газа и доли прореагировавшего вещества одной парой констант A и B (табл. 1).

Формулы (3)—(5) получены в предположении бесконечно малого внутреннего термического сопротивления частиц, следовательно, времена прогрева и скорости нагрева получены в таком же приближении, что, вообще говоря, для рассмотренных размеров очень близко к истине. Тем не менее оценим градиент температур, возникающий в частицах. Оговоримся сразу, что это лишь прикидка, так как в ней использовано значение скорости нагрева, полученное исходя из указанного выше предположения. Используем простое выражение, полученное в [13] из решения уравнения теплопроводности для тел из нереагирующего материала:

$$q = 4\beta\Delta T a / \delta^2, \quad (6)$$

где: a — температуропроводность; ΔT — градиент температур; β — коэффициент (для шара $\beta = 6$).

Для расчета температуропроводности использована экспериментальная зависимость, приведенная в [10, с. 131—132]. Из результатов расчета градиента температур (табл. 2) видно, что градиенты невелики. Напомним, однако, что корректное использование кинетических уравнений возможно только тогда, когда градиент температур не превышает 3 К [5]. Отсюда следует, что при практическом использовании предложенных зависимостей возможны некоторые отклонения от расчетных. Рассчитаем теперь, какая доля вещества реагирует (какая доля газов выделяется) в неизотермических условиях при скоростях нагрева, полученных выше, еще до того, как температура частицы сравняется с температурой окружающей среды. Эти расчеты проводили по уравнению

$$\alpha = 1 - \left\{ 1 - (1 - n)k_0/q[RT/E - 2(RT/E)^2] \right\}^{1/(1-n)}, \quad (7)$$

которое получают интегрированием формально-кинетического уравнения при постоянной скорости нагрева и разложения в ряд оставше-

Выход отдельных газов за время прогрева ($\Delta T \leq 10$ К) при термическом разложении сланца в зависимости от размера частиц и температуры

Размер частиц δ , мкм	Доля выделившихся газов				
	C_nH_m	CH_4	CO	H_2	CO_2
Температура среды $T = 1000$ К					
20	$1,56 \times 10^{-3}$	$6,90 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-6}$	0
50	$9,7 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,33 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
100	$3,85 \times 10^{-2}$	$1,68 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-6}$
200	0,149	$6,32 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$5,21 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-6}$
300	0,314	0,129	$1,28 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-5}$
$T = 1100$ К					
20	$1,00 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
50	$6,16 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-5}$	$9,40 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-6}$
100	0,232	$8,25 \times 10^{-2}$	$5,98 \times 10^{-5}$	$3,73 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-5}$
200	0,722	0,250	$2,40 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-5}$
300	0,996	0,406	$5,39 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-4}$
$T = 1200$ К					
20	$4,71 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-6}$	$4,33 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-6}$
50	0,273	$8,47 \times 10^{-2}$	$5,02 \times 10^{-5}$	$2,27 \times 10^{-4}$	$2,32 \times 10^{-5}$
100	0,803	0,256	$2,01 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-4}$	$9,20 \times 10^{-5}$
200	1	0,529	$8,01 \times 10^{-4}$	$3,61 \times 10^{-3}$	$3,65 \times 10^{-4}$
300	1	0,677	$1,80 \times 10^{-3}$	$8,11 \times 10^{-3}$	$8,21 \times 10^{-4}$
$T = 1300$ К					
20	0,171	$4,75 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-5}$	$8,93 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^{-5}$
50	0,777	0,225	$1,41 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$
100	1	0,492	$5,61 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-3}$	$4,12 \times 10^{-4}$
200	1	0,736	$2,24 \times 10^{-3}$	$7,65 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$
300	1	0,830	$5,03 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-3}$
$T = 1400$ К					
20	0,476	0,121	$5,46 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-5}$
50	1	0,419	$3,40 \times 10^{-4}$	$9,21 \times 10^{-4}$	$3,77 \times 10^{-4}$
100	1	0,684	$1,36 \times 10^{-3}$	$3,68 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-3}$
200	1	0,851	$5,45 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-2}$	$6,03 \times 10^{-3}$
300	1	0,906	$1,22 \times 10^{-2}$	$3,27 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-2}$
$T = 1500$ К					
20	0,907	0,242	$1,19 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-4}$
50	1	0,600	$7,37 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-3}$
100	1	0,804	$2,95 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-3}$	$4,66 \times 10^{-3}$
200	1	0,911	$1,18 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-2}$
300	1	0,944	$2,64 \times 10^{-2}$	$5,70 \times 10^{-2}$	$4,13 \times 10^{-2}$

гося «температурного» интеграла [4]. Здесь n — порядок реакции; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная. Для этих расчетов использованы кинетические константы выхода отдельных газов, полученные нами в [3, 4]. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Видно, что при расчете CO, H_2 и CO_2 влиянием скорости нагрева можно пренебречь, так как выход этих газов до того момента, когда температура частицы практически сравняется с температурой окружающей среды, даже для крупных частиц не превышает 2...6%. Иная ситуация с выходом C_nH_m и CH_4 . Заметная часть этих газов, а порой и все они выделяются в неизотермических условиях при высо-

ких скоростях нагрева. Не учитывать этого нельзя, и для оценки этих процессов, как нам кажется, очень полезными могут оказаться предложенные нами зависимости (1) и (2) с константами, приведенными в табл. 1.

В заключение отметим следующее. В работах Г. П. Алаева (обзор в [14]) экспериментально показано, что кинетические константы, полученные при низких скоростях нагрева, применимы для описания термоллиза углей и при высоких скоростях нагрева — $\sim 10^4 \dots 10^6$ К/с, то есть в угле и при этих условиях не протекает принципиально иных реакций. Это означает, что полученные нами в [2—4] кинетические константы и рассчитанные на их основе параметры (табл. 1) должны быть постоянными при всех скоростях нагрева. Если при высоких скоростях нагрева обнаружатся некоторые отклонения, то это будет свидетельствовать о том, что появились какие-то новые факторы, которых не было при низких скоростях нагрева, — например термошок, хотя он и не должен сильно искажать картину, поскольку все расчеты проведены для кинетической области, а при растрескивании частиц из-за термошока облегчается диффузия и реакция может лишь еще больше «погрузиться» в кинетическую область.

Таким образом, предложенные простые зависимости характерных температур реакций от скорости нагрева позволяют легко рассчитать, как будут сдвигаться и перекрываться температурные диапазоны выхода отдельных газов при термическом разложении сланца в зависимости от скорости нагрева, и выбрать оптимальную для решения данной задачи скорость нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров В. Ю., Померанцев В. В., Рундыгин Ю. А., Щучкин И. А. Исследование кинетических закономерностей термического разложения сланца // Изв. вузов СССР. Энергетика. 1980. № 5. С. 56—59.
2. Zakharov V. Ju., Shchuchkin J. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1. Experimental results // Therm. Anal. 1986. V. 31, N 3. P. 581—587.
3. Zakharov V. Ju., Shchuchkin J. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 2. Kinetic parameters // Ibid. N 4. P. 805—812.
4. Захаров В. Ю., Рундыгин Ю. А., Щучкин И. А. Кинетика термического разложения сланца // Горючие сланцы. 1987. Т. 5, № 1. С. 74—80.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. — М., 1978.
6. Панкратов Б. М., Полежаев Ю. В., Рудько А. К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. — М., 1976.
7. Афанасьев Ю. В., Егунов В. П., Иванов А. М. Влияние скорости нагрева на температуры характерных точек термических кривых превращений различных типов // 6-е Всесоюз. совещ. по термическому анализу: Тез. докл. М., 1976. С. 11—12.
8. Захаров В. Ю., Рундыгин Ю. А., Прикк А. В. О влиянии скорости нагрева на температурные интервалы разложения минеральных составляющих топлива // Тр. ТПИ. 1980. № 483. С. 43—51.
9. Захаров В. Ю. Формально-математическое обоснование зависимости температур реакций термического разложения твердых тел от скорости нагрева // ЖФХ. 1981. Т. 55, № 10. С. 2699—2700.
10. Термическая переработка сланца-кукерсита. — Таллинн, 1966. С. 77.
11. Чуханов З. Ф. Разделение процессов прогрева и полукоксования топливных частиц // Докл. АН СССР. 1950. Т. 72, № 4. С. 687—690.
12. Основы практической теории горения. — Л., 1986. С. 165.
13. Лыков А. В. Теория теплопроводности. — М., 1967.
14. Алаев Г. П. Комплексный термический анализ твердого топлива. — Л., 1984.

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
1.07.88

EFFECT OF HEATING RATE ON THE KINETICS OF EVOLUTION OF GASES BY OIL-SHALE THERMAL DECOMPOSITION

Relationships have been proposed, enabling calculation of the temperature region of evolution of gases (CH_4 , C_nH_m , CO_2 , CO) depending on heating rate. The heating rate region $1/60 \dots 10^4 \text{ k} \cdot \text{s}^{-1}$ has been considered. The yield of gases depending on heating rate has been calculated for shale particles of different size.

M. I. Kalinin Leningrad Polytechnical Institute

I. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. *Experimental results*. *Thermal Anal.* 1988. V. 31. N 3. P. 581-587.

2. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 2. Kinetic parameters. *V. 1988. N 3. P. 588-592.*

3. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

4. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

5. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

6. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

7. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

8. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

9. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

10. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

11. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

12. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

13. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

14. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.

15. Zakharov B. N., Shchuchkin I. A., Rundygin Yu. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1988. N 3. P. 588-592.