

УДК 532.529

DOI: 10.15587/2312-8372.2018.141302

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ГІДРАТІВ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

Абдуллах Н., Кутний Б. А.

Об'єктом досліджень є вплив різноманітних факторів на процес синтезу гідрату пропану у лабораторних умовах. Відомо, що синтезований газовий гідрат може містити значну кількість льоду, яка знижує його газовміст. На якість гідрату впливають: тиск газу, температура води, час проведення досліду та концентрація поверхнево-активних речовин.

Для дослідження комплексного впливу цих факторів на якість отриманого гідрату була розроблена експериментальна установка. Після синтезу газового гідрату його газовміст визначався за допомогою спеціально розробленого стенду. В ході досліджень використовувалися різноманітні вимірвальні прилади: манометри, термометри, мірний посуд, електронні ваги та ін., які дозволили отримати достовірну інформацію про теплофізичні характеристики процесу синтезу та дисоціації газового гідрату.

В результаті виконання багатофакторного експерименту отримано масив даних для аналізу методами математичної статистики. Визначено коефіцієнти кореляції і встановлено, що домінуючими факторами є тиск газу і концентрація поверхнево-активних речовин. Температура води повинна бути в межах робочого діапазону 1–5 °С. Час утворення гідрату у барботажному режимі у межах 0,5–5 год теж не здійснює істотного впливу на якість отриманого гідрату. Для усіх факторів побудовано регресійні залежності та графіки. Встановлено, що для стандартних регресійних залежностей (лінійна, експоненційна, логарифмічна та поліноміальна) коефіцієнти множинної кореляції знаходяться в межах 0,19–0,46. Це означає, що стандартні регресійні залежності не дозволяють урахувати усі особливості отриманих результатів. Тому підбір оптимальної залежності виконано методом варіації коефіцієнтів та типів функціональних залежностей і отримано апроксимаційну формулу для визначення прогнозованого газовмісту гідрату.

Результати досліджень показали, що завдяки комплексному урахуванню різних факторів можна визначити діапазон оптимальних значень тиску, температури та концентрації поверхнево-активних речовин, що дозволяє швидко отримувати гідрат високої якості.

Ключові слова: газові гідрати, газовміст гідрату, зовнішні фактори, статистичний аналіз.

1. Вступ

Газові гідрати є єдиним нерозроблювальним джерелом природного газу на Землі, який може складати реальну конкуренцію традиційним родовищам.

Значні потенційні ресурси газу в гідратних покладах надовго забезпечать людство високоякісною енергетичною сировиною.

Освоєння газогідратних родовищ потребує розробки нових технологій розвідування, видобування, транспортування і зберігання газу, більш ефективних, порівняно з існуючими. З їхньою допомогою зможуть використовуватись як традиційні газові родовища, так і ті, розробка яких зараз нерентабельна. Видобування газу із гідратних покладів здатне дуже швидко змінити ситуацію на газовому ринку, що може вплинути на експортні можливості України.

Завдяки термодинамічним властивостям газогідратів, можливість реалізувати процеси їх утворення та розкладання за відносно невисоких тисків і температур, дає можливість виконувати низку технологічних процесів із більшою ефективністю порівняно з існуючими промисловими технологіями. У цьому напрямі перспективним є стиснення природного або інших гідратоутворюючих газів, шляхом переведення їх в гідратний стан. Також актуальним питанням є дослідження розділення газових сумішей у процесі гідратоутворення, зберігання та транспортування газу в газогідратному стані.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом досліджень є вплив різноманітних факторів на процес синтезу гідрату. Зазвичай синтез гідрату відбувається в умовах інтенсивного перемішування газу-гідратоутворювача та води при відповідній температурі та тиску. Необхідною умовою здійснення процесу гідратоутворення є постійний відвід теплоти з області реакції.

Відомо, що синтезований газовий гідрат може містити значну кількість льоду, яка знижує його газовміст. На якість отриманого гідрату впливають: тиск газу, температура води, час проведення досліду та концентрація поверхнево-активних речовин. Дану роботу присвячено лабораторним дослідженням впливу цих параметрів на якість гідрату пропану.

3. Мета і задачі дослідження

Мета дослідження – встановити, як залежить газовміст гідрату від часу, температури, тиску та концентрації поверхнево-активних речовин (ПАР). Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Розробити лабораторну установку для дослідження впливу різноманітних факторів на газовміст отриманого гідрату.

2. Провести експеримент та отримати достовірні дані у широкому діапазоні термобаричних умов.

3. Виконати статистичну обробку отриманих даних з метою виявлення кількісних залежностей між газовмістом гідрату та факторами впливу.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Газові гідрати почали розглядатися в геологічній літературі порівняно недавно. Більшість компонентів природного газу (крім H_2 , He , Ne , $n-C_4H_{10}$ і важчих алканів) здатні до утворення індивідуальних гідратів. Молекули води

складають в гідратах поліедричний каркас (багатогранний), з порожнинами, в яких можуть знаходитись молекули газів. Рівноважні параметри гідратів різного складу відрізняються, але для утворення будь-якого гідрату при більш високій температурі потрібна вища рівноважна концентрація (тиск) газу-гідратоутворювача [1, 2].

Порівняно низька температура при досить високому гідростатичному тиску на морському дні, при глибинах води починаючи з 300–400 м і більше, зумовлює можливість існування газових гідратів в верхній частині піддонного розрізу. Ці умови викликали до субмаринних гідратів особливу цікавість геологів відразу ж після реєстрації в Радянському Союзі в 1969 р. відкриття властивостей природних газів перебувати в земній корі в твердому стані і утворювати газогідратні поклади [3, 4]. Надмірна увага до субмаринних газових гідратів обумовлюється, перш за все, тим, що вони розглядаються як резерв вуглеводневої сировини. Дослідження утворення гідрату вуглекислого газу у щільному середовищі розглянуто в роботі [5]. Метод заміщення метану в гідраті на сірководень розглянуто в роботі [6]. Економічний аналіз застосування газогідратних технологій у порівнянні з традиційними методами газопостачання виконано в [7]. Однак слід зазначити, що у відомих роботах не наведені апроксимуючі функції, якими описується процеси утворення гідратів. Боротьба з гідратами різними методами також досліджується багатьма вченими, наприклад, вченим роботи [8], проте вони залишаються або дуже енерговитратними, або екологічно шкідливими. Слід відмітити, що науковцями Полтавського технічного університету імені Юрія Кондратюка (Україна) також були проведені теоретичні дослідження в даному напрямку [9, 10]. Зокрема в роботі [9] розглянуто гідродинамічний режим одиночної газової бульбашки, яка знаходиться в умовах гідратоутворення. У роботі [10] виконано розрахунки фазовоперехідних процесів у рідині, що оточує газову бульбашку. Проте, невирішеним залишилося питання порівняння теоретичних розрахунків з експериментальними даними. В роботі [11] для огорожуючих конструкцій і в роботі [12] для щільних матеріалів наведено окремі експериментальні дослідження, в яких широко використовуються методи математичної статистики. Ці методи можна застосувати для аналізу результатів натурних експериментів з синтезу газових гідратів.

Таким чином, результати аналізу літературних даних показують, що недостатньо вивченні механізми комплексного впливу таких факторів, як температура, тиск, час, наявність поверхнево-активних речовин (ПАР) на процес синтезу газових гідратів.

5. Матеріали та методи дослідження

Лабораторна установка (рис. 1) складається із прозорої колби, яка використовується для спостереження за процесом гідратоутворення. Вона дозволяє виконати фото і відео зйомку утворення та дисоціації з будь-якого ракурсу. Для газопостачання установки використовувався балон з палим газом об'ємом 20 літрів. Для стабілізації тиску газу використовувався газовий редуктор і манометр з межами вимірювання тиску газу від 0 до 6 атм. Для

отримання газового гідрату газ подається в прозору колбу через щільну насадку, яка розміщена в нижній частині колби.

Відпрацьований газ видаляється з верхньої частини колби за допомогою мідної трубки. Для регулювання витрати відпрацьованого газу передбачений кран.

Для випуску води з колби використовується шланг та кульовий кран. Відпрацьована вода зливається у відокремлену ємність.

В процесі проведення лабораторних досліджень змінювалися такі параметри, як температура води, тиск, концентрація ПАР, час, об'єм газу та було встановлено взаємозв'язок між цими параметрами.

Після отримання гідрату, було проведено порівняльний аналіз кількості газу в ньому за допомогою установки, схема та загальний вигляд якої зображені на рис. 2, 3 відповідно.

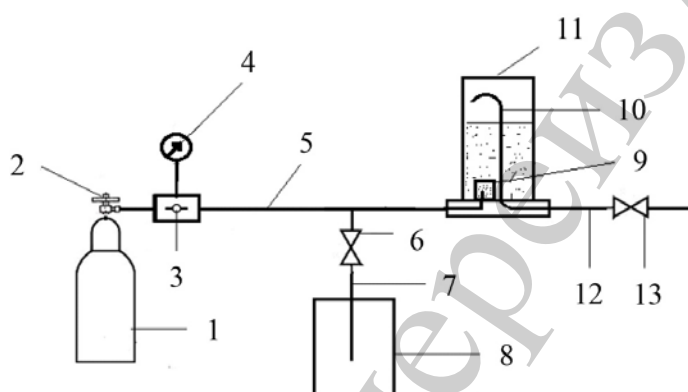


Рис. 1. Схема лабораторної установки для отримання гідратів в лабораторних умовах: 1 – балон з газом; 2 – вентиль; 3 – допоміжний газовий редуктор; 4 – манометр надлишкового тиску; 5 – газовий шланг; 6 – кульовий кран; 7 – шланг зливу води; 8 – ємність для води; 9 – пориста насадка; 10 – мідна трубка; 11 – прозора колба; 12 – патрубок для виходу газу; 13 – кран для регулювання та випуску газу

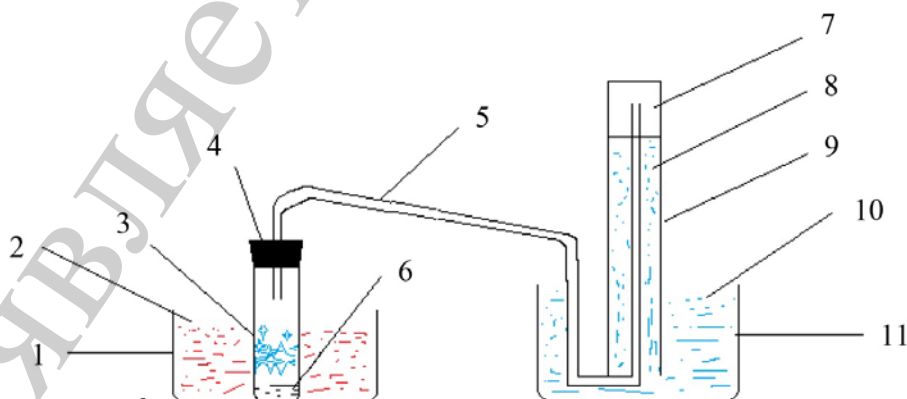


Рис. 2. Схема лабораторної установки для визначення кількості газу в гідраті, що утворився: 1 – ємність для води; 2 – тепла вода; 3 – пробірка; 4 – кришка; 5 – газовий шланг; 6 – гідрат; 7 – об'єм газу в колбі; 8 – кількість води в колбі; 9 – колба; 10 – вода; 11 – ємність для води



Рис. 3. Загальний вигляд установки

Для визначення газовмісту гідрату застосовувалася наступна методика. Колбу 9 та ємність 11 заповнюємо водою, приєднуємо до неї газовий шланг 5, а потім заповнивши пробірку 3 зваженим гідратом (m_{gg}), закриваємо її герметично кришкою 4. До пробірки приєднуємо газовий шланг 5 і наливаємо в ємність 1 теплу воду 2 для прискорення процесу розкладання гідрату. Через деякий час внаслідок дисоціації гідрату з пробірки починає виходити газ, який через газовий шланг надходить до мірної колби 9, одночасно витісняючи воду, яка знаходиться в колбі. За допомогою шкали на колбі визначаємо кількість газу (V_g). Газовміст гідрату визначалася за формулою, л/кг:

$$Q = \frac{V_g}{m_{gg}}. \quad (1)$$

Отримані результати заносимо до табл. 1.

Таблиця 1

Результати експериментальних досліджень

№ досліду	Об'єм води, мл	Температура, °C	Надлишковий тиск, бар	Час, год	Маса гідрату, гр	Об'єм газу, мл	Q газовміст, л/кг	ПАР, мл
1	500	0	4	2	16,81	3	0,17	0
2	500	0	3,25	3,5	188,4	49	0,26	0
3	500	0	4	3	106,4	15	0,14	0
4	500	0	3	2	20	0	0	0
5	500	0	0,3	1	40,18	40	0,9	0
6	500	0,2	5	1	22	0	0	0
7	500	0,3	2,75	2,5	87,77	850	6,61	0
8	500	0,3	5	2	18	0	0	0
9	500	0,5	2,5	3	95,75	270	2,81	0
10	500	3	3,75	2	21	0	0	0
11	500	4	4	2	19	0	0	0
12	500	4,3	2,5	2	50,85	75	1,47	0
13	500	0	3,5	4	170,4	210	2,96	0,5

14	500	0	3,5	4,5	41,88	230	5,49	0,5
15	500	0	3,5	5	68,7	1000	14,56	0,5
16	500	2,2	2,5	2	172,67	560	3,24	0,5
17	500	2,6	2,5	2	163,05	270	1,66	0,5
18	500	1	2,5	2	19,5	0	0	0,5
19	500	0,2	2,75	4	110	1095	9,95	1
20	500	0,8	2	0,7	20,93	1450	69,28	1
21	500	1	2,75	2,5	24	150	6,25	1
22	500	1	1,5	2	56,5	3900	69,03	1
23	500	1,4	0,5	2	16,16	220	13,61	1
24	500	1,5	1,5	2	9,14	600	65,64	1
25	500	2	1,5	2	46,85	1450	30,95	1
26	500	2,3	2,75	2	54,22	1450	26,74	1
27	500	5	1,5	1	23,24	400	17,21	1
28	500	1,3	1,5	1,5	19,51	70	0,28	5
29	500	0	1,5	1	12,17	230	18,9	5

Температура води змінювалася в межах $0 \div 4,3$ °С, надлишковий тиск $0,3 \div 5$ бар, час досліду $0,7 \div 4,5$ год, концентрація ПАВ $0-5$ мл/500 мл ($0 \div 1$ %) води. Таким чином, отримано масив вихідних даних для подальшого аналізу методами математичної статистики.

6. Результати дослідження

У якості стандартних методів регресійного аналізу застосовують лінійну, логарифмічну, експоненційну та поліноміальну регресії. Після того, як визначено регресійну залежність, оцінюється значущість як рівняння в цілому, так і окремих його параметрів. Оцінка значущості рівняння регресії в цілому може виконуватися за допомогою різних критеріїв.

Розділимо всю сукупність даних на дві групи: чинники x_i – до них віднесемо такі як тиск, час, температура і кількість ПАР, та результативна ознака, яка вивчається, – газовміст гідрату Y .

Визначення коефіцієнтів кореляції. Для статистичного розрахунку було вирішено скористатися багатofакторним аналізом за допомогою комп'ютерної програми «Статистика 6.0». Отже, маємо 29 спостережень та рівень значущості $\alpha=0,05$. Вихідні дані до статистичного аналізу зведено до табл. 2.

Таблиця 2

Вихідні дані для статистичного аналізу

№	Час, X_1	Тиск, X_2	Температура, X_3	ПАР, X_4	Газовміст Q , Y
1	2	4	0	0	0,17
2	3,5	3,25	0	0	0,26
3	3	4	0	0	0,14
4	2	3	0	0	0
5	1	0,3	0	0	0,9
6	1	5	0,2	0	0
7	2,5	2,75	0,3	0	6,61
8	2	5	0,3	0	0
9	3	2,5	0,5	0	2,81

10	2	3,75	3	0	0
11	2	4	4	0	0
12	2	2,5	4,3	0	1,47
13	4	3,5	0	0,5	2,96
14	4,5	3,5	0	0,5	5,49
15	5	3,5	0	0,5	14,56
16	2	2,5	2,2	0,5	3,24
17	2	2,5	2,6	0,5	1,66
18	2	2,5	1	0,5	0
19	4	2,75	0,2	1	9,95
20	0,7	2	0,8	1	69,28
21	2,5	2,75	1	1	6,25
22	2	1,5	1	1	69,03
23	2	0,5	1,4	1	13,61
24	2	1,5	1,5	1	65,64
25	2	1,5	2	1	30,95
26	2	2,75	2,3	1	26,74
27	1	1,5	5	1	17,21
28	1,5	1,5	1,3	5	0,28
29	1	1,5	0	5	18,9

Лінійна апроксимація газовмісту від часу приведена на рис. 4, і описується рівнянням:

$$Y=22,6778-4,3738X, \quad (2)$$

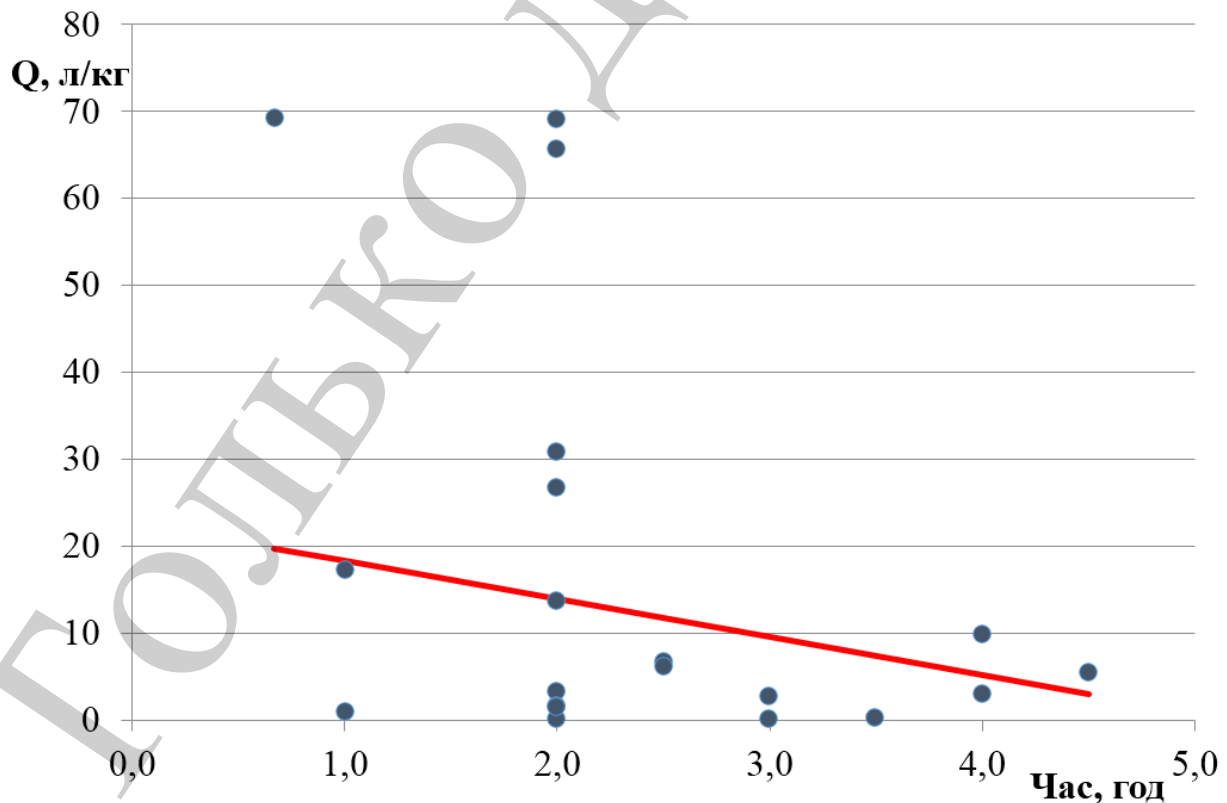


Рис. 4. Графік залежності газовмісту від часу

Коефіцієнт кореляції для залежності (2) $r=0,22$. Критерій Фішера F_p дорівнює 1,41 а значення $F_{крит}=2,20$. Оскільки $F_p \leq F_{крит}$, одержане рівняння регресії приймається статистично незначущим. Гіпотеза про адекватність моделі не підтвердилася.

Як бачимо, коефіцієнт кореляції незначний, отже ймовірність впливу даного фактора складає лише 22 %.

Залежність газомісту гідрату від тиску приведена графічно на рис. 5, яка описується рівнянням:

$$Y=33,1302-7,6178X_2. \quad (3)$$

Коефіцієнт кореляції для залежності (3) $r=0,43$. Критерій Фішера дорівнює 6,16 а значення $F_{крит}=6,16$. Оскільки $F_p=F_{крит}$, одержане рівняння регресії приймається статистично значущим. Гіпотеза про адекватність моделі підтвердилася.

Як бачимо, коефіцієнт кореляції складає 43 %. Це говорить про те, що газоміст оберненопропорційно залежить від тиску. При підвищенні тиску газоміст зменшується.

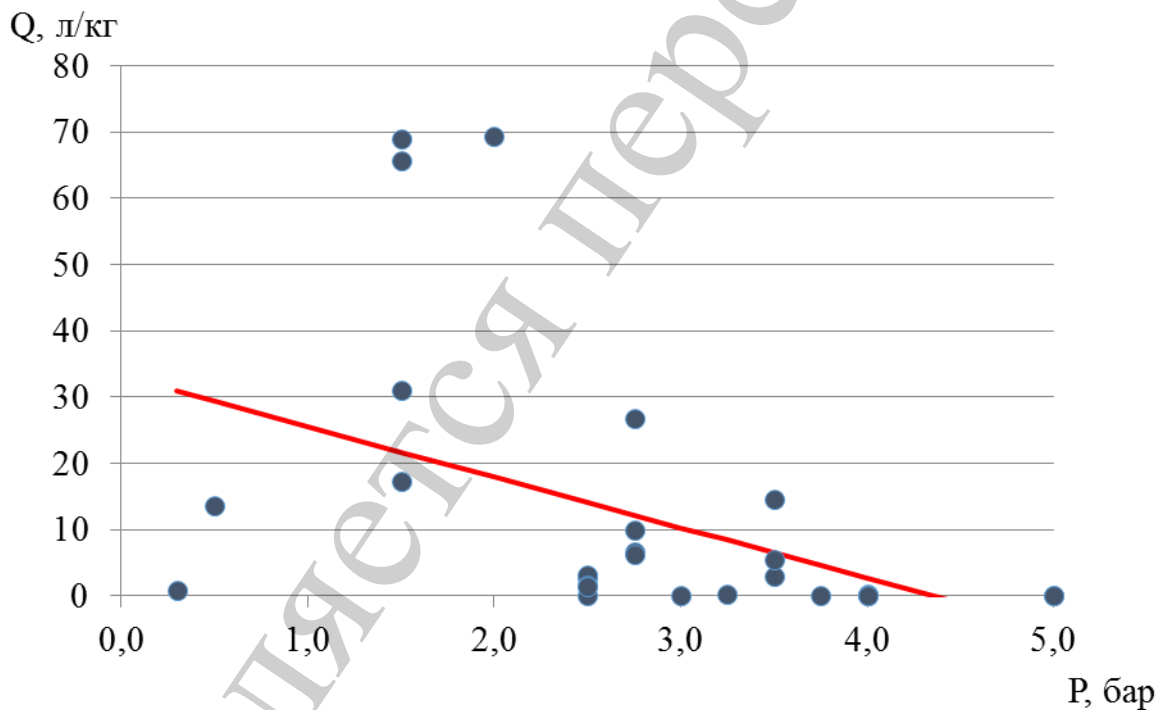


Рис. 5. Графік залежності газомісту від тиску

Залежність газомісту від температури приведена графічно на рис. 6, яка описується рівнянням:

$$Y=11,8935+0,6647X_3. \quad (4)$$

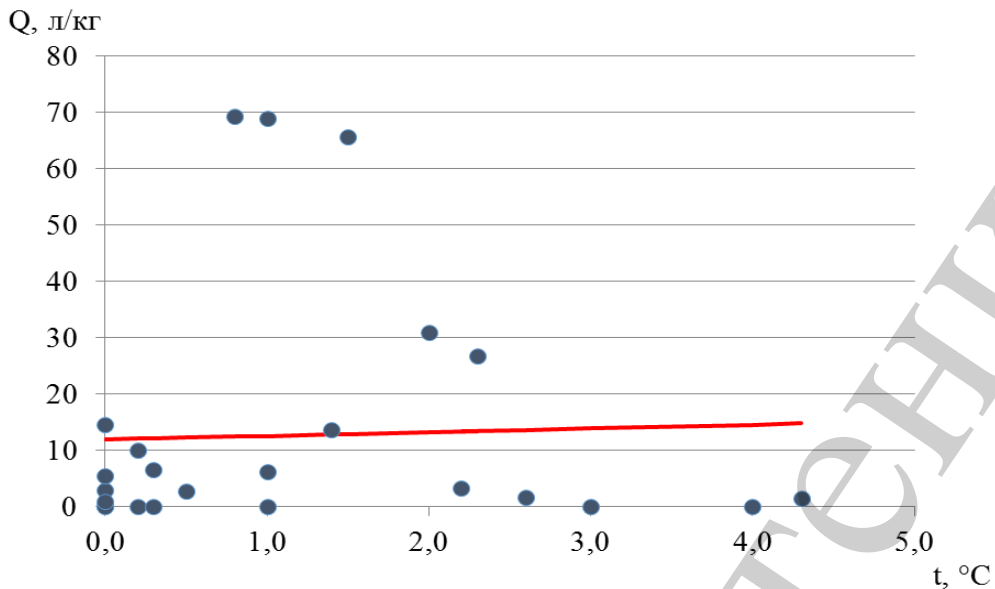


Рис. 6. Графік залежності газовмісту від температури

Коефіцієнт кореляції для залежності (4) $r=0,46$. Критерій Фішера дорівнює 0,06 а значення $F_{крит}=0,06$. Оскільки $F_p=F_{крит}$, одержане рівняння регресії приймається статистично значущим. Гіпотеза про адекватність моделі підтвердилася.

Як бачимо коефіцієнт кореляції складе 46 %. Це говорить про те, що газовміст гідрату залежить прямопропорційно від зміни температури. При підвищенні температури газовміст збільшується.

Залежність газовмісту газогідрату від поверхнево-активних речовин приведена графічно на рис. 7, яка описується рівнянням:

$$Y=10,282+3,1787X_4. \quad (5)$$

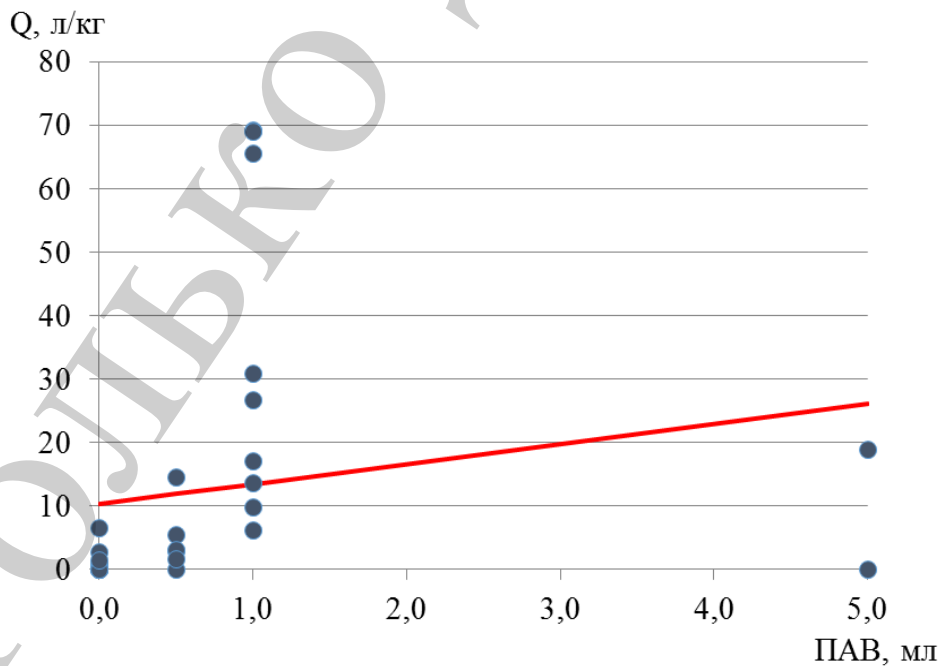


Рис. 7. Графік залежності газовмісту гідрату від кількості поверхнево-активних речовин

Коефіцієнт кореляції для залежності (5) $r=0,19$. Як бачимо коефіцієнт кореляції незначний, отже ймовірність роботи даного рівняння складає лише 19%. Критерій Фішера дорівнює 1,012 а значення $F_{крит}=2,20$. Оскільки $F_p \leq F_{крит}$, одержане рівняння регресії приймається статистично незначущим.

Отриманий результат експерименту показує, що концентрація ПАР має досить великий вплив на газовміст гідрату.

За допомогою комп'ютерної програми «Статистика 6.0» були визначені коефіцієнти регресійного рівняння (6):

$$Y=38,796-0,4X_4-0,99X_3-7,36X_2-2,13X_1. \quad (6)$$

Коефіцієнт кореляції для залежності (6) $r=0,45$. Отримане значення коефіцієнту кореляції говорить про те, що ймовірність складатиме 45%. Критерій Фішера дорівнює 1,46, а значення $F_{крит}=2,20$. Оскільки $F_p \leq F_{крит}$, одержане рівняння регресії приймається статистично незначущим. Гіпотеза про адекватність моделі не підтвердилася.

Отримані експериментальні дослідження показали, що коефіцієнти множинної кореляції за рівняннями (2)–(6) становлять 0,19–0,46. Це означає, що лінійна регресія не дозволяє урахувати усі особливості експериментальних даних. За аналогічною схемою, за допомогою «Статистика 6.0», були розраховані коефіцієнти регресійних рівнянь на основі логарифмічної, експоненційної та поліноміальної функцій. Усі вони дали низькі коефіцієнти кореляції. Тому, для остаточного визначення апроксимуючої формули був застосований метод варіації коефіцієнтів та типів функціональних залежностей регресійного рівняння.

За результатами експериментів основними факторами, що впливають на формування гідрату пропану, є тиск і концентрація ПАР. На рис. 8 показано результати апроксимації одночасної дії двох факторів: кількості ПАР та тиску. Використовуючи метод варіації коефіцієнтів та типів функціональних залежностей була отримана апроксимаційна функція вигляду:

$$Q = 1.4 \frac{1 + 36P^2}{1 + 0.018P^6} (1.039 - e^{-1.15z}), \quad (7)$$
$$Q \leq Q_T,$$

де P – надлишковий тиск газу, бар; z – концентрація ПАВ; Q_T – максимальне теоретичне значення газовмісту гідрату. Для гідрату пропану максимальне значення $Q_T=73$ л/кг.

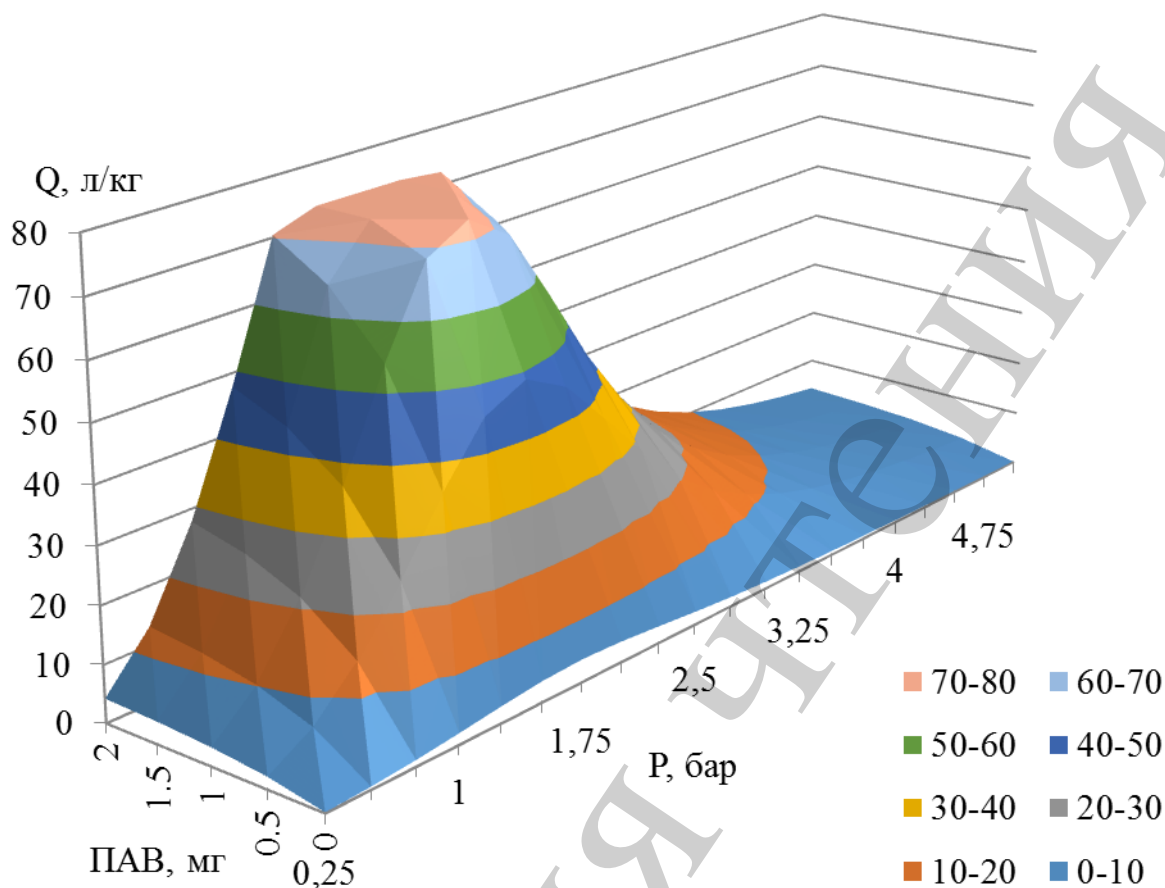


Рис. 8. Апроксимація газовмісту пропанового газового гідрату залежно від тиску та концентрації поверхнево-активних речовин

Аналіз впливу часу та температури потребує додаткового дослідження. Для цього проаналізуємо «залишки» різниці між отриманими значеннями (за результатами дослідів) та апроксимаційною функцією, результати якої відображені на рис. 9. З отриманого графіку можна зробити висновок, що горизонтальна лінія тренду свідчить про незалежність газовмісту гідрату від часу проведення дослідів. Це підтверджується в окремих дослідів, коли під час розгерметизації реактора гідрат утворювався практично одразу. Цей висновок має велике значення для промислового виготовлення гідрату. Він означає що дана технологія дозволяє отримувати гідрат дуже швидко.

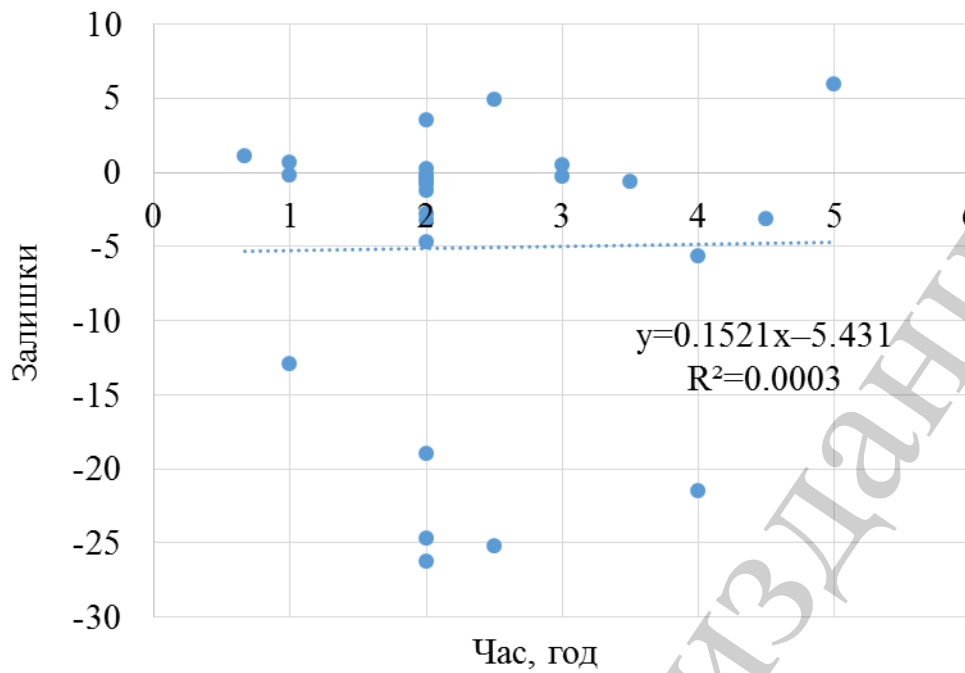


Рис. 9. Аналіз впливу часу на формування газового гідрату (лінія тренду показана пунктиром)

Для аналізу впливу температури води також побудуємо діаграму залишків з лінією тренду (рис. 10). Малий кут нахилу лінії тренду вказує на незначний вплив температури води на газовміст гідрату.

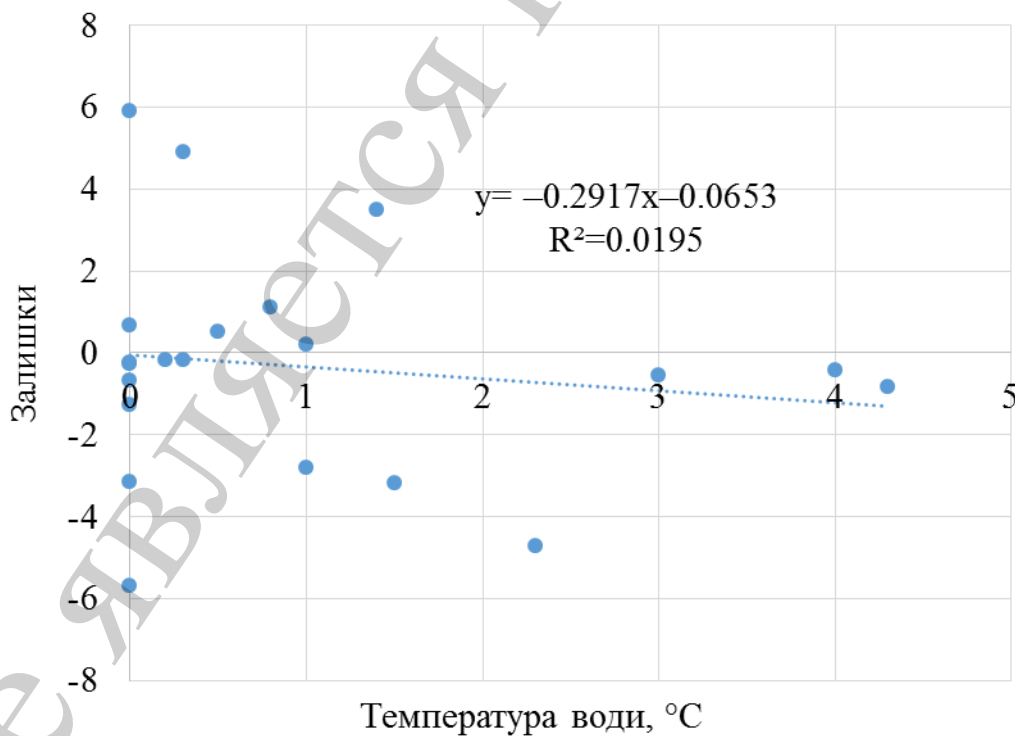


Рис. 10. Аналіз впливу температури води на формування гідрату (лінія тренду показана пунктиром)

Отже, можна зробити висновок, що в межах значень температури води від 0 до +5 °C її впливом на газовміст гідрату можна знехтувати.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Отримані результати досліджень показують, що існує область тисків та концентрації ПАВ, при яких можна швидко отримувати високоякісний гідрат пропану. Застосування цих параметрів у технологічному процесі дозволить збільшити обсяг виробництва газового гідрату та знизити його собівартість.

Weaknesses. Отриманню гідрату завжди передують 10–15 хвилинна стадія утворення мікрокристалів. Для промислового отримання великих кількостей гідрату ця стадія також потребує інтенсифікації.

Opportunities. Перспективами подальших досліджень є визначення впливу інших факторів на швидкість утворення та якість синтезованого гідрату, таких як розміри бульбашок, інтенсивність перемішування, застосування насадок різної щільності тощо. Подальші дослідження, спрямовані на оптимізацію процесів синтезу гідратів інших газів чи їх сумішей, мають велике значення для впровадження газогідратних технологій у виробництво.

Threats. Для роботи установки синтезу газових гідратів у промислових масштабах необхідно обов'язково застосовувати рециркуляцію відпрацьованого газу. Використання рециркуляції потребує застосування додаткового компресора та відповідних енерговитрат на його роботу.

8. Висновки

1. Сконструйовано лабораторну установку для синтезу газового гідрату у барботажному режимі з можливістю задання контрольованих факторів зовнішнього впливу. Також зібрано додаткову установку для визначення газовмісту гідрату. Таким чином, комплексне застосування усього обладнання дозволило виконати дослідження впливу різноманітних факторів на газовміст отриманого газового гідрату.

2. Проведено 29 натурних експериментів, у яких досліджено вплив 4-х факторів на газовміст гідрату пропану: тиску, газу, температури води, концентрації ПАВ та часу проведення досліду.

3. За допомогою статистичного аналізу встановлено, що найбільший вплив на якість синтезованого гідрату мають тиск та концентрація поверхнево-активних речовин. Отримані експериментальні дослідження показали, що коефіцієнти множинної кореляції становлять 0,19–0,46. Це означає, що стандартні регресійні залежності не дозволяють урахувати усі особливості отриманих результатів. Тому пошук оптимальної апроксимаційної залежності був виконаний з використанням методу варіації коефіцієнтів та типів функціональних залежностей. Отримано апроксимаційну формулу для визначення прогнозованої газовмісту гідрату.

Література

1. Review of unconventional hydrocarbon resources in major energy consuming countries and efforts in realizing natural gas hydrates as a future source of energy / Vedachalam N. et. al. // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2015. Vol. 26. P. 163–175. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.008>
2. Collett T. S., Kuuskraa V. A. Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources // *Oil and Gas Journal*. 1998. P. 90–95.
3. Makogon Y. F., Holditch S. A., Makogon T. Y. Natural gas-hydrates – A potential energy source for the 21st Century // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2007. Vol. 56, Issue 1-3. P. 14–31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.009>
4. Trofimchuk A. A., Cherskiy N. V., Carev V. P. Gidraty – noviy istochnik uglevodorodov // *Priroda*. 1979. Issue 1. P. 83–88.
5. Methane Production from Gas Hydrate Deposits through Injection of Supercritical CO₂ / Deusner C. et. al. // *Energies*. 2012. Vol. 5, Issue 7. P. 2112–2140. doi: <https://doi.org/10.3390/en5072112>
6. Oveckiy S., Savchuk V. A Method Developed to Increase Technological and Ecological Efficiency of Gas Production from Hydrate Deposits // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 3, Issue 10 (81). P. 41–47. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.72545>
7. Energy-efficient methods for production methane from natural gas hydrates / Chen J. et. al. // *Journal of Energy Chemistry*. 2015. Vol. 24, Issue 5. P. 552–558. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.014>
8. Shiryayev E. V. Metody bor'by s gidratoobrazovaniem i vybor ingibitora gidratoobrazovaniya pri obustroytve gazovogo mestorozhdeniya «Kamennomyskoe more» // *Molodoy ucheniy*. 2015. Issue 17. P. 323–326.
9. Pavlenko A., Kutnyi B., Holik Y. Study of the effect of thermobaric conditions on the process of formation of propane hydrate // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Issue 5 (89). P. 43–50. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.111409>
10. Pavlenko A., Kutnyi B., Abdullah N. A study of phase transition processes features in liquid-gas systems // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 4, Issue 5 (88). P. 43–50. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108535>
11. Semko V., Leshchenko M., Cherednikova O. Standardization of Required Level Probability of No-Failure Operation of the Building Envelopes by the Criterion of Total Thermal Resistance // *International Journal of Engineering & Technology*. 2018. Vol. 7, Issue 3.2. P. 382–387. doi: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.2.14557>
12. Baba Babanli M., Shumska L., Leshchenko M. Heat Treatment Technology of Porous Building Materials with Predictability of Thermophysical Properties // *International Journal of Engineering & Technology*. 2018. Vol. 7, Issue 3.2. P. 501–509. doi: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.2.14579>