РОЗРОБКА УСТАНОВКИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗУ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

DEVELOPMENT OF INSTALLATION FOR RESEARCH OF GAS HYDRATE SYNTHESIS

Кутний Б. А., доктор технічних наук, доцент

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Україна

Kutnyi B., Dr. Sci., Associate Professor

National University «Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic», Ukraine

Анотація. *Газоподібні вуглеводні при контакті з водою за певних співвідношень температури та тиску утворюють сполуки, які називають газовими гідратами. Це тверді кристалічні речовини білого кольору, котрі ззовні нагадують сніг або лід. Газогідрати є нестійкими молекулярними сполуками, які при зниженні тиску чи підвищенні температури розкладаються на свої складові: газ і воду. В роботі виконано аналіз перспективних шляхів застосування газових гідратів та існуючих технологій їх синтезу. Проаналізовано причини низької швидкості гідратоутворення в різних установках. Показано, що для вдосконалення технології синтезу газових гідратів необхідно виконати поглиблені дослідження впливу на цей процес таких факторів: тиск та температура газу, температура рідини, розмір бульбашок, видів сурфактантів та дослідити вплив звукових коливань різної частоти. Для виконання таких досліджень автором визначено цілі та розроблено план досліджень, запропоновано експериментальну установку, дано її загальний опис та детальний опис її головних складових, наведено методику досліджень.*

Ключові слова: *газові гідрати, дослідна установка, синтез газогідратів.*

Abstract. *Gaseous hydrocarbons in contact with water at certain ratios of temperature and pressure form compounds called gas hydrates. These are white crystalline solids that look like snow or ice. Gas hydrates are unstable molecular compounds that decompose into their components: gas and water when the pressure drops or rises. The analysis of perspective ways of application of gas hydrates and existing technologies of their synthesis is carried out in the work. The reasons for the low rate of hydrate formation in different installations are analyzed. It is shown that in order to improve the technology of synthesis of gas*

hydrates it is necessary to perform in-depth studies of the influence of the following factors: gas pressure and temperature, liquid temperature, bubble size, types of surfactants and to study the effects of sound vibrations of different frequencies. To perform such research, the author defines the objectives and developed a research plan, proposed an experimental setup, gave a general description and a detailed description of its main components, provides research methods.

Key words: *gas hydrates, research installation, synthesis of gas hydrates.*

Вступ. Фізико-хімічні властивості клатратів дозволяють зберігати і перевозити природні гази у звичайних негерметичних контейнерах із застосуванням таких транспортних засобів як автомобілі, вагони, платформи, річкові та морські судна. Найбільш перспективними є такі сфери застосування газогідратів: зберігання і транспортування природних газів. Це насамперед доставка та зберігання природних газів у віддалені й важкодоступні житлові та промислові райони. По-друге, газові гідрати (ГГ) можна використовувати як генератори горючих газів для двигунів внутрішнього згорання (автомобілі, автономні електростанції тощо). Також варто відмітити, що синтезовані газові гідрати дозволяють перевозити і зберігати легкі вуглеводні (метан, етан), які зараз, як правило, спалюються на місцях видобування, що значно погіршує екологічну обстановку в прилеглих районах.

Сучасний стан знань. Із хімічної точки зору газові гідрати являють собою сполуки включення (клатрати), які побудовано на основі каркаса з молекул води, у пустотах котрого розташовано молекули газів або легкокиплячих рідин [1]. Унаслідок невеликих спотворень кристалічної решітки утворюються менш щільні клатратні каркаси [2].

Молекули метану утворюють структуру КС-I, заповнюючи всі види пустот. Також вони можуть брати участь в утворенні інших структур як заповнювач малих пустот [3]. Автори робіт [4, 5] відмічають таку особливість: часто навіть при створенні необхідних термодинамічних умов реакція утворення гідратів займає тривалий час.

Для промислового синтезу газових гідратів важливим є одночасне виконання таких умов: термобаричні умови повинні бути в зоні гідратоутворення; необхідно забезпечити задану концентрацію компонентів на міжфазній поверхні; площа міжфазної поверхні має бути максимальною; потрібно забезпечити відведення теплової енергії із зони гідратоутворення, намагаючись уникати утворення льоду, який сповільнює процес гідратоутворення.

Технології синтезу газових гідратів. Газогідрати застосовуються як робочі тіла в різноманітних технологічних процесах для: безкомпресорного стискування газів [6, 7], розділення газових сумішей [8], виробництва й

акумулювання холоду [9], штампуванні деталей [10]. Використовувати газогідратну технологію також доцільно для підвищення ефективності видобування і підготовки природного газу при розробці газових і газоконденсатних родовищ у період зниження пластового тиску [11].

Технологічно процеси гідратоутворення можна розподілити на три види: взаємодія крапель рідини (води) з газом, взаємодія бульбашок газу з рідиною та взаємодія парів рідини з газом. У пристроях інжекційного типу застосовується перший спосіб гідратоутворення [12]. Оскільки дифузія газу через гідратну плівку практично не відбувається, то процес гідратоутворення швидко сповільнюється, а отримана суміш містить багато води.

Інший спосіб гідратоутворення [12] ґрунтується на інжекції газу на межі входження у поверхню води струменя води, який подається під тиском. Головною проблемою цього методу є відносно мала маса «захопленого» газу порівняно з кількістю використаної води.

В апаратах барботажного типу [13] гідратоутворення відбувається при взаємодії бульбашок газу з рідиною. У роботі [14] описано спосіб синтезу ГГ шляхом подачі зрідженого газу в охолоджену рідину. Проте цей спосіб можна застосовувати лише для зріджених газів (етан, пропан та ізобутан). Метан має критичну температуру -82,5 °С, тому для нього цей спосіб не застосовується.

Метод утворення ГГ унаслідок взаємодії водяної пари з газом на охолодженій поверхні [15] дозволяє у широких межах регулювати термобаричні умови проведення синтезу і дисоціації ГГ. Зважаючи на низький парціальний тиск водяної пари в умовах низьких температур, такий спосіб має низьку продуктивність і застосовується переважно в лабораторних дослідженнях.

У способі розпилення з попереднім газонасиченням рідину перед подачею в розпилювач або безпосередньо в самому розпилювачі насичують газом [16]. Отриманий гідрат метану має вигляд дрібних сніжинок. Головними недоліками є: мала продуктивність однієї форсунки, можливість її забруднення, необхідність пресування отриманої «снігоподібної» маси.

Застосування поверхнево-активних речовин (ПАР) дозволяє зменшити силу поверхневого натягу на границі фаз [17]. Для ефективної дії в процесах гідратоутворення, ПАР повинні створювати стійку піну у воді з низькою температурою. Зокрема, в роботі [18] розглядається вплив ПАР на швидкість утворення гідратів. Вплив концентрації ПАР на гідратоутворення потребує окремого дослідження.

Відомо, що швидкість росту гідратної плівки пропорційна різниці температур рівноважного стану гідрату при робочому тиску і температури газу (переохолодженню). У роботі [19] в основу кінетики росту гідратної

плівки покладено теплообмін міжфазної поверхні з навколишнім середовищем. У статті [20] запропоновано математичну модель для визначення часу формування гідратної плівки на міжфазній поверхні залежно від тиску газу та кількості зародкових частинок.

Лабораторні дослідження [21] показують, що утворення гідратів в ізохорно-ізотермічних умовах (статичний режим) займає тривалий час – від шести годин до декількох тижнів. За даними роботи [22], кінетика процесу утворення гідрату метану описується експоненційною функцією з емпіричним коефіцієнтом, яка відображає лише загальний характер перебігу процесу гідратоутворення в часі. У статті [23] повідомляється, що завдяки впливу магнітного поля можна прискорити початок гідратоутворення з десяти до двох годин, проте дані щодо швидкості масообміну не наведено. У роботі [24] відмічається, що переохолодження на 1-2 °С різко збільшує швидкість гідратоутворення, а подальше переохолодження поступово знижує швидкість росту кристалів гідрату.

У роботі [25] для визначення швидкості гідратоутворення автори орієнтуються на кількість молів поглинутого газу. Через відсутність функіонального зв'язку з часом застосовані залежності можна застосовувати лише для обробки експериментальних даних. Для барботажної установки з виготовлення гідратів CO_2 в статті [26] автори пропонують визначати швидкість утворення газогідратів за емпіричною формулою, яка містить чотири емпіричні коефіцієнти, котрі у кожному випадку потрібно визначати експериментально.

Обґрунтування інноваційного характеру дослідження. Аналіз вищенаведених робіт указує на емпіричність отриманих залежностей які потребують коригування в інших умовах гідратоутворення. Недостатньо досліджено вплив тиску газу, температури рідини, розміру бульбашок, видів сурфактантів та інших факторів на цей процес. Відсутність такої важливої інформації значно ускладнює прийняття технічних рішень при проектуванні промислових установок для синтезу гідратів.

Обґрунтування рішення дослідницької проблеми. Для вдосконалення ГГ технологій пропонується проведення комплексного дослідження процесів синтезу газових гідратів для різних газів та їх сумішей в умовах застосування мікробульбашок та з використанням таких активаторів як сурфактанти та акустичний вплив. Виконані нами попередні дослідження [27-37] показують, що саме ці напрямки є найбільш перспективними в досягненні максимальної швидкості гідратоутворення при високому газовмісті гідрату.

Метою роботи є розроблення наукових основ промислового синтезу газових гідратів. Для досягнення поставленої мети потрібне вирішення наступних дослідницьких завдань:

1. Дослідити вплив термобаричних умов, гідродинамічних процесів та підведення додаткової енергії у вигляді акустичного випромінювання на інтенсивність масообмінних процесів при синтезі газогідратів.

2. Вдосконалити математичну модель гідратоутворення, яка дозволяє враховувати дифузійні, тепло- і масообмінні процеси на міжфазній поверхні та розв'язання на її основі конкретних задач про вплив теплофізичних факторів на швидкість синтезу газогідратів.

3. Експериментальним шляхом визначити інтенсивність масообмінних процесів в області гідратоутворення та дослідити вплив інтенсифікуючих факторів (мікробульбашок, концентрації сурфактантів, акустичного впливу).

4. Дослідити процеси кристалізації, які відбуваються на міжфазній поверхні при гідратоутворенні. Встановити особливості застосування охолодженого газу для інтенсифікації синтезу газогідратів. Визначити залежність швидкості гідратоутворення від складу газової суміші.

5. Розробити методологічні основи теплотехнічного розрахунку промислового апарату для синтезу газогідратів та перевірити їх експериментальним шляхом. Визначити вплив температури і тиску газу, часу, концентрації поверхнево активних речовин та інших факторів на газовміст синтезованого газогідрату.

і Для виконання експериментальних досліджень планується монтаж установки барботажного типу для швидкого отримання газогідратів різних газів за рахунок використання таких інтенсифікуючих засобів, як: застосування мікробульбашок газу, застосування сурфактантів та акустичних коливань. Планується проведення експериментальних досліджень з синтезу газових гідратів із газів метанового ряду. Причому як чистих газів, так і їх сумішей. Дослідження впливу сурфактантів та акустичних коливань на інтенсифікацію процесів гідратоутворення. Дослідження впливу газів-активаторів: сірководню, азоту, пропану. Також планується дослідження особливостей гідратоутворення водорозчинних газів, наприклад вуглекислого газу та сірководню.

Цілі дослідження. Основною задачею досліджень є пошук оптимальних конструктивних характеристик реактора та параметрів газової суміші в установках для прискорення процесу синтезу газових гідратів з високим газовмістом. Також важливим завданням є отримання кількісних показників для визначення швидкості гідратоутворення в різних умовах, визначення домінуючих факторів впливу на цей процес.

Результати розрахунків показують [33, 34, 36], що початкова температура газу в бульбашці відіграє ключову роль у процесах гідратоутворення. Чим нижча температура газу, тим інтенсивніше відбувається процес гідратоутворення. Проте, при занадто низькій

температурі газу повинно відбуватися «обмерзання» бульбашки, яке може різко сповільнити процес гідратоутворення. Саме тому за допомогою дослідної установки планується визначити оптимальну температуру газу для гідратоутворення.

Відомо, що склад газової суміші впливає на заповнення великих і малих стільників клатратної решітки газогідрату. Чим повніше заповнена решітка, тим більший газовміст гідрату і тим він краще зберігається в нерівноважних умовах.

Попередні дослідження показали важливість руйнування газогідратної кірки, яка утворюється на поверхні газових бульбашок. Одним з перспективних способів такого впливу є акустичні коливання. Для дослідження можливостей інтенсифікації процесів гідратоутворення установка доповнена блоком акустичного впливу.

Аналіз ризиків. Основними ризиками для виконання проекту є робота з горючими газами метанового ряду, які знаходяться під значним надлишковим тиском. Як наслідок – вибухо- і пожежонебезпечність виконуваних робіт. Крім того, сірководень відносяться до отруйних газів, а діоксид вуглецю належать до небезпечних речовин. Засобами боротьби з цими газами є активна вентиляція приміщень. Для уникнення небезпечних ситуацій необхідно неухильно дотримуватися правил техніки безпеки.

Способи дослідження. При виконанні науково-дослідних робот планується використання стандартних експериментальних методів досліджень, які ґрунтуються на інструментальному вимірюванні теплофізичних параметрів (часу, температури, тиску, маси, витрат, напруги, сили стуму, сили поверхневого натягу та ін.). Передбачається статистична обробка отриманих первинних результатів вимірювань.

Також у роботі планується застосування методів математичного моделювання. З цією метою створено пакет прикладних комп'ютерних програм на основі математичних моделей із застосуванням новітніх методів чисельних розрахунків, що забезпечує високу точність обчислення і мінімальні витрати машинного часу при розв'язанні поставлених задач.

Схема установки для дослідження реакції синтезу газових гідратів показана на рис.1. Дослідна установка складається з наступних блоків: блок підготовки гідратоутворюючої суміші газів (метан, етан, пропан, бутан, азот, сірководень, вуглекислий газ); реактор; блок рециркуляції газу та його охолодження; холодильне обладнання; блок аналізу складу газової суміші; блок підготовки води; блок акустичного впливу.

Блок підготовки гідратоутворюючої суміші. Газ метан у балоні знаходиться при кімнатній температурі під тиском 250 Бар. До нього приєднано редуктор з манометрами до та після. На редукторі тиск дроселюється до 45-60 бар. Метан є основною складовою газових сумішей.

Газ етан в балоні знаходиться при кімнатній температурі в зрідженому стані під тиском 40-50 Бар. До нього приєднано редуктор з манометрами до та після. На редукторі тиск дроселюється до 30-35 бар. Етан у сумішах є допоміжним газом, який сприяє утворенню газогідрату структури КС-II.

Газ в балоні пропану знаходиться у рідкому стані при кімнатній температурі під тиском 5 Бар. На редукторі тиск дроселюється до 1-5 бар. Пропан у суміші є допоміжним газом і застосовується для прискорення реакції гідратоутворення.

Сірководень в балоні знаходиться при кімнатній температурі у рідкому стані під тиском 8-10 Бар. На редукторі тиск дроселюється до 1-2 бар. Застосовується для насичення водного розчину в реакторі сірководнем, що дозволяє досліджувати процеси гідратоутворення, які спостерігаються в природних середовищах, зокрема у Чорному морі.

Діоксид вуглецю в балоні знаходиться при кімнатній температурі під тиском 60 Бар. На редукторі тиск дроселюється до 45-60 бар. За редуктором встановлено стабілізатор витрат газу і витратомір. Застосування вуглекислого газу дозволить визначити особливості гідратоутворення газів, які гарно розчиняються у воді. Також вуглекислий газ – основний компонент для дослідження процесів заміщення.

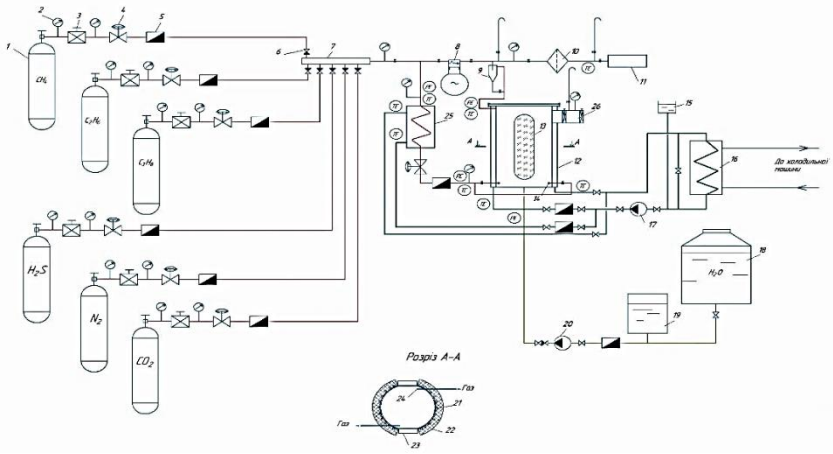

Рис. 1. Принципова схема установки для дослідження заміщення газових гідратів:

1 – балон газовий; 2 – манометр; 3 – редуктор газовий; 4 – стабілізатор витрат; 5 – витратомір; 6 – зворотний клапан; 7 – гребінка; 8 – компресор; 9 – відцентровий осушувач; 10 – фільтр-осушувач; 11 – газоаналізатор; 12 – реактор; 13 – оглядове вікно; 14 –трубки для подачі гідратоутворюючого

газу в реактор; 15 – розширювальний бак холодоагента; 16 – теплообмінник-випарювач холодильної машини; 17 – циркуляційний насос холодоагента; 18 – бак дистильованої води; 19 – бак для приготування розчину; 20 – розчинний насос; 21 –трубки охолодження реактора; 22 – теплова ізоляція реактора; 23 – закалене товстостінне скло; 24 – форсунка; 25 – газорідинний кожухотрубний теплообмінник; 26 – герметичний шлюз

Азот в балоні знаходиться при кімнатній температурі під тиском 200 Бар. На редукторі тиск дроселюється до 45-60 бар. Азот – звичайно міститься у великій кількості у продуктах згорання вуглеводневої сировини. Також може виступати як каталізатор процесу заміщення.

На гребінці відбувається змішування газів. Для уникнення перетікання газу між лініями з різним тиском гребінку оснащено зворотніми клапанами.

Реактор має циліндричну форму для уникнення застійних зон при обертанні суміші води та гідрату. Матеріал реактора – нержавіюча сталь товщиною не менше 5 мм. Для можливості ревізії кришки реактора у верхній та нижній частині прикріплені на фланцях до корпусу. Нижня кришка має отвори для приєднання трубопроводів.

Для отримання гідратів різних газів у нижній частині реактора розташовані дві насадки. Для інтенсифікації масообмінних процесів струмінь газу кожної з них підводиться до корпуса реактора тангенційно. Реактор розташовано вертикально для спливання бульбашок газу та гідрату і рівномірного заповнення ним ємності.

Для забору проб газогідрату у верхній частині реактора передбачено герметичну шлюзову камеру. Для охолодження і підтримання заданої температури реактор обладнано охолоджуючою «рубашкою» у вигляді двох мідних пластин з припаяними до них мідними трубками.

Блок рециркуляції газу та його охолодження складається з сепаратора крапель води, компресора та кожухотрубного теплообмінника.

Корпус компресора повинен витримувати тиск 100 бар. Компресор повинен забезпечувати збільшення тиску газу на 2-5 бар і мати змінні оберти або ресивер для регулювання витрат. Теплообмінник рекуперативний кожухотрубний для відведення надлишкової теплоти від газового потоку і задання необхідної температури газу перед входом в насадку.

Холодильна машина застосовується для термостабілізації реактора та охолодження газової суміші перед введенням в реактор. Холодильна машина повинна мати потужність 1-3 кВт, і забезпечувати температуру кипіння хладону -10…-30 °С. Для передачі теплоти від хладону до вторинного холодоносія застосовується випарювач типу рідина-рідина. Параметри вторинного холодоносія -5…+5 °С. У якості холодоносія вторинного

контуру застосовується спирт етиловий. Для його циркуляції передбачено насос з сухим ротором. Для компенсації зміни об'єму вторинного холодоносія передбачено розширювальний бак.

Визначення складу газової суміші здійснюється шляхом взяття проб газу, відділення скрапленої вологи, осушення. Для цього проби відбираються з газопроводу після вологовідділювача і подають на фільтр-осушувач, який наповнено силікагелем чи алюмогелем. Після відділення вологи і осушення пробу газу подають на газоаналізатор.

Блок підготовки води застосовується для заправки реактора водою із заданою концентрацією солей та сурфактантів (ПАР), видалення надлишкової води з реактора та взяття проб води. Складається з пластикової ємності для дистильованої води з об'ємом 100 л; бака для приготування води з заданою концентрацією солей з об'ємом 20 л; витратоміра та насоса.

Блок акустичного впливу застосовується для уведення в рідину акустичних коливань заданої частоти та амплітуди. Він складається з генератора коливань змінної частоти, підсилювача, випромінювача та контрольно-вимірюючих приладів.

Методика досліджень. Дослідження процесів синтезу відбуваються два етапи: формування газогідратного масиву та визначення газовмісту отриманого газогідрату.

Для імітації природних умов перед виконанням досліду усередині реактора можна розміщувати подрібнені гірські породи. Після цього реактор заправляється підготовленою водою. Вода може містити різну кількість солей та інших домішок (блок підготовки води). Далі відбувається охолодження реактора до заданої температури за допомогою охолоджуючої «рубашки». Після цього, відбувається насичення води одним із водорозчинних газів. Наприклад для імітації умов Чорного моря в реактор подається визначена кількість сірководню, який розчиняється у воді. На наступному етапі в реактор закачується газ-гідратоутворювач чи суміш газів. Тиск підвищується до необхідних для синтезу умов. Після цього вмикається компресор і здійснюється циркуляція газу в реакторі. При падінні тиску в реакторі здійснюється поповнення гідратоутворюючої суміші газів із балонів. Гідрат формується у реакторі при заданих термобаричних умовах та заданій концентрації газової суміші.

Процес формування газогідрату контролюється візуально, за допомогою товстостінних стекол на корпусі реактора та кількісно, за допомогою просвічування світлодіодом чи лазером. Також можливе взяття проб за допомогою герметичного шлюзу.

У процесі вимірювань записуються температури, тиски, витрати та концентрації. Для реєстрування цих величин передбачено датчики з електронним виходом і можливістю приєднання до комп'ютера. Записана

інформація аналізується за допомогою математичного моделювання процесів тепло- та масообміну.

Висновки. Таким чином, вдосконалення технології синтезу газогідратів дозволить: розширити можливості зберігання та транспортування природних газів у формі їх клатратних з'єднань за рахунок усунення необхідності використання ємностей високого тиску; підвищити ефективність зберігання і транспортування природних газів за рахунок зниження тиску дисоціації, підвищення масового вмісту газів в одиниці об'єму утворених клатратів та за рахунок збільшення їх газовмісту; вдосконалити технологію використання гідратів як акумуляторів теплоти; вдосконалити технологію опріснення морської води; вдосконалити технологію фракційного поділу природного газу.

Використані інформаційні джерела:

1. Бондаренко В.І ., Витязь О. Ю., Зоценко М. Л. та ін. Газогідрати. Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів : монографія. Дніпропетровськ : «Літограф», 2015. 219 с.

2. Kutnyi B., Nashvan A. Main features of gas hydrates // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2017. 4/1. P.165–170.

3. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Third edition. Boca Rator, London, New-York, CRC Press, 2008.

4. Чувилин Е. М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. XIII, №3. С. 70–79.

5. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, В.А. Истомин, С.И. Долгаев, В.Г. Квон // Вести газовой науки. 2014. №2 (18). С. 83–89.

6. Клименко В. В., Мельников О. Л., Скрипник О. В. Застосування газогідратних технологій для стискування газу, розділення газових сумішей та транспорту газу // Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету ім. Ю. Кондратюка, 15-17 квітня 2009 р. Полтава : ПолтНТУ, 2009. Т. 1. С. 89–91.

7. Газотурбінний привід з газогідратним дотискувачем паливного газу [Електронний ресурс] / В. В. Клименко, М. В. Босий, В. П. Парафійник, С. О. Прилипко // Холодильна техніка та технологія. 2014. №4 (150). С. 10–37. – Режим доступу http://nbuv.gov.ua/UJRN/htit_2014_4_8

8. Семенов А. П., Винокуров В. А. Газогидратное разделение газовых смесей // Перспективы освоения газогидратных месторождений : Тезисы докладов, Международная конференция (17-18 ноября 2009 г.). Москва, 2009. С. 156–159.

9. Клименко В. В., Скрипник О. В., Личук М. В. Підвищення ефективності використання природного холоду в плодоовочесховищах // Холодильна техніка та технологія. 2013. Т. 49, №6. С. 55–59.

10. Скрипник О. В., Клименко В. В., Святький В. В., Віхтоденко А. А. Виготовлення безпористих деталей з використанням газогідратних технологій // Scientific Horizons – 2015: materials of the XI International scientific and practical conference, september 30 – october 7, Sheffield, UK. – Sheffield: Science and education LTD, 2015. Vol. 11. Technical sciences.Construction and architecture. P. 27–29.

11. Підвищення ефективності видобування і підготовки газу з виснажених родовищ шляхом застосування газогідратної технології / В. В. Клименко, М. Л. Зоценко, О. В. Бандуріна, Л. О. Педченко // Сучасні технології в машинобудуванні, транспорті та гірництві : Вісн. КрНУ ім. М. Остроградського. 2012. Вип. 2(73). С. 92–95.

12. Pavlenko A. M., Pedchenko L. O., Pedchenko M. M. Organization of continuous cycle of production gas hydrate // Modern problems and ways of thir solution in science, transport, production and educatin: SWorld. December 2012. P. 18–27.

13. Behkish A., Lemoine R., Oukaci R., Morsi B. I. Novel correlations for gas holdup in large-scale slurry bubble column reactors operating under elevated pressures and temperatures // Chemical Engineering Journal. 2006. Vol. 115. P. 157–171.

14. Чернов А. А., Мезенцев И. В., Мелешкин А. В., Пильник А. А. Новые методы получения газогидратов // Современная наука исследования, идеи, результаты, технологии. 2015. №1 (16). С. 159–164.

15. Пат. 2457010 РФ МПК B01D 9/00 C1. Способ получения газовых гидратов / Коверда В. П., Решетников А. В., Файзуллин М. З. №2010146944/05; заявл. 17.11.2010; опубл. 27.07.2012, Бюл. 21

16. Thomas D. B. Rapid Gas Hydrate Formation Processes: Will They Work? / D. B. Thomas, E. T. Charles, P. B. Mark // Energies. 2010. №3. P.1154–1175.

17. Dierker M., Schäfer H.J. Surfactants from oleic, erucic and petroselinic acid: Synthesis and properties (англ.) // European Journal of Lipid Science and Technology. 2010. Vol. 112, №1. P. 122.

18. Донцов В. Е. Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при наличии поверхностно-активного вещества // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, №1. С. 89–101.

19. Запорожец Е. П., Шостак Н. А., Клюйко В. В. Исследования процессов образования и диссоциации гидратов // Газовая промышленность. 2016. №9 (743). С. 53–58.

20. Шагапов В. Ш., Ялаев А. В., Шепелькеви О. А. Период индукции гидратообразования при контакте газа и воды // Вестник ТюмГУ. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2015. Т. 1, №2(2). С. 50–58.

21. Phenomenological modeling of hydrate formation and dissociation. / M.C.G. Chacin, R.G. Hughes, F. Civan, C.E Taylor // Advances in the Study of Gas Hydrates. – New York, NY, USA : Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2004. P. 27–38.

22. Bondarenko V., Svietkina O., Sai K. Study of the formation mechanism of gas hydrates of methane in the presence of surface-active substances // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №5/6 (89). Technology organic and inorganic substances. P. 48–55.

23. Бондаренко В. І., Максимова Е. О., Овчинников М.П. Про технологію виробництва штучних газових гідратів // Уголь Украины. 2015. №12. С. 33–37.

24. Овчинников М. П., Гнущевич К. А., Сай К. С. Утилізація шахтного метану дегазаційних свердловин та його транспортування у твердому стані // Геотехнічна механіка. 2014. №115. С. 132–140.

25. Образование гидратов природного газа в дисперсном льду, стабилизированном наночастицами диоксида кремния / Л. С. Поденко, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. . Нестеров // Криосфера Земли. 2017. Т. XXI, №2. С. 43–51.

26. Скрипник О. В., Клименко В. В. Газогідратна технологія утилізації двооксиду вуглецю із сатураторного газу цукрового виробництва // Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. 2011. Вип. 24. Ч. І. С. 257–264.

27. Патент на винахід 121772 UA, МПК B01F 3/04, C10L 3/10. Спосіб отримання газових гідратів у лабораторних умовах / Абдуллах Н. М., Кутний Б.А.№ a 2017 11859; Заявл. 04.12.2017; Опубл. 27.07.2020, Бюл.№14.

28. Kutnyi B., Pavlenko A., Holik Y. Results of experimental studies into the dynamics of mass-exchange processes during synthesis of propane hydrate // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. №4/6 (100). P.16–24. 10.15587/1729-4061.2019.174555.

29. Кутний Б. А. Термодинамічні основи синтезу газових гідратів: монографія. Івано-Франківськ : Видавництво ІФНТУНГ, 2019. 230 с. ISBN 978-966-694-337-1.

30. Pavlenko A., Kutnyi B., Abdullah N. A study of phase transition processes features in liquid-gas systems // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №4/5 (88). P. 43–50.

31. Pavlenko A., Kutnyi B., Holik Yu. Study of the effect of thermobaric conditions on the process of formation of propane hydrate // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №5/5 (89). P. 43–50.

32. Павленко А.М., Кутний Б.А., Абдуллах Н.М. Аналіз умов утворення і дисоціації газових гідратів // Вісник приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 2017. Вип.34. С.60–68.

33. Кутний Б. А., Павленко А. М., Абдуллах Н. М. Аналіз впливу розміру газопарової бульбашки на процес гідратоутворення // Холодильна техніка та технологія. Розділ 2. Енергетика та енергозбереження. 2017. Т.53, №3. С. 21–28. ISSN: 2409-6792

34. Kutniy B., Pavlenko A.M. Mathematical modeling of the thermodynamic process gas-steam bubbles // Academic journal Series: Industrial machine building, civil engineering. Poltava: PoltNTU, 2018. Is. 1 (50). P. 220–226. ISSN 2409-9074

35. Abdullah N., Kutnyi B. Influence of external factors on the process of hydrates development in laboratory conditions // Technology audit and production reserves. 2018. №4/1(42). P.39–45. ISSN 2226-3780

36. Кутний Б. А., Павленко А. М. Математичне моделювання фазовоперехідних процесів у газо-рідинних системах // Енергетика: економіка, технології, екологія : науковий журнал. 2018. №4. С. 105–114.

37. Kutnyi B., Pavlenko A. Experimental researches of the mass-exchange processes dynamics in the propane hydrate synthesis // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2019. Vol.3, №2. P.76–83. ISSN 2544-7017