

Г.К. Лавренченко

Украинская ассоциация производителей технических газов «УА-СИГМА», а/я 271, г. Одесса, Украина, 65026
e-mail: uasigma@paso.net

ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Украинской ассоциацией производителей технических газов «УА-СИГМА» 23-27 мая 2011 г. в Одессе был проведён IV-ый международный семинар «CO₂-2011». Рассматриваемые на семинаре вопросы относились к актуальной проблеме повышения эффективности и экологотехнологической безопасности производства и использования диоксида углерода. Эта проблема представляет интерес для производителей CO₂, многочисленных его потребителей и тех, кто изготавливает различное углекислотное оборудование. Актуальность проблемы обусловлена, с одной стороны, тем, что диоксид углерода — парниковый газ, а с другой — высоколиквидный продукт, в котором нуждаются многие отрасли промышленности. В докладах нашёл отражение обстоятельный анализ указанной проблемы. Сделаны сообщения о новых разработках высокоэффективных энерготехнологических комплексов, потребляющих только природный газ для одновременного производства жидкого диоксида углерода, газообразного азота, электрической и тепловой энергии. Большой интерес у специалистов вызвали доклады о компрессорно-насосных установках, использующих холод аммиака для производства жидкого CO₂ и подачи его на синтез карбамида. Ряд докладов был посвящён изложению имеющегося опыта эффективного и безопасного производства CO₂. Участники семинара приняли резолюцию, призывающую предприятия повышать эффективность производства CO₂, снижать его выбросы в окружающую среду.

Ключевые слова: Диоксид углерода. Парниковый эффект. Экология. Эмиссия CO₂. Риформинг природного газа. Аммиак. Карбамид. Когенерация. Ожижение CO₂. Холодопроизводительность. Компрессорно-насосная установка. Безопасность.

Г.К. Lavrenchenko

PROBLEMS OF IMPROVING THE EFFICIENCY OF MANUFACTURING AND USING OF CARBON DIOXIDE

The Ukrainian Association of Manufacturers of Industrial Gases «UA-SIGMA» on May, 23-27, 2011 in Odessa had been carried out the forth international workshop «CO₂-2011». The questions considered at workshop have been incorporated by an actual problem of increase of efficiency and ecologically-technological safety of manufacture and use of carbon dioxide. In this problem was interested the manufacturers of CO₂, a lot of their customers and those who makes the various carbon dioxide equipment. The urgency of a problem is caused, on the one hand, that carbon dioxide is hotbed gas, on the other hand, the high-consumable product in which many industries require. The detailed analysis of the specified problem was found reflection in reports. The statements on new development of highly effective energotechnological complexes using only natural gas for simultaneous manufacturing of liquid carbon dioxide, gaseous nitrogen, electric and thermal energy was made. The big interest of experts was caused by reports about compressor-pump units using a cold of ammonia for manufacture liquid CO₂ and its submission on synthesis of urea. Participants of a workshop have accepted the resolution calling the enterprises to raise the efficiency of production CO₂, to reduce its emissions in an environment.

Keywords: Carbon dioxide. Greenhouse effect. Ecology. Emission of CO₂. Riforming of natural gas. Ammonia. Urea. Co-generation. Liquefaction CO₂. Cold-productive. Compressor-pump station. Safety.

1. ВВЕДЕНИЕ

С 23-го по 27-ое мая в Одессе в гостинице «Виктория» специалистами различных компаний рассматривался комплекс вопросов, объединённых общей проблемой повышения эффективности и экологотехнологической безопасности производства и использования диоксида углерода. Всё это осуществлялось в рамках организованного Украинской ассоциацией производителей технических газов «УА-СИГМА» IV-го международного семинара по указанной проблеме.

Семинар проводился под эгидой Министерства энергетики и угольной промышленности Украины, Министерства промышленности и торговли РФ, Международной академии холода, Одесской государственной академии холода и при участии Государственной службы горного надзора и промышленной безопасности Украины, Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору России.

Проблема семинара исключительно актуальна, что нашло подтверждение в большом интересе к нему и в обширной программе, объединившей 20 докладов.

Остановлюсь на некоторых основных положениях, которые учитывались при формировании программы, а также при отборе докладов.

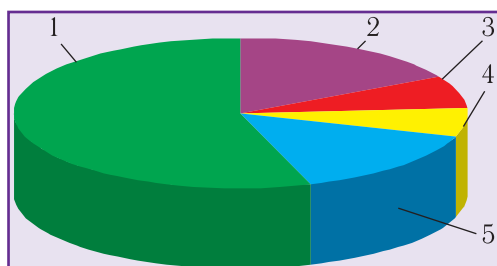


Рис. 1. Вклад различных газов в парниковый эффект (по данным Lawrence Livermore National Laboratory, USA [1]): 1 — CO_2 (55 %); 2 — R12 (17 %); 3 — другие CFC (7 %); 4 — N_2O (6 %); 5 — CH_4 (15 %)

Нами в ходе подготовки семинара принималось во внимание то, что диоксид углерода является высоколиквидным продуктом. Он находит применение в различных отраслях народного хозяйства. Его основные потребители — предприятия пищевого направления; заводы технических газов, производящие различные газовые смеси на основе CO_2 ; заводы крупнотоннажной химии, использующие большие количества CO_2 для выпуска такого высокоэффективного азотного удобрения, как карбамид, а

также для организации процессов пароуглекислотной каталитической конверсии природного газа в производстве метанола и др. Интерес к диоксиду углерода проявляет и холодильная техника. Его используют в качестве эффективного натурального хладагента в холодильных машинах и установках, а также тепловых насосах.

Вместе с тем, нужно учитывать, что диоксид углерода — наиболее распространённый парниковый газ. Поэтому его вклад в глобальные атмосферные процессы является преобладающим (см. рис. 1).

Как известно, все жизненные процессы на Земле в той или иной степени включены в планетарный углеродный цикл и вносят свой вклад в общий углеродный фонд [2]. Рассмотрим основные глобальные потоки CO_2 (см. рис. 2). Так, при вегетации растения используют солнечную энергию для поглощения CO_2 и его превращения в биомассу. Считается, что в этих процессах фотосинтеза из атмосферы поглощается 110 млрд. т углерода. Эта величина намного превышает антропогенные выбросы, т.е. выбросы, связанные с деятельностью человека. Однако из природных источников в атмосферу попадает суммарно такое же количество диоксида углерода: за счёт дыхания растений, животных и людей выделяется 60 млрд. т; разложение наземной биомассы освобождает остальные 50 млрд. т.

Человеческая деятельность, — прежде всего сжигание органического топлива (см. табл. 1), — приводит, как отмечалось, к некомпенсированному выбросу диоксида углерода в атмосферу. Поэтому мировая общественность не зря бьёт тревогу.

Таблица 1. Значения эмиссии CO_2 при производстве 1 кВт·ч электроэнергии тепловыми станциями, использующими различные виды топлива

Топливо	β , кг CO_2 /кВт·ч
Уголь	1,12
Нефть	0,94
Газ	0,57

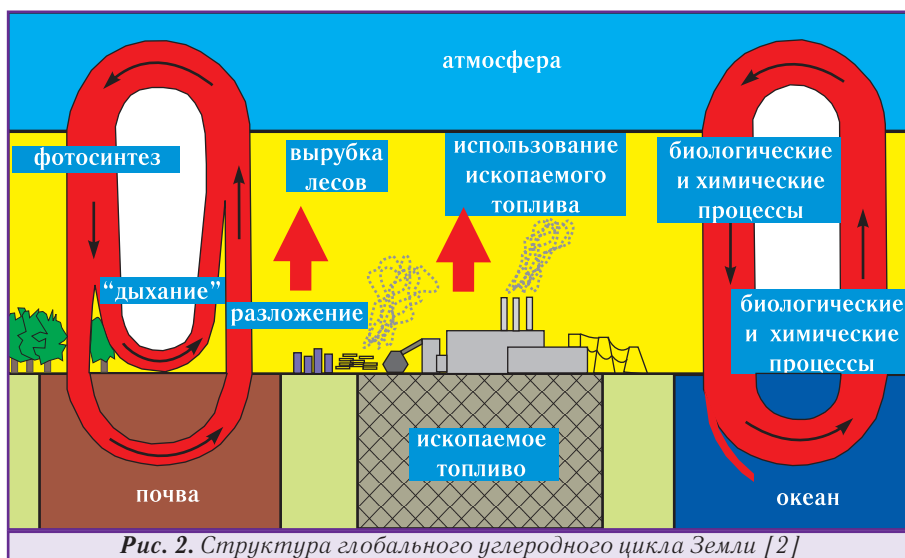


Рис. 2. Структура глобального углеродного цикла Земли [2]

Дальнейшие исследования показали, что при анализе общих экологических последствий производства и использования CO_2 необходимо учитывать не только прямую его эмиссию, но также влияние применяемого энергопотребляющего оборудования на косвенные выбросы CO_2 тепловыми станциями в соответствии с табл. 1.

С учётом указанного для актуализации семинара использовались три главных тезиса:

- Диоксид углерода — парниковый газ. Его выбросы должны регулироваться согласно требованиям ряда международных соглашений. Вместе с тем, он является высоколиквидным продуктом, в котором нуждаются различные отрасли промышленности.

- Требуется обоснованный подход к выбору и дальнейшему использованию процессов и технологий, снижающих прямые и косвенные выбросы CO_2 . Имеется острая потребность в разработке методики экологотехнологической оценки всей цепи «производство-применение CO_2 ».

- Нуждаются в серьёзной модернизации существующие производства как газообразного, так и жидкого диоксида углерода, применяемые процессы, оборудование и технологии. Необходимо рассмотрение новых, более эффективных процессов производства низкотемпературного жидкого диоксида углерода, а также экологически благоприятных областей его использования.

При отборе и докладчиков, и тем для их выступлений принимались во внимание сформулированные тезисы. На основе этого была сформирована информационная составляющая семинара, с которой задолго до начала его работы были ознакомлены представители многочисленных предприятий.

Остановимся на её кратком рассмотрении для того, чтобы, во-первых, составить общее представление об имеющихся достижениях и, во-вторых, дать оценку основным направлениям решения ряда задач, объединённых обсуждаемой проблемой.

2. АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ПРОБЛЕМНЫХ ВОПРОСОВ

Для нас, организаторов семинара, важно было довести до его участников современную информацию о вынесенной для обсуждения актуальной проблеме. Этому, в первую очередь, способствовали отобранные нами доклады. Но сюда можно отнести и заблаговременную их публикацию в нескольких выпусках журнала «Технические газы». Кстати, каждому, кто принял участие в работе семинара, были вручены выпуски журнала за текущий и предыдущий годы.

Первое заседание началось весьма торжественно (см. фото 3) и, — думаю, со мной согласятся те, кто участвовал в работе семинара, — и по-деловому. С приветствием и пожеланиями успешной работы к присутствующим обратился ректор Одесской государственной академии холода д.т.н., профессор *В.В. Притула* (фото 4).



Фото 3. Первое заседание семинара. Участники семинара « CO_2 -2011» (а) и его президиум (б): директор ПКФ «Криопром» ООО (г. Одесса) *И.В. Кириченко*; генеральный конструктор ОАО «Уралкриомаш», к.т.н. *О.Я. Черемных*; заведующий лабораторией ОАО «Научно-исследовательский институт карбамида и продуктов органического синтеза» (г. Дзержинск Нижегородской области), к.т.н. *Ю.А. Сергеев*; заместитель директора по научной работе Института газа НАН Украины, к.т.н. *А.И. Пятничко*; директор ООО «АвтоГазТранс» (г. Самара) *С.В. Труфанова*; ректор Одесской государственной академии холода, президент Международной академии холода (укр. отделение), засл. деятель науки и техники Украины, д.т.н., профессор *В.В. Притула* (слева направо)

Во время пленарного заседания, открывающего работу семинара, от Ассоциации «УА-СИГМА» были сделаны два доклада. Первый из них посвящался рассмотрению актуальности проблемы семинара « CO_2 -2011», его целей и обсуждаемых задач. Укрупнённо цели семинара можно свести к следующему:

- Ознакомление с новыми исследованиями, разработками и освоенными в производстве видами оборудования для эффективного получения CO_2 из различных сырьевых источников.
- Рассмотрение основных направлений эффективного и экологически благоприятного производства и применения диоксида углерода.
- Изучение опыта безопасной эксплуатации оборудования, его реконструкции и модернизации.



Фото 4. В приветственном слове В.В. Притула отметил высокую актуальность обсуждаемой проблемы. Он сообщил о больших возможностях Одесской государственной академии холода в подготовке специалистов, проведении научных исследований для предприятий отрасли низкотемпературных технических газов и, в частности, для тех, кто производит и использует диоксид углерода, а также выпускает необходимое для этого оборудование. В заключение В.В. Притула пожелал участникам семинара успешной работы

Во втором докладе «Экологотехнологические и энергетические аспекты производства и использования диоксида углерода» излагались преимущественно результаты исследований, выполненных Ассоциацией. Кратко комментируя этот доклад, нужно, прежде всего, вспомнить, какие и в какой последовательности принимались международные соглашения о регулировании выбросов в атмосферу диоксида углерода и других химических веществ. Так, в 1985 г. представители многих стран скрепили подписями Венскую конвенцию о мерах по защите озонового слоя Земли. Монреальский Протокол о регулировании использования и последующего запрета озоноразрушающих веществ был принят позже, в 1987 г. Этим Протоколом было введено понятие потенциала разрушения озонового слоя ODP (Ozone Depleting Potential). Позже установили, что возможное разрушение озонового слоя под влиянием эмиссии некоторых веществ, например, хлорфторуглеродов, и прогнозируемое специалистами глобальное потепление из-за роста содержания в атмосфере парниковых газов оказываются тесно взаимосвязанными. Это обусловило появление более жёсткой редакции Монреальского Протокола (1992 г., Копенгаген). В ней был введён такой показатель, как потенциал глобального потепления GWP (Global Warming Potential) (см. табл. 2).

Таблица 2. Значения потенциала глобального потепления GWP некоторых веществ

Вещество	GWP
R12	4500
R22	5100
CO ₂	1
CH ₄	21

Из табл. 2 видно, какими высокими являются значения GWP таких хладагентов, как R12 и R22. Эмиссия 1 кг этих хладагентов эквивалентна 4500 кг и 5100 кг, соответственно, эмиссии CO₂.

Затем последовало принятие в 1997 г. Киотского протокола об ограничении и регулировании выбросов в окружающую среду парниковых газов. Все указанные международные документы были ратифицированы странами-участницами соглашений. Их выполнение контролируется как на государственных, так и международном уровнях. Регулярно представителями разных стран обсуждается ход выполнения принятых обязательств. Сошлюсь на одно из последних таких мероприятий. С 28 ноября по 10 декабря 2005 г. в Монреале проходила конференция ООН по изменению климата, в которой приняли участие более 9 тыс. учёных и политических деятелей. На форуме было объявлено о начале процессов по редукации парниковых газов в соответствии с требованиями Киотского Протокола. На нём были утверждены Марракешские соглашения о правилах торговли эмиссионными квотами. Через четыре года после этого, с 7 по 19 декабря 2009 г., в Копенгагене была проведена 15-ая Климатическая конференция сторон рамочной конвенции ООН по изменению климата. В её работе приняли участие представители 193-ёх государств. На конференции было принято Копенгагенское соглашение, представляющее политическую декларацию о необходимости подготовки нового международного договора по управлению выбросами парниковых газов.

Как бы до сих пор не утверждали некоторые скептики, все эти документы о международных договорённостях чрезвычайно важны для снижения уровня антропогенного воздействия мировой хозяйственной системы на глобальные процессы. Легко заметить, что основные проявления антропогенной деятельности сосредоточены в средней части рис. 2. Её влияние при непрерывном росте на каком-то этапе может внести необратимые изменения в два природных пока ещё саморегулирующихся цикла, показанных в правой и левой частях рис. 2.

В настоящее время многие прогрессивно мыслящие общественные деятели обращают внимание на необходимость организации функционирования мировой экономики в соответствии с концепцией устойчивого развития. Под этим понимается обеспечение динамичного роста при максимально рациональном использовании природных ресурсов и сохранении благоприятной окружающей среды для будущих поколений. Ассоциация своей деятельностью всячески содействует следованию концепции устойчивого развития. С целью ознакомления участников семинара и читателей журнала «Технические газы» с названной концепцией нами в двух выпусках журнала опубликованы посвящённые этой проблеме фундаментальные статьи профессора В.М. Бродянского [3,4].

В докладе был изложен общий подход к энерго-экологическому анализу производства и применения CO₂. Одно из его положений — снижение затрат энергии при производстве CO₂, так как при этом ре-

шаются две взаимосвязанные задачи: энергосбережение, в целом, и уменьшение экологических последствий, обусловленных косвенной эмиссией CO₂. Было показано, как в конкретных технологиях могут решаться эти задачи. Были приведены показатели разработанных Ассоциацией процессов, схем и технологий, способствующих существенному снижению энергозатрат [5]. Интерес у присутствующих вызвало обоснованное нами и частично уже внедрённое предложение [6] о возможности снижения расхода природного газа в комплексах для получения CO₂ из продуктов сгорания (см. рис. 5). При реализации указанной технологической схемы, в которой возможно использование дополнительного количества дымовых газов от внешнего объекта (тепловой станции, котельного агрегата и т.п.), удаётся сохранить прежнюю производительность углекислотного комплекса, но с существенно меньшими затратами (не менее 30 % от существующих) природного газа. На рис. 6 показано, что при дополнительном использовании дымовых газов, которые выбрасываются в окружающую среду внешним объектом, затраты природного газа снижаются с 510 до 357 м³/ч, а производительность установки остаётся прежней (1000 кг/ч жидкого CO₂).

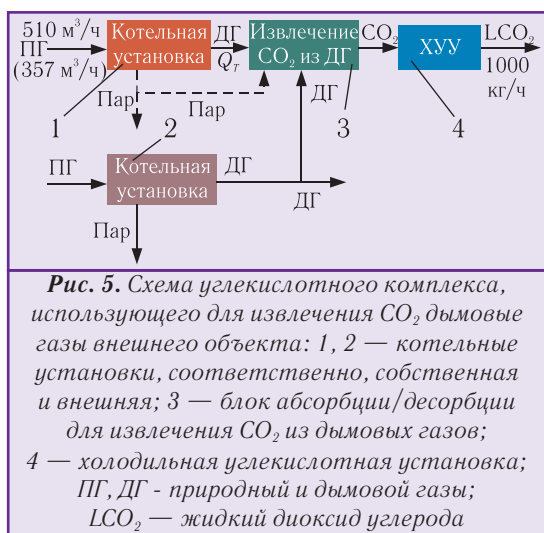


Рис. 5. Схема углекислотного комплекса, использующего для извлечения CO₂ дымовые газы внешнего объекта: 1, 2 — котельные установки, соответственно, собственная и внешняя; 3 — блок абсорбции/десорбции для извлечения CO₂ из дымовых газов; 4 — холодильная углекислотная установка; ПГ, ДГ — природный и дымовой газы; LCO₂ — жидкий диоксид углерода

С большим вниманием участники семинара отнеслись к нашим работам по дальнейшему совершенствованию разрабатываемых многоцелевых энерготехнологических комплексов с процессами когенерации и тригенерации, предназначенных для одновременного производства низкотемпературного жидкого CO₂, чистого газообразного азота, электрической и тепловой энергии [7,8]. Некоторые результаты научно-исследовательских и технологических работ этой направленности уже применяются в новых более эффективных углекислотных установках [6]. Структурная схема комплекса приведена на рис. 6. Он может функционировать автономно, используя лишь природный газ. Производимой комплексом энергии хватает не только для привода холодильной углекислотной установки, но и для обеспечения ею других потребителей. Наши исследования показывают, что эксер-

гетический КПД такого комплекса в 10 раз выше его значения, характерного для традиционной установки.

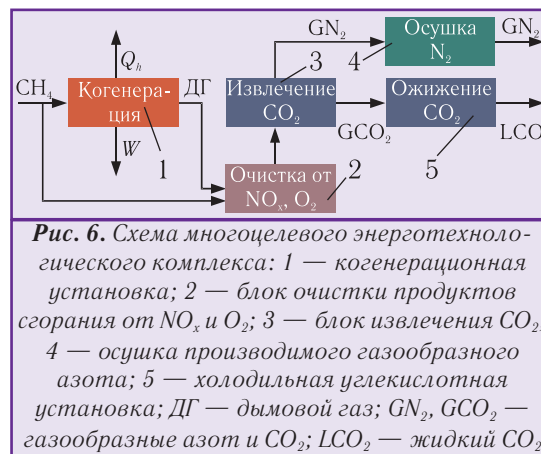


Рис. 6. Схема многоцелевого энерготехнологического комплекса: 1 — когенерационная установка; 2 — блок очистки продуктов сгорания от NO_x и O₂; 3 — блок извлечения CO₂; 4 — осушка производимого газообразного азота; 5 — холодильная углекислотная установка; ДГ — дымовой газ; GN₂, GCO₂ — газообразные азот и CO₂; LCO₂ — жидкий CO₂

В докладе отмечалась необходимость совершенствования комплексов паровоздушной конверсии природного газа для получения смеси N₂-H₂, применяемой для синтеза аммиака. При её очистке получают большие количества CO₂ (см. рис. 7). Необратимость процессов конверсии природного газа довольно существенна. На её долю, как следует из эксергетического анализа, приходится 16 % потерь. Особенно значительны потери в процессах очистки смеси N₂-H₂ от CO₂ методом абсорбции/десорбции. Каковы же общие затраты в наиболее распространённых агрегатах синтеза аммиака? Например, энергоёмкость производства NH₃ в агрегатах АМ-70 и АМ-76, т.е. сумма теплотворной способности расходуемого природного газа и затрачиваемой электроэнергии, составляет почти 11,0 Гкал/т NH₃. Затраты в отделении абсорбционной очистки при этом достигают 10 % от общих затрат. Один из путей повышения экономичности процессов абсорбции/десорбции — замена применяемых абсорбентов на более эффективные. Такую работу по переходу на новый абсорбент (метилдиэтанол-амин) успешно выполнили на предприятиях «Куйбышевазот», «Невинномысский азот» (Ставропольский край), «НАК Азот» (г. Новомосковск Тульской обл.). В результате удалось добиться экономии энергоресурсов в 24 Гкал/ч или на 38 % от общих затрат на извлечение CO₂. Дальнейшее совершенствование эксплуатируемых агрегатов синтеза аммиака, внедрение в их структуру новых конструктивных и схемных решений приведёт к более существенному снижению общих затрат. Необходимо указать, что современные агрегаты расходуют 7,5-8,0 Гкал/т NH₃, в то время как существующие — до 11,0 Гкал/т NH₃.

В заключительной части участники семинара были ознакомлены с предложениями Ассоциации по налаживанию сотрудничества с предприятиями, производящими и использующими диоксид углерода. Все предложения основывались на имеющемся существенном заделе, который создан научно-исследовательским сектором Ассоциации в последние годы. Они сводятся к следующему:

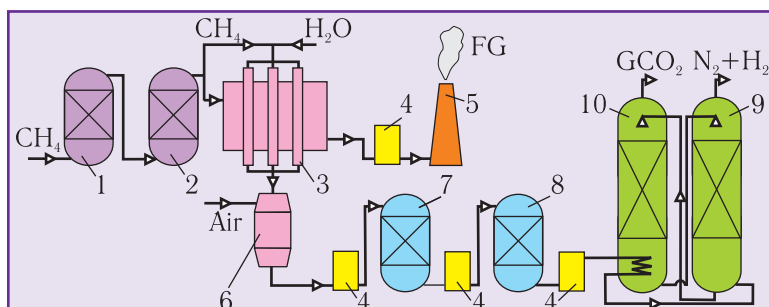


Рис. 7. Принципиальная схема получения газообразного CO_2 как побочного продукта производства азотоводородной смеси конверсией природного газа: 1 — реактор гидрирования; 2 — реактор сероочистки; 3 — трубчатый реактор парового риформинга; 4 — утилизатор теплоты; 5 — дымовая труба; 6 — шахтный реактор воздушного риформинга; 7, 8 — высокотемпературный и низкотемпературный конвертеры CO ; 9, 10 — абсорбер и десорбер CO_2 , соответственно

- Разработка технологической части проектов модернизации углекислотных станций по результатам их обследований.

- Подготовка рекомендаций по повышению производительности традиционно используемых компрессорных линий подачи газообразного CO_2 под давлением 15-20 МПа на синтез карбамида.

- Выполнение технологических проектов повышения эффективности аммиачных холодильных установок (компрессорного или абсорбционного типов), работающих в составе агрегатов синтеза аммиака.

- Создание экономичных компрессорно-насосных установок для ожижения CO_2 и подачи его насосами на синтез карбамида.

Проведение этих работ специалистами Ассоциации в контакте с предприятиями позволит снизить затраты при производстве низкотемпературного жидкого диоксида углерода и его использовании в современных технологиях синтеза карбамида. При этом будут улучшаться и экологотехнологические показатели предприятий.

Эти и другие предложения Ассоциации вызвали интерес у участников семинара. Направления возможного сотрудничества Ассоциации с рядом предприятий обсуждались с их представителями, присутствующими на семинаре.

Заслушивание докладов началось с выступления главного инженера ООО «АвтоГазТранс» (г. Самара, РФ), к.т.н. *С.П. Алимов* (фото 8), который сообщил, что после наблюдавшегося ранее снижения спроса на углекислотное оборудование, заметно его увеличение. Одновременно с этим существенно разнообразились требования потребителей к показателям углекислотной техники. В связи с этим предприятием расширена номенклатура резервуарного оборудования и модельного ряда углекислотных газификаторов; улучшены характеристики стендового оборудования для испытания баллонов; налажен выпуск специализированной шаровой арматуры для комплектации как резервуаров, так и углекислотных газификационных станций [9]. На предприятии уделяется внимание совершенствованию управления на

различных уровнях. Сертифицирована система менеджмента качества на соответствие требованиям ISO 9001:2008, получены свидетельства о допуске к работам. Всё это позволяет предприятию обеспечивать повышение безопасности объектов капитального строительства как на этапе выполнения проектов, так и непосредственно в ходе монтажных и пусконаладочных работ.

С тремя докладами выступил начальник научно-исследовательского сектора Ассоциации «УА-СИГМА» *А.В. Копытин* (фото 9). В первом из них были рассмотрены способы и схемы улавливания CO_2 из дымовых газов тепловых электростанций (ТЭС). Только ТЭС Украины используют в год 46 млн. т условного топлива.

Эмиссия CO_2 в атмосферу, связанная с производством электрической и тепловой энергии всеми ТЭС Украины, составляет около 100 млн. т CO_2 в год. В докладе были приведены данные о различных технологиях извлечения CO_2 из дымовых газов станций [10]. Отмечено, что получены обнадеживающие результаты по разработке и внедрению малозатратных способов извлечения CO_2 . В качестве примера приведены характеристики пилотной установки по производству 1600 кг/ч (15000 т/год) жидкого диоксида углерода на действующий ТЭС компании «WeEnergies» мощностью 35 МВт. В установке по извлечению CO_2 в качестве сорбента применялся холодный раствор аммиака. Стоимость получаемого CO_2 на указанной ТЭС при использовании этого абсорбента должна составить 19 долл. США/т CO_2 . Это в три раза меньше, чем в установке, которая использовала бы моноэтаноламин.



Фото 8. «Развитие производства углекислотного оборудования на предприятии, — отметил С.П. Алимов, — идёт по пути расширения модельных рядов полуприцепов-цистерн, резервуаров, газификаторов и другой техники. При этом осуществляется широкая унификация комплектующих изделий и типизация технологических процессов, что позволяет добиваться высоких надёжности и качества выпускаемых изделий»



Фото 9. В докладах А.В. Копытина содержалась новая информация об эффективных технологиях извлечения CO_2 из дымовых газов тепловых станций; была сделана оценка энергоэкологической эффективности переработки биогаза в комплексах различной структуры; приведены характеристики многопродуктового интегрированного комплекса, содержащего воздухоразделительную установку и улекислотную станцию с когенерационной установкой, потребляющей природный газ

Второй доклад А.В. Копытина содержал результаты оценки энергоэкологической эффективности переработки биогаза в комплексах различной структуры [11]. Эта работа выполнялась Ассоциацией совместно с Институтом газа НАН Украины. В ней решались две задачи: получение биометана в результате очистки от CO_2 биогаза полигонов твёрдых бытовых отходов (ТБО); существенное снижение эмиссии парниковых газов, которые с полигонов попадают в окружающую среду. При анализе способов переработки биогаза учитывалось как прямое влияние эмиссии самого диоксида углерода на парниковый эффект, так и косвенное увеличение эмиссии из-за возможных дополнительных выбросов CO_2 , связанных с затратами электроэнергии и теплоты на привод оборудования, используемого в рассматриваемых комплексах [12]. Для оценки энергоэкологических показателей комплексов по переработке и использованию биогаза в качестве критерия применялось значение эквивалента глобального потепления TEWI (Total Equivalent Warming Impact). А.В. Копытин сообщил, что в Украине насчитывается 4,5 тыс. полигонов ТБО общей площадью 7,5 тыс. га. Полигоны существенно усугубляют экологическую ситуацию, выделяя метан в атмосферу. Так как метан обладает в 21 раз более высоким парниковым эффектом, чем CO_2 , то его выбросы эквивалентны эмиссии 16

млн. т диоксида углерода. Для анализа был выбран один из полигонов ТБО с выделением $4000 \text{ nm}^3/\text{ч}$ биогаза. Показано, что этот расход эквивалентен годовой эмиссии в окружающую среду примерно 300 тыс. т CO_2 . Установлено, что переработка биогаза снижает его негативное влияние на парниковый эффект. Даже в случае его сжигания эмиссия уменьшается почти в пять раз, т.е. до 60 тыс. т CO_2 . В докладе был приведён ряд примеров более эффективной переработки биогаза. Например, в комплексе (см. рис. 10) предусмотрена выработка электрической и тепловой энергии на полигоне ТБО с одновременным доведением биогаза до сжиженного (СПГ) и компримированного (КПГ) природного газа. Для этого весь биогаз поступает на очистку от CO_2 в абсорбционно-десорбционной установке. В результате дальнейшей переработки свалочного газа его калорийность повышается: исходный биогаз имел — 16315 кДж/кг, а полученные КПГ — 43871 кДж/кг и СПГ — 49754 кДж/кг. Годовая эмиссия CO_2 в окружающую среду данного комплекса составит 16,27 тыс. т CO_2 . При условии, что после использования в автотранспортных средствах произведённых КПГ и СПГ выделяется в окружающую среду дополнительные объёмы CO_2 , его общая годовая эмиссия повысится до 36,3 тыс. т. Несмотря на это, эмиссия по сравнению с необустроенным полигоном снизится в 8,3 раза.

Третий доклад, с которым выступил А.В. Копытин, представлял дальнейшее развитие работы Ассоциации, опубликованной ранее [13]. Эта разработка, защищённая сейчас патентами Украины и РФ, может найти применение при создании эффективных комплексов в тех местах, где более дефицитной является электроэнергия, чем природный газ. А такие регионы не редкость, что подтвердили контакты с участниками семинара, высоко оценившими разработку Ассоциации.

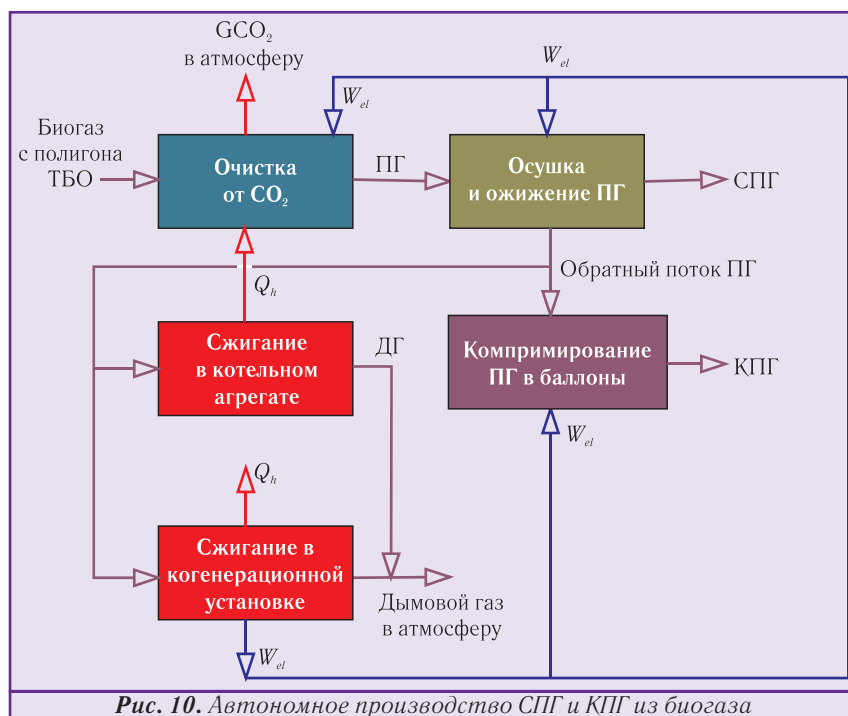


Рис. 10. Автономное производство СПГ и КПГ из биогаза

На прошлом, III-ем международном семинаре «CO₂-2009» (18-22 мая 2009 г.), многих заинтересовал доклад, в котором сообщалось о возможности подачи насосом жидкого диоксида углерода в агрегат синтеза карбамида [14]. В ходе состоявшегося семинара «CO₂-2011» было заслушано выступление ведущего лабораторий технологии карбамида ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза» (г. Дзержинск Нижегородской области, РФ), к.т.н. Ю.А. Сергеева (фото 11) об использовании жидкого диоксида углерода для поддержания стабильной нагрузки на агрегат синтеза карбамида [15]. Актуальность этой разработки обусловлена тем, что используемые сейчас для подачи сжатого до 15 МПа CO₂ компрессоры, во-первых, работают нестабильно, во-вторых, нуждаются в периодических остановках для проведения технического обслуживания и ремонта. Авторы доклада предлагают в этих ситуациях прибегать к подаче в агрегат получения карбамида жидкого диоксида углерода. В докладе рассматривались несколько вариантов схем использования жидкого CO₂ с этой целью. Чтобы снизить капитальные затраты, не расходовать теплоноситель и упростить схему подачи, разработан специальный узел ввода диоксида углерода в агрегат синтеза карбамида.



Фото 11. В выступлении Ю.А. Сергеева была приведена информация о капитальных затратах на реализацию различных способов подачи жидкого диоксида углерода. Расчёты окупаемости затрат показали, что предлагаемая технология в зависимости от выбранного способа может окупиться в сроки от одного года до нескольких месяцев в зависимости от конъюнктуры цен

Для внедрения технологии подачи жидкого диоксида углерода под давлением в агрегат синтеза карбамида необходимы эффективные резервуары для хранения низкотемпературного жидкого CO₂ и насосы высокого давления. Такое оборудование изготавливает одесское предприятие ПКФ «Криопром» ООО. С докладом, в котором приводились характеристики ёмкостного и насосного углекислотного оборудования, выступил на семинаре ведущий специалист предприятия Н.В. Руцак (фото 12). Особенно подробно он ос-

тановился на анализе достоинств уникальной ёмкости для низкотемпературного жидкого CO₂ объёмом 100 м³ (см. фото 13) и насосах для подачи жидкого CO₂ на синтез карбамида. Успешное использование указанного оборудования в реальных заводских условиях имеет большое значение, так как показывает, каким образом можно наращивать выпуск карбамида в условиях, когда уже исчерпаны возможности повышения производительности существующих компрессорных установок.



Фото 12. «Наше предприятие выпускает широкий ряд современного углекислотного оборудования, в том числе и для реализации новой технологии насосной подачи с высоким давлением жидкого диоксида углерода в агрегат синтеза карбамида. Оборудование хорошо себя зарекомендовало при его использовании с этой целью в течение нескольких лет на ОАО «Одесский припортовый завод», — так начал своё выступление Н.В. Руцак



Фото 13. Цистерна для хранения 100 м³ жидкого низкотемпературного CO₂ на территории ОАО «Одесский припортовый завод»

В настоящее время растёт спрос на оборудование для железнодорожных и мультимодальных перевозок низкотемпературных сжиженных газов, в том числе и диоксида углерода. Поэтому многих участников семинара заинтересовал доклад генерального конструктора ОАО «Уралкриомаш» (г. Нижний Тагил, РФ), к.т.н. О.Я. Черемных (фото 14). Он привёл характеристики хорошо известных и востребованных стационарных и

транспортных средств для жидкого низкотемпературного CO_2 . Перспективным изделием является контейнер-цистерна модели КЖЦУ-14/2,0, предназначенная для мультимодальных перевозок продукта (рис. 15). При общем объёме 14 м^3 и коэффициенте заполнения $0,87$ контейнер-цистерна имеет вместимость почти 14 т жидкого диоксида углерода. Применяемая теплоизоляция — порошковая, температурный диапазон эксплуатации — $-50...+60 \text{ }^\circ\text{C}$.



Фото 14. Предприятие, как сообщил О.Я. Черемных, разрабатывает и изготавливает для хранения жидкого низкотемпературного диоксида углерода стационарные резервуары горизонтального и вертикального исполнения с объёмами до 100 м^3 . Для перевозки жидкого CO_2 , также производятся железнодорожные цистерны и контейнеры-цистерны

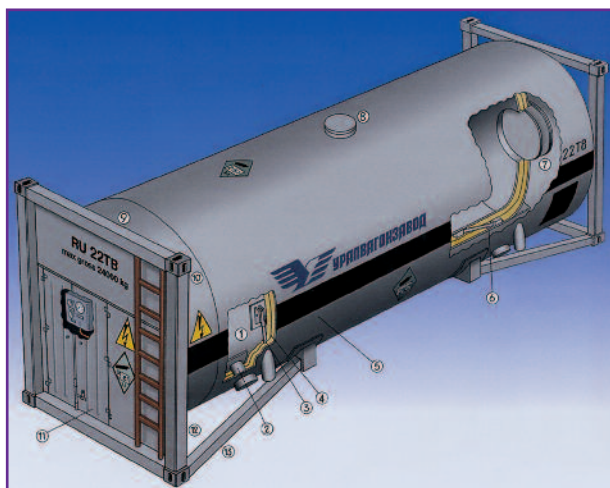


Рис. 15. Контейнер-цистерна для жидкого CO_2 : 1 — сосуд; 2 — опора тяговая; 3 — тяга вертикальная; 4 — изоляция; 5 — оболочка; 6 — тяга продольная; 7 — люк-лаз; 8 — люк уровнемера; 9 — поперечная балка; 10 — фитинг; 11 — арматурный отсек; 12 — угловая стойка; 13 — укосы

Производителем различных компрессоров для компримирования CO_2 является известное предприятие ОАО «Сумское НПО им. М.В. Фрунзе». На нём постоянно ведётся работа по улучшению характеристик производимых для диоксида углерода компрессо-

ров. Результаты этой работы были обобщены в докладе «Направления совершенствования поршневых компрессоров для диоксида углерода и других газов», с которым выступил ведущий конструктор отдела поршневых машин П.К. Попельнух (фото 16). Предприятие выпускает ряд хорошо востребованных моделей поршневых компрессоров для CO_2 . Только 16-тонных компрессоров 4ГМ16-100/200 произведено несколько десятков штук. Они успешно работают в линиях подачи CO_2 на синтез карбамида. Экономические условия, в которых сегодня работают предприятия-заказчики компрессоров, объективно зависят как от уровня промышленности в целом, так и уровня энергопотребления, качества и надёжности выпускаемого оборудования. Это обусловило реализацию нового подхода к совершенствованию газовых компрессоров, производимых предприятием. В основе подхода — постоянный поиск эффективных решений, использование результатов собственных научно-исследовательских работ, внедрение передовых технологий в создание конкурентоспособной продукции [16].



Фото 16. В выступлении П.К. Попельнух показал, что реализуемая на предприятии программа по оснащению углекислотных компрессоров современными самодействующими клапанами и уплотнителями увеличивает их производительность без замены электропривода при одновременном снижении мощности на $5-10 \%$. Новые установки оснащаются САУ на базе программируемых контроллеров, которые позволяют включить их в АСУ ТП линий производства карбамида

Два доклада о характеристиках новых изделий были сделаны от компании ООО «НПО Мониторинг» (г. Москва). С первым из них выступил генеральный директор компании, к.т.н. Н.В. Павлов (фото 17). В нём рассказывалось о разработке и организации производства моноблоков для поставок потребителям чистых компримированных газов и газовых смесей. Моноблоки представляют собой сборки индивидуальных баллонов известной компании «Worthington Cylinders GmbH» из Австрии. Моноблоки как источники газов рационально использовать при объёмах их потребления $10-15 \text{ нм}^3/\text{ч}$. Они могут устанавливаться на газо-

разрядные лампы по несколько единиц в одну или две ветви. Применяемые в моноблоках баллоны обладают рядом преимуществ. Так, масса 50-литрового баллона с рабочим давлением 20 МПа почти в два раза ниже массы баллона российского производства с аналогичными параметрами. Порошковая покраска баллонов позволяет обеспечить высокие защитные свойства от коррозии и привлекательный внешний вид. Со вторым докладом выступил директор этой же компании К.А. Иванов (фото 18). В нём приводилась информация о разработке и выпуске компанией эффективных атмосферных испарителей. В их конструкциях используются продольно-орезьбённые трубы специального профиля из алюминия марки 6060 [17]. Сборка испарителей осуществляется на собственных производственных площадях компании. По производительности, отнесённой к единице массы аппарата, атмосферные испарители прямой газификации средней и малой мощности, выпускаемые компанией, при сопоставимых условиях не уступают, а зачастую и превосходят многие зарубежные аналоги.



Фото 17. Из доклада Н.В. Павлова можно было заключить, что производимые компанией моноблоки улучшенного типа пользуются большим спросом. Так как налажен выпуск моноблоков нескольких типов, для оперативного оформления заказов используется алгоритм формирования их кодов, позволяющий идентифицировать изделия

Разработчики оборудования для производства и использования диоксида углерода стремятся применять в нём высококачественную арматуру. Поэтому специалисты, участвующие в работе семинара, ожидали сообщения от компании «Herose GmbH» (Германия). Доклад о производимой компанией арматуре, предназначенной для работы в среде диоксида углерода, сделал Вацлав Влчек (фото 19). В выступлении им была дана общая характеристика широких возможностей «Herose GmbH» по разработке и производству эффективной и надёжной арматуры для различных газов и разнообразных условий её применения. Были обстоятельно рассмотрены показатели регулирующей и запорной арматуры для CO₂, а также предохранительные клапаны для CO₂ из бронзы и нержавеющей стали, в том числе и переключаемые.

Докладчик сообщил о производстве компанией новых перспективных вентилях типа 01541 с гибким шпинделем (Flex shaft). Применяемые ранее подобные конструкции состояли из 9-ти частей. Новая конструкция содержит только один элемент [18]. Вентили с гибким шпинделем имеют повышенную долговечность, обеспечивают лучшее уплотнение и позволяют осуществлять его быструю замену. Шпиндели для вентилях типа 01541 изготавливаются либо из бронзы, либо из нержавеющей стали. Уплотняющий элемент — из специальной пластмассы или нержавеющей стали. Вентили этого типа обладают более высокой пропускной способностью по сравнению с часто применяемыми клапанами типа 01341.



Фото 18. «Компания «НПО Мониторинг» при разработках атмосферных испарителей различной производительности максимально унифицирует их конструкции. Для облегчения заказа, — пояснил К.А. Иванов, — создан алгоритм формирования кода испарителя»



Фото 19. С основным докладом об арматуре компании «Herose GmbH» выступил Вацлав Влчек (справа). Однако на вопросы специалистов пришлось отвечать не только ему, но и менеджеру по продажам компании Ральфу Данкерт-Паулсену (слева)

Потребление диоксида углерода в виде газа, жидкого продукта и сухого льда растёт. Появляются новые технологии, основанные на использовании CO₂. Для удовлетворения спроса на этот продукт создаются угле-

кислотные станции и заводы. Несколько заводов по производству CO_2 построено «АСР Group» (Бельгия). С презентацией оборудования и технологий этой компании выступил директор «АСР Украина» *В.Н. Ярмола* (фото 20). Компания с 1897 г. занимается производством и реализацией диоксида углерода. В настоящее время «АСР Group» располагает тремя углекислотными заводами: «Carbolim» (Гелен, Нидерланды); «Carboudou» (Тертр, Бельгия) и «Carbowil» (Влоцлавек, Польша). Все они сооружены вблизи аммиачных заводов, чтобы оттуда кратчайшим путём получать газообразный CO_2 . Суммарная годовая производительность заводов — 660 тыс. т низкотемпературного жидкого CO_2 . «АСР Group» имеет два представительства: «АСР Polska» и «АСР Украина». Центральный офис компании «АСР Zolder» находится в Бельгии. В докладе были освещены области использования CO_2 . Внимание специалистов привлекли перспективные направления применения гранулированного сухого льда, а также оборудования «Gold Jet» для его получения.



Фото 20. Заводы компании по информации *В.Н. Ярмолы* (а), получая сырой CO_2 с аммиачных заводов, тщательно его очищают и ожижают. Крупным потребителям CO_2 продукт доставляется в ж/д цистернах или полуприцепами. Мелким потребителям жидкий CO_2 высокого и низкого давлений отпускается с многочисленных наполнительных станций. Во время семинара директору компании «АСР Украина» *В.Н. Ярмоле* был вручен сертификат о приёме компании в состав ассоциации «УА-СИГМА» (б)

В настоящее время непрерывно растёт количество потребителей различных газовых смесей, в том числе и на основе CO_2 . Зачастую такие смеси необходимо создавать, во-первых, из чистых исходных компонентов, во-вторых, с довольно точным их содержанием. Рассмотрению подходящих для этих целей методов и технологий было посвящено выступление старшего научного сотрудника ООО «Айсблик» (Одесса), к.т.н. *О.В. Дьяченко* (фото 21). В докладе были представлены усовершенствованные компанией способы динамического, весового и манометрического приготовления смесей. Обращалось внимание на некоторые особенности производства смесей в тех случаях, когда один из компонентов, например, CO_2 и N_2 , находится в жидком состоянии. Показано, что все используемые схемы обеспечивают высокую точность дозирования смесей, так как комплектуются современными приборами и устройствами. Особое внимание в докладе было уделено оборудованию, позволяющему дозирование и смешение газов проводить по точным способам.



Фото 21. «Газовые смеси на основе CO_2 и редких газов He , Ne , Ar , Kr , Xe широко используются в различных сферах, например, в криогенике, медицине, в метрологии в качестве поверочных, в электротехнике и электронике», — отметила в докладе *О.В. Дьяченко*

Диоксид углерода как хладагент переживает второе рождение. Первая углекислотная холодильная машина была построена 130 лет назад в 1881 г. в Германии *Карлом фон Линде*. С 1889 г. английская компания «Hall» наладила производство двухступенчатых холодильных машин, работающих на CO_2 . Первые машины для пищевой промышленности стала выпускать датская компания «Sabroe». В настоящее время многие компании, занимающиеся производством холодильных машин, ведут разработки и выпускают системы охлаждения, в которых CO_2 используется в качестве эффективного хладагента. Холодильные машины, работающие на CO_2 , реализуют термодинамические циклы как в докритических, так и в сверхкритических областях. В промышленных каскадных холодильных машинах в нижней ветви чаще всего используют докритический цикл на диоксиде углерода. В

верхней ветви применяется в качестве хладагента аммиак либо один фторуглеродов. Диоксид углерода как хладагент обладает рядом положительных свойств, например, высоким значением удельной объёмной холодопроизводительности. Его недостаток — высокое значение критического давления и низкое значение критической температуры. При смешении CO_2 с этаном (R170) и пропаном (R290) значение критического давления у смеси оказывается ниже, чем у чистого диоксида углерода (R744). Такие бинарные смеси могут найти применение в холодильных машинах, производящих холод как в изотермических, так и в неизотермических условиях. Для расчёта термодинамических свойств смесей R170/R744 и R290/R744 д.т.н., профессором Одесского национального морского университета А.А. Вассерманом разработаны единые уравнения состояния. Наличие весьма точных уравнений состояния позволило обстоятельно исследовать энергетические характеристики циклов холодильных машин, а именно их холодильные коэффициенты ε и удельные объёмные холодопроизводительности q_v . В выступлении А.А. Вассермана было показано, как изменяются ε и q_v при варьировании составов смесей, температур конденсации и кипения (фото 22).



Фото 22. Профессор А.А. Вассерман на основе исследований термодинамических циклов холодильных машин получил результаты, которые позволяют в зависимости от температур конденсации и кипения выбирать наиболее приемлемые составы смесей CO_2 с этаном или пропаном для производства холода в условиях, близких к изотермическим, или при переменных температурах, что требуется для охлаждения потоков газов или жидкостей

С эффективной технологией решения экологических проблем автомобильного транспорта ознакомил специалистов руководитель отдела продаж компании АО «Асчета» (филиал «Gaschema») (Литва) Дайнюс Пупинис (фото 23). С этой целью для выполнения жёстких экологических норм Евро-4 и Евро-5 предлагается в транспортных средствах с дизельными двигателями пользоваться системой селективной каталитической нейтрализации (SCR). Технология SCR основана на впрыске строго дозированного количества реагента

«AdBlue» в поток отработанных газов в присутствии катализатора (пятиоксида ванадия) [19]. В результате происходит химическая реакция превращения вредных оксидов азота NO_x в безвредные вещества — азот и воду. Авторские права на «AdBlue» принадлежат Ассоциации автомобильной промышленности Германии. Продукт представляет собой раствор 32,5 % карбамида высшей степени очистки в деминерализованной воде.



Фото 23. Дайнюс Пупинис в выступлении обратил внимание на то, что при использовании SCR-системы снижается потребление топлива на 3-5 %. При этом расход «AdBlue» составляет 4-5 % от расхода топлива. С учётом того, что в Европе стоимость дизельного топлива выше стоимости «AdBlue», происходит снижение общих затрат

3. ЗАВЕРШЕНИЕ РАБОТЫ СЕМИНАРА И НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ

Высокий уровень состоявшихся докладов, насыщенность их большим объёмом современной информации, с одной стороны, и активное заинтересованное участие слушателей в их обсуждении, с другой, дали возможность нам как организаторам семинара вручить им сертификаты, подтверждающие повышение квалификации по актуальной проблеме повышения эффективности и экологотехнологической безопасности производства и использования диоксида углерода.

Большинство докладов заранее было оформлено авторами в виде статей. Выпуски журналов «Технические газы», в которых они были опубликованы, вручались нами участникам семинара в первый же день заседаний. Поэтому они могли заранее ознакомиться со статьями, встретиться с теми специалистами, чьи доклады их заинтересовали. Творческая атмосфера семинара только способствовала этому.

Информационный фонд семинара сформировали, конечно, те специалисты, которые предварительно дали согласие выступить с докладами и даже подготовили на их основе статьи. Поэтому нами от имени оргкомитета семинара, в первую очередь, всячески поощрялись докладчики (фото 24).

В выступлениях докладчиков и участников семинара был высказан ряд пожеланий. Они относились к улучшению и расширению деятельности Ассоциации

по оказанию помощи предприятиям отрасли. Некоторые предложения были обусловлены необходимостью обновления и совершенствования нормативных документов. С учётом этого была подготовлена Резолюция семинара, с проектом которой заранее могли ознакомиться все желающие. На последнем заседании её одобрили после внесения в текст некоторых дополнений и затем вручили каждому, кто принял участие в работе семинара. Поэтому, наверное, нет необходимости приводить её содержание. Единственно, что нужно отметить: в адрес Ассоциации было высказано предложение о проведении в г. Одессе 20-24 мая 2013 г. V-го международного семинара по актуальной проблеме повышения эффективности и экологотехнологической безопасности производства и использования диоксида углерода.

Но не только заседаниями, заслушиванием и обсуждением докладов жил семинар. Нами также многое делалось для того, чтобы создать условия для общения прибывших на семинар специалистов. Такие неформальные контакты имеют высокую ценность.



Фото 24. Дипломами, подтверждающими высокий уровень докладов, и сувенирами отмечались все выступавшие на семинаре. Показано, как благодарили старшего научного сотрудника компании ООО «Айсблнк», к.т.н. О.В. Дьяченко (а) и заведующего лабораторией технологии карбамида ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза» (Дзержинск, РФ), к.т.н. Ю.А. Сергеева (б)

Во время семинара, несмотря на плотный график заседаний, нами было выделено время для ознакомления участников с историей и современностью Одессы. В первый же день была проведена экскурсия по городу. В один из дней участники семинара посетили Одесский национальный академический театр оперы и балета, где посмотрели балетный спектакль (фото 25).



Фото 25. Участники семинара в Одесском национальном академическом театре оперы и балета

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контакты с участниками семинара не прекращаются после того, как сделан последний доклад, подведены итоги работы и вручены сертификаты. Наша деятельность по обеспечению предприятий современной информацией на этом не заканчивается. Она представляет собой непрерывный взаимообогащающий всех нас процесс.

Особенно прочными являются связи с теми, кто входит в состав Ассоциации: и членами-учредителями, и корпоративными членами. Мы дорожим контактами с ними и стремимся, — не скрою этого, — к дальнейшему расширению состава Ассоциации. Но в этом должны быть заинтересованы также и сами предприятия. Ведь членство в Ассоциации даёт возможность предприятию регулярно получать современную информацию.

Наша работа по информационному обеспечению предприятий, как известно, не ограничивается проведением семинаров. Они исключительно важны, и этого никто не отрицает. Но семинары рассматриваются нами как одна из составляющих эффективно действующей системы непрерывного образования, которая реализуется в контакте и на базе Одесской государственной академии холода. Значимость этой системы обусловлена отсутствием в штате ряда предприятий специалистов с высшим образованием по холодильной технике и технологии. Использование практиков кадровую проблему предприятиям не решить. Необходимы инженеры, имеющие профильную подготовку.

От предприятий мы ждем заинтересованного отношения к проводимой нами работе. Рассчитываем

также на дальнейший рост спроса на издаваемый нами научно-технический и производственный журнал «Технические газы». Вот где много новой информации и для разработчиков новой техники, и для практиков, занимающихся эксплуатацией углекислотного оборудования!

Возвращаясь снова к семинару, следует отметить, что участники в ходе обмена впечатлениями, при обсуждении докладов высоко оценивали уровень организации и проведения семинара, его исключительную полезность, а также единодушно одобряли крайне важную деятельность Ассоциации по информационному обеспечению предприятий отрасли и кадровому сопровождению внедрения новой техники и эффективных технологий. Мы, как и участники семинара, считаем и необходимым, и полезным организацию таких ежегодных мероприятий.

Благодарим всех, кто откликнулся на наши приглашения и с пользой принял участие в работе состоявшегося семинара. Нашу исключительно актуальную работу по информационной поддержке предприятий прекращать не собираемся. Поэтому мы говорим:

– До встречи в Одессе на следующем, пятом, международном семинаре по проблемам повышения эффективности и экологотехнологической безопасности производства и использования диоксида углерода!

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайт Lawrence Livermore National Laboratory, USA/ <http://www.llnl.gov>
2. Глобальное потепление: Доклад Гринпис/ Под ред. Дж. Легетта. Перевод с англ. — М.: Изд-во МГУ, 1993. — 272 с.
3. Бродянский В.М. Доступная энергия Земли и устойчивое развитие систем жизнеобеспечения. 1. Эффективность искусственных систем// Технические газы. — 2011. — № 2. — С. 48-65.
4. Бродянский В.М. Доступная энергия Земли и устойчивое развитие систем жизнеобеспечения. 2. Ресурсы Земли// Технические газы. — 2011. — № 3. — С. 48-63.
5. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Повышение эффективности производства жидкого диоксида углерода// Технические газы. — 2007. — № 4. — С. 29-36.
6. Дабахов С.И., Завадских Р.М., Пермяков Н.П. Развитие производства жидкого диоксида углерода на ОАО «Завод Уралтехгаз»// Технические газы. — 2007. — № 3. — С. 60-64.
7. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Повышение эффективности комплексов для производства жидкого диоксида углерода и газообразного азота из дымовых газов// Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2004. — № 5. — С. 19-22.
8. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Энерготехнологические комплексы на природном газе с когенерационной и паротурбинной установками для производства электрической энергии, жидкого диоксида углерода и газообразного азота// Технические газы. — 2005. — № 2. — С. 11-21.
9. Алимов С.П., Лазарев П.Д. Комплект оборудования, обеспечивающего эффективное и экологически безопасное использование диоксида углерода// Технические газы. — 2011. — № 3. — С. 21-23.
10. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Новые технологии извлечения CO₂ из дымовых газов тепловых станций// Технические газы. — 2011. — № 2. — С. 32-42.
11. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Пятничко А.И. Оценка энергоэкологической эффективности переработки биогаза в комплексах различной структуры// Технические газы. — 2011. — № 3. — С. 34-44.
12. Fisher S.K., Fairchild P.P., Hughes P.S. Global warming implications of replacing CFC// ASHRAE Journal. — 1992. — № 4. — P. 14-19.
13. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Энерготехнологические многоцелевые комплексы на природном газе, содержащие углекислотную станцию, когенерационную и воздуходелительные установки// Технические газы. — 2008. — № 1. — С. 18-22.
14. Эффективное использование жидкого диоксида углерода в современных технологиях крупнотоннажного производства карбамида/ Ю.А. Сергеев, Р.В. Андержанов, М.Е. Егришин, В.Б. Циглев// Технические газы. — 2009. — № 4. — С. 56-59.
15. Сергеев Ю.А., Андержанов Р.В. Использование жидкого диоксида углерода для поддержания стабильной нагрузки на агрегат получения карбамида// Технические газы. — 2011. — № 3. — С. 64-68.
16. Направления совершенствования поршневых компрессоров для диоксида углерода и других газов/ А.В. Смирнов, В.Н. Фесенко, С.В. Коротенко и др.// Технические газы. — 2011. — № 4. — С. 45-50.
17. Иванов К.А., Павлов Н.В. Современные атмосферные испарители криогенных жидкостей// Технические газы. — 2010. — № 3. — С. 30-33.
18. Влчек Вацлав, Эмке Иоахим. Совершенствование технологий производства арматуры для технических газов// Технические газы. — 2009. — № 3. — С. 69-72.
19. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Перспективы использования в автомобильном транспорте водного раствора AdBlue// Технические газы. — 2011. — № 1. — С. 69-72.