

Technologie kriogeniczne

Konspekt do wykładu

Maciej Chorowski

Produkcja i zastosowania helu

1. Wstęp

Hel należy do grupy gazów szlachetnych, chemicznie biernych, nietworzących związków z innymi pierwiastkami i jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we wszechświecie. Odkrycie helu nastąpiło w trakcie badań spektrograficznych promieniowania słonecznego stąd nazwa tego pierwiastka pochodzi od greckiego boga słońca – Heliosa. Hel występuje w bardzo małych ilościach w atmosferze ziemskiej, jego stężenie w powietrzu jest niższe od 0,001%. Przy obecnie dostępnych technologiach odzysk helu z powietrza nie jest opłacalny.

W znacznie większych stężeniach hel występuje w złożach gazu ziemnego, szczególnie tych zasobnych w azot. Obecność helu w atmosferze ziemskiej i gazie ziemnym jest efektem rozpadu radioaktywnego metali ciężkich (uranu, toru), powstały gaz przenika przez skorupę ziemską do atmosfery lub zostaje złapany w pułapki przez nieprzepuszczalne formacje skalne i przedostaje się do gazu ziemnego.

Występowanie złóż helonośnych jest wypadkową jednoczesnego działania kilku czynników takich jak: stężenie pierwiastków promieniotwórczych, długotrwałość procesu akumulacji produktów rozpadu oraz skuteczność izolacji warstw, w której następuje akumulacja helu. Stężenie helu w gazie ziemnym waha się od setnych części procenta do kilku procent, przy czym opłacalną granicą odzysku helu jest stężenie 0.2%.

W przyrodzie występują dwa stabilne izotopy helu - ^4He oraz ^3He , przy czym udział izotopu helu 3 w pozyskiwanym z gazu ziemnego helu 4 jest rzędu 0,1 ppm. Praktycznie cały Hel 3 jest uzyskiwany w wyniku rozpadu litu bombardowanego neutronami. Hel 3 jest stosowany do uzyskiwania temperatur znacznie niższych od 1 K w chłodziarkach rozcieńczalnikowych oraz chłodziarkach wykorzystujących efekt Pomeranczuka. W zastosowaniach technicznych ^3He praktycznie nie występuje. W dalszym ciągu tego wykładu przez hel będziemy rozumieć izotop ^4He .

2. Własności helu i jego wykorzystanie w technice

Hel i wodór pojedynczo otwierają układ okresowy pierwiastków. Pomimo znacznie niższej ceny i pewnych podobieństw wynikających z bardzo małych liczb masowych obu pierwiastków stosowanie wodoru jest ograniczone jego palnością i wybuchowością. Jedną z najważniejszych pod względem zastosowań w technice własności helu jest jego bardzo niska temperatura skraplania pod ciśnieniem normalnym (4,2 K), najniższa ze wszystkich znanych substancji (temperatura wrzenia wodoru pod ciśnieniem normalnym wynosi 20,4 K i jest zbyt wysoka, aby mógł on być wykorzystywany do kriostatowania nadprzewodników niskotemperaturowych). Ponadto hel nie zestala się nawet przy temperaturach dążących do zera bezwzględnego, pod warunkiem, że nie jest poddany działaniu wysokich ciśnień (powyżej 2,5 MPa). Zapobiega to pojawianiu się fazy stałej w helowych instalacjach kriogenicznych mogącej zablokować przepływ kriogenu. Stąd najwięcej helu wykorzystuje się w instalacjach kriogenicznych służących do kriostatowania maszyn i urządzeń wykonanych z nadprzewodników, szczególnie magnesów wykorzystywanych w tomografach MRI. Ponieważ obecnie jedynym nadprzewodnikiem wykorzystywanym na skalę

przemysłową do produkcji magnesów nadprzewodzących jest stop NbTi o temperaturze krytycznej 9,6 K, wyeliminowanie helu z układów chłodzenia magnesów MRI nie jest praktycznie możliwe. Podejmowane próby skonstruowania magnesów chłodzonych bezpośrednio przez przewodzenie ciepła chłodziarkami Gifforda-McMahona lub rurami pulsacyjnymi bez konieczności zalania helem cewki magnesu mają obecnie charakter jedynie eksperymentalny. Jak już wspomniano temperatura wrzenia wodoru pod ciśnieniem normalnym wynosi 20,4 K i jest zbyt wysoka do ziębienia nadprzewodników niskotemperaturowych.

Hel jest jedyną substancją o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia wodoru. Ze względu na niepalność jest idealnym materiałem do płukania instalacji wodorowych, zarówno przed jak i po użyciu. Głównym użytkownikiem helu w celu płukania instalacji wodorowych są agencje kosmiczne NASA oraz Arienspace, które eksploatują statki z paliwem w postaci ciekłego wodoru. Zwróćmy uwagę, że użycie w tym samym celu czystego azotu lub argonu powszechnie stosowanych do płukania instalacji gazowych, spowodowałoby powstanie zestalonych gazów blokujących przepływ w płukanych przewodach.

Hel jest drugim po wodrze gazem pod względem ciężaru właściwego. Gęstość helu stanowi około 15% gęstości powietrza przy tej samej temperaturze. Oznacza to, że hel może być z powodzeniem stosowany jako gaz nośny wykorzystywany w balonach, sterowcach, balonach reklamowych i zabawkach. Przewaga helu nad wodorem, początkowo wykorzystywanym do tych samych celów wynika z niepalności helu i bezpieczeństwa jego stosowania.

Cząsteczka helu jest najmniejsza ze wszystkich znanych molekuł, co decyduje o jego szerokim wykorzystaniu w wykrywaczach nieszczelności. Hel przenika przez najmniejsze szczeliny umożliwiając kontrolę szczelności urządzeń próżniowych, ciśnieniowych, elektronicznych. Konsekwencją bardzo małych rozmiarów molekuł helu jest ich przenikalność przez membrany wykonane z lateksu. Konsekwencją jest stosunkowo krótki czas napełnienia helem balonów-zabawek, z których hel ucieka do atmosfery.

Hel jest w każdych warunkach chemicznie obojętny. Hel w zasadzie nigdy nie tworzy trwałych związków. Dzięki temu jest idealnym gazem w chromatografii gazowej i procesie wytwarzania półprzewodników, które wymagają absolutnie inertnych atmosfer. Zwróćmy uwagę, że własności takich nie posiada znacznie tańszy i łatwiej dostępny azot, który w odpowiednio wysokich temperaturach tworzy tlenki azotu.

Hel charakteryzuje się wysokim ciepłem właściwym oraz dużym przewodnictwem cieplnym, co czyni z niego doskonały gaz w procesach wymiany ciepła i wyrównywania temperatury. Jednym z głównych zastosowań gazowego helu wykorzystujących jego własności cieplne jest szybkie chłodzenie włókien światłowodowych w trakcie ich wyciągania z wlewka szklanego. Hel jest również wykorzystywany jako czynnik pośredniczący w wymianie ciepła w niektórych typach reaktorów jądrowych, gdzie istotny jest również brak jego radioaktywnych izotopów.

Hel charakteryzuje się najwyższym potencjałem jonizacyjnym ze wszystkich atomów, co czyni go szczególnie użytecznym w spawaniu łukiem elektrycznym takich materiałów jak tytan, magnez oraz stopy aluminium stosowane w lotnictwie i budowie statków.

Rozpuszczalność helu w wodzie, a więc również w krwi, jest znikoma. Dzięki temu oddychanie mieszkanką helowo-tlenową będącą pod podwyższonym w stosunku do atmosferycznego ciśnieniem nie prowadzi do choroby kesonowej. Mieszanki takie są stosowane przez nurków przebywających na dużych głębokościach.

Prędkość dźwięku w helu przekracza około trzykrotnie prędkość dźwięku w powietrzu.

Pozwala to na wytwarzanie powłok metalowych poprzez napylenie proszków metali z dużymi prędkościami przez strumień helu pod wysokim ciśnieniem.

Ponadto hel przejawia unikalną własność zwaną nadciekłością, jeżeli jego temperatura jest niższa od 2,17 K. Nadciekłość wynika z przyjęcia przez atomy helu, które są bozonami

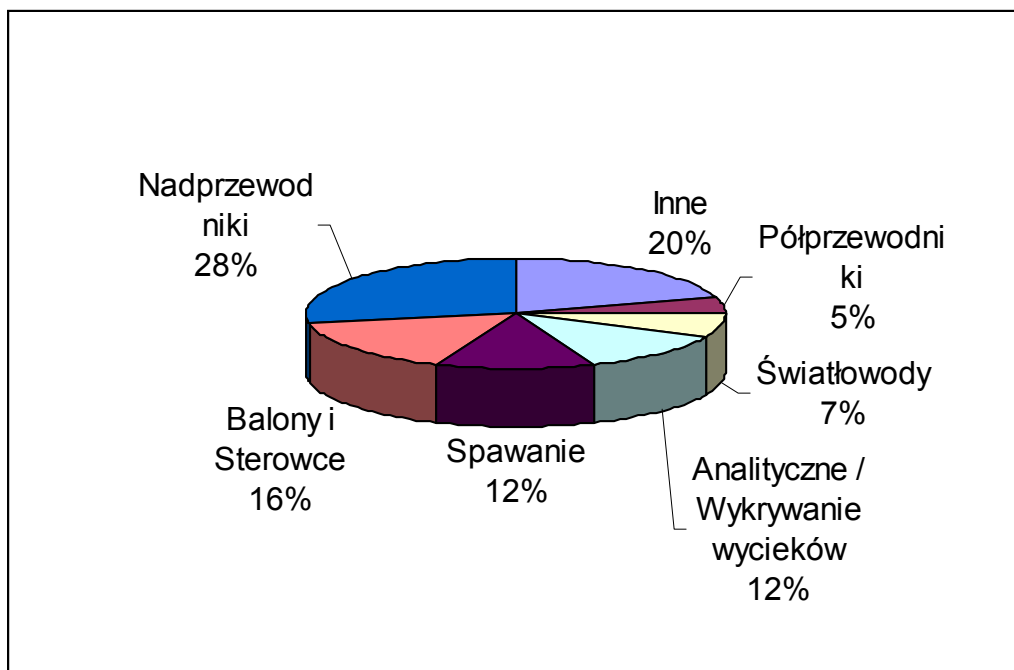
podstawowych stanów energetycznych i jest efektem kwantowym obserwowanym w skali makroskopowej. Hel nadciekły jest pozbawiony tarcia i może przenosić duże strumienie ciepła przy znikomych gradientach temperatury. Nadciekły hel znalazł zastosowanie w ziębieniu nadprzewodzących magnesów akceleratorów cząstek i tokamaków.

W tabeli 1 zestawiono istotne ze względów zastosowań technicznych własności helu i odpowiadające im aplikacje.

Własność helu	Zastosowanie
Najniższa temperatura wrzenia ze wszystkich substancji, nie została się pod ciśnieniem atmosferycznym nawet przy temperaturze dążącej do zera bezwzględnego	Kriostatowanie nadprzewodników niskotemperaturowych, w tym magnesów stosowanych w detektorach NMR Płukanie helem instalacji wykorzystujących ciekły wodór
Pierwiastek o najmniejszym po wodorze ciężarze właściwym	Czynnik nośny dla balonów i sterowców
Pierwiastek o najmniejszej molekułe	Wykrywanie nieszczelności
Chemicznie obojętny	Atmosfery ochronne w produkcji półprzewodników
Duży współczynnik przewodzenia ciepła	Chłodzenie gazem, wyrównywanie temperatury Chłodzenie włókien światłowodów w trakcie ich wytwarzania
Odporny na promieniowanie, brak radioaktywnych izotopów	Czynnik pośredniczący w wymianie ciepła w reaktorach wysokotemperaturowej fuzji
Wysoki potencjał jonizacyjny	Spawanie w łuku aluminium i innych metali w atmosferze helu Topienie plazmą tytanu i innych metali w atmosferze helu
Bardzo mała rozpuszczalność w cieczech	Składnik mieszanek oddechowych przy głębokim nurkowaniu
Duża prędkość dźwięku	Nanoszenie powłok na powierzchni metali
Nadciekły poniżej 2,17 K	Kriostatowanie wysokopolowych magnesów oraz wnęk rezonansowych o wysokich częstotliwościach, np. w akceleratorach cząstek

3. Światowe zużycie i rynek helu

Światowe zużycie helu w roku 2002 wyniosło około 140 milionów normalnych m³, co stanowi około 23200 ton. Na rysunku 1 pokazano rozkład zużycia helu pomiędzy poszczególne zastosowania.



Rysunek 1. Podział światowego zużycia helu.

Nadprzewodniki

Największym odbiorcą helu są instalacje ziębienia nadprzewodników, zużywające około 28% produkcji światowej, tzn. około 39 mln nm³ (około 6500 ton). Z tej ilości trzy czwarte helu jest wykorzystywane do produkcji oraz w trakcie eksploatacji wykorzystywanych w diagnostyce medycznej tomografów wykorzystujących zjawisko rezonansu magnetycznego – urządzeń MRI. Pozostałe 25% helu wykorzystywanego do ziębienia niskotemperaturowych nadprzewodnikach znajduje zastosowanie w akceleratorach cząstek, detektorach SQUID, urządzeniach NMR, nadprzewodnikowych separatorach i wielu innych instalacjach. Pomimo coraz bardziej skutecznych prób wykorzystywania nadprzewodników wysokotemperaturowych w ciągu najbliższych lat ilość instalacji wykorzystujących nadprzewodniki niskotemperaturowe będzie wzrastać.

Unoszenie (balony, sterowce)

Drugim, co do skali obszarem zastosowań helu są urządzenia nośne, zarówno wykorzystywane do przenoszenia nad powierzchnią ziemi nietypowych ładunków, jak i w celach reklamy i zabawy. W samych tylko Stanach Zjednoczonych do napełniania balonów reklamowych i rozrywkowych zużywa się około 20 milionów nm³ helu. Po dodaniu do tej liczby ilości helu wykorzystywanego do napełniania statków powietrznych służących do przenoszenia wielosettonowych nietypowych ładunków (np. elementów mostów, konstrukcji stalowych), całkowite zużycie helu do celów unoszenia wynosi około 16% całkowitej produkcji, co w skali globalnej stanowi ponad 22 mln nm³. Można przewidywać, że zużycie helu w balonach i statkach powietrznych będzie stopniowo wzrastać.

Spawanie

W procesach spawania zużywa się około 12% całkowitej produkcji helu, co odpowiada około 17 mln nm³ gazu. Ze względu na wysoki potencjał jonizacji hel stanowi bardzo dobre atmosfery ochronne, chociaż w tych zastosowaniach może być stosunkowo najłatwiej zastąpiony przez inne gazy – np. mieszanki z udziałem argonu. Stąd nie przewiduje się wzrostu zużycia helu w spawalnictwie, a raczej jego stabilizację.

Pomiary

Chromatografia gazowa oraz wykrywacze nieszczelności zużywają po około 6% całkowitej produkcji helu. Ze względu na zaostrzające się normy kontroli jakości oraz ochrony środowiska, zużycie helu w tych zastosowaniach będzie stopniowo wzrastać.

Produkcja światłowodów

Okolo 7% produkcji helu, co stanowi prawie 10 mln nm³, jest zużywane do chłodzenia włókien szklanych w trakcie produkcji światłowodów. Ze względu na wzrost zastosowań światłowodów, że można przewidywać stopniowy wzrost zużycia helu stosowanego do produkcji światłowodów.

Produkcja nadprzewodników

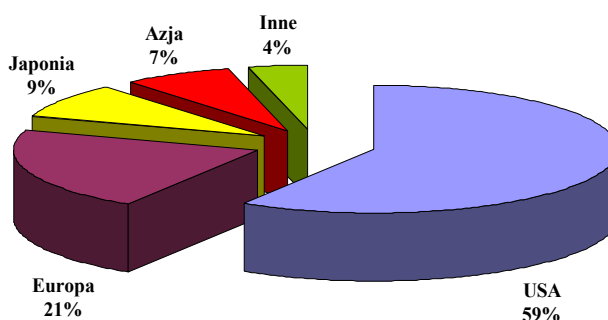
Obecne zużycie helu w procesach produkcji nadprzewodników wynosi około 5%, czyli 7 mln nm³ gazu. Ze względu na unikalną czystość helu w porównaniu z innymi gazami oraz jego całkowitą obojętność chemiczną, przewiduje się znaczny wzrost zużycia tego pierwiastka w przemyśle nadprzewodników w najbliższych latach.

Inne zastosowania

Inne obszary wykorzystywania helu to programy kosmiczne, nurkowanie na dużych głębokościach (hel jest składnikiem mieszanek oddechowych), fizyka i technika niskich temperatur, technika próżniowa oraz wiele innych. Zastosowanie te łącznie pochłaniają około 20% globalnej produkcji helu, co stanowi w przybliżeniu 28 milionów nm³ gazu.

Biorąc pod uwagę omówione obszary zastosowań helu oraz nowe technologie, które mogą zacząć wykorzystywać hel, przewiduje się, że w ciągu najbliższych dziesięciu lat zużycie helu będzie wzrastało o 5 do 6% rocznie. Nie wydaje się być to liczba wygórowana, jeżeli porówna się ją ze wzrostem zużycia helu w ciągu ostatnich 30 lat wynoszącym około 8% rocznie.

Na rysunku pokazano udział poszczególnych regionów świata w rynku helu. Największe zużycie tego pierwiastka ma miejsce w Stanach Zjednoczonych – około 59% zużycia globalnego. Druga w kolejności jest Europa z 21% zużywanego helu, następnie Japonia, Azja i pozostałe kraje.



Rysunek 2. Zużycie helu.

Praktycznie cały produkowany obecnie hel wytwarzany jest z gazu ziemnego. Jak już wspomniano, przy obecnie stosowanych technologiach odzysk helu z gazu ziemnego jest opłacalny jeżeli jego zawartość przekracza 0,2%. Rozpoznane złoża gazu ziemnego z istotną

domieszką helu znajdują się w środkowej części Stanów Zjednoczonych, Kanadzie, Algierii, Katarze, na Morzu Północnym, w Niemczech, Holandii, Polsce, Rosji (wschodniej Syberii), Chinach i Australii.

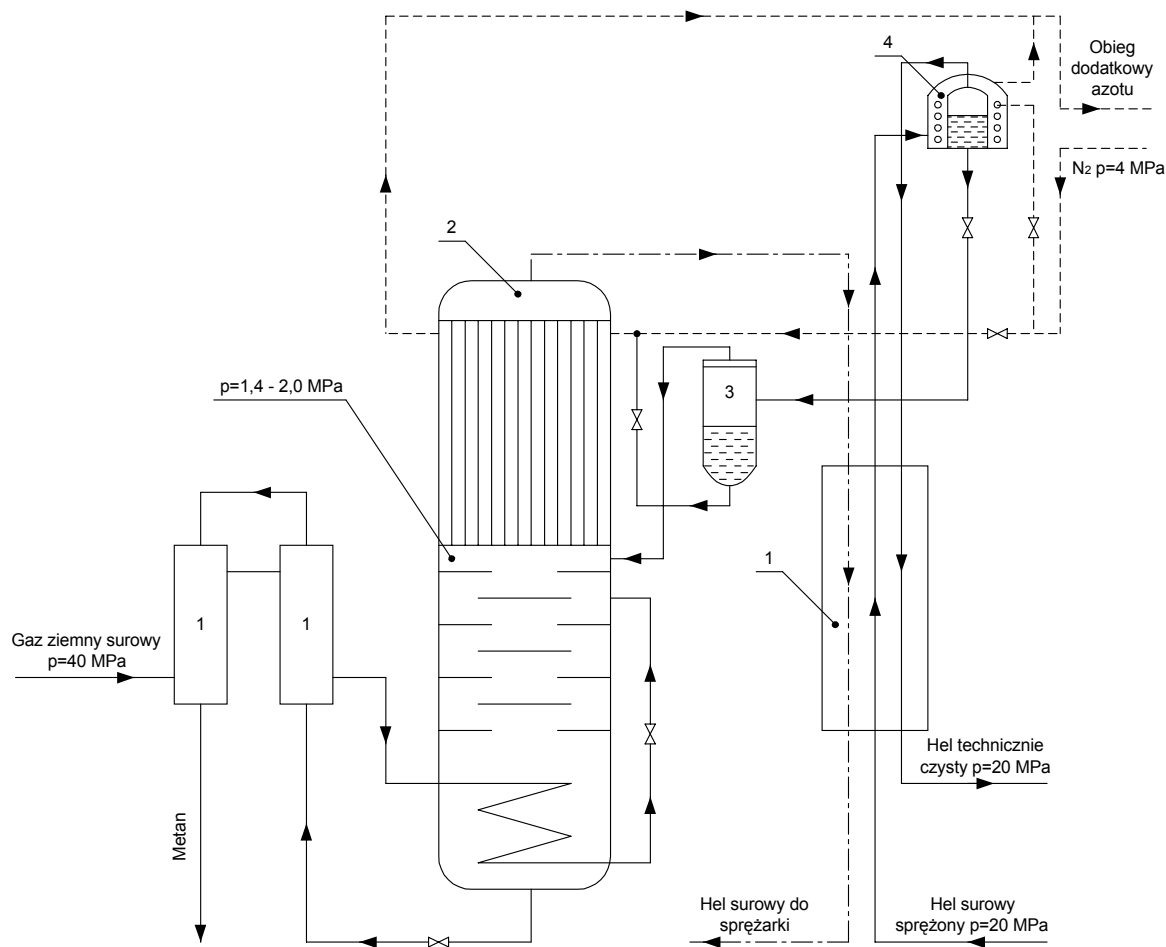
Najwięcej helu, bo aż 86% helu co stanowi około 120 milionów m^3 rocznie, produkuje się w Stanach Zjednoczonych. Drugie, co do zasobności są złoża helonośne w Algierii – 9% światowej produkcji. Jedynym europejskim krajem, w którym wytwarza się hel jest Polska wytwarzająca około 2% całkowitej światowej produkcji. Ponadto hel wytwarzany jest w Rosji, skąd pochodzi około 3% globalnej produkcji tego pierwiastka.

W Polsce obecność helu stwierdzono praktycznie we wszystkich złożach gazu ziemnego na Niżu Polskim. Z bilansową domieszką helu (0,02-0,42% He) udokumentowano 16 złóż między Nową Solą a Ostrowem Wielkopolskim. Łączne ich zasoby wynoszą około 45 mln m^3 helu, z czego 34 mln m^3 w złożach obecnie eksploatowanych. W Polsce hel pozyskiwany jest ze złóż, w których jego zawartość przekracza 0,27%. Przy obecnym poziomie wydobywania, udokumentowane zasoby helu w złożach na Niżu Polskim wystarczą na około 16 lat.

4. Instalacje odzysku helu z gazu ziemnego

Po wstępnym oczyszczeniu z wilgoci, dwutlenku węgla oraz cięższych węglowodorów gaz helonośny można traktować jako mieszaninę trójskładnikową azotu, metanu i helu. Ciśnienie mieszaniny wynika z ciśnienia własnego złoża gazu i z reguły nie przekracza 4 MPa. Odzysk helu przeprowadza się w dwóch etapach. Najpierw, wykorzystując ciśnienie własne złoża oddziela się metan od mieszaniny azotu z helem zwanej helem surowym. Następnie hel surowy spręża się do ciśnienia wynoszącego około 20 MPa i oddziela hel od azotu uzyskując hel technicznie czysty. Końcowym etapem produkcji helu jest oczyszczenie helu technicznego.

Na rysunku 3 pokazano przykładową instalację odzysku helu z gazu ziemnego.



Rys. 3. Schemat instalacji do odzyskiwania helu z cyklem niskiego i wysokiego ciśnienia
 1 - wymienniki ciepła, 2 - kolumna kondensacyjno-rektyfikacyjna, 3 - separator ciekłego azotu, 4 - separator helu

Oczyszczony z wody, dwutlenku węgla i ciężkich węglowodorów gaz ziemny (gaz ziemny surowy) po przejściu przez rekuperacyjne wymienniki ciepła jest podawany do kolumny rektyfikacyjnej. Ciśnienie gazu na wejściu do instalacji wynosi 4 MPa i jest równe ciśnieniu gazu ziemnego na wyjściu ze złoża. Po przejściu przez wymiennik ciepła w parowaczu kolumny i zdławieniu na zaworze dławiącym do ciśnienia równego 1,4 – 2 MPa gaz ziemny jest podawany na półki kolumny rektyfikacyjnej, gdzie zachodzi jego rozdzielanie na metan i hel surowy będący mieszaniną helu i azotu. Przy stosunkowo niskich ciśnieniach panujących w kolumnie rozpuszczalność helu w gazach skroplonych jest bardzo mała, co korzystnie wpływa na stopień odzysku helu. Hel surowy jest podawany do sprężarki i sprężany do ciśnienia równego około 20 MPa, a następnie oddzielany od azotu przez chłodzenie go ciekłym azotem (obieg dodatkowy azotu). W ten sposób uzyskuje się hel technicznie czysty (97 -99% helu), który następnie doczyszczają się do czystości 99,99%.