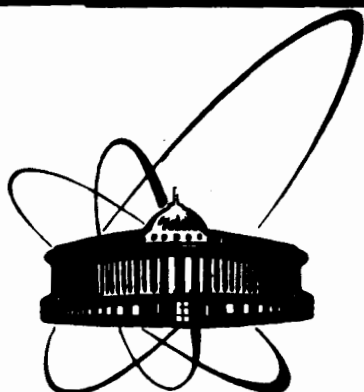


87-769



**СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

8-87-769

В.А.Белушкин, Пак Мун Сен

**СТОИТ ЛИ ДОБЫВАТЬ ГЕЛИЙ ИЗ ВОЗДУХА?**

**1987**

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Основной источник промышленного производства гелия — природные гелиеносные газы. Богатые месторождения содержат до нескольких процентов гелия, экономически целесообразно считают переработку газов с концентрацией гелия от 0,05% и выше<sup>/1-2/</sup>. Однако природный газ — невозобновляемый источник сырья, запасов его хватит лишь на несколько десятилетий, кроме того, он имеется далеко не во всех странах. В связи с этим в ряде стран-участниц ОИЯИ проявляется интерес к проблеме получения гелия из воздуха, в котором содержится около  $3,66 \cdot 10^9$  т гелия, что в несколько раз превышает его количество в разведанных газовых месторождениях<sup>/2/</sup>. Однако концентрация гелия в воздухе чрезвычайно низка:  $5,24 \cdot 10^{-6}$  объемных долей, поэтому обычно считают, что добыча его из воздуха обойдется чрезвычайно дорого. При этом рассуждают примерно так: "Поскольку гелия в воздухе в 40 тысяч раз меньше, чем кислорода, то кубометр гелия будет стоить во столько же раз дороже кубометра кислорода. Следовательно, добывать гелий из воздуха невыгодно". Казалось бы логично... Однако такой подход справедлив, если бы единственным полезным продуктом воздухоразделительной установки был гелий. Конечно, строить подобную установку при нынешнем уровне техники и наличии более богатых источников гелия экономически нецелесообразно.

## 2. ОБ ЭКОНОМИКЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ВОЗДУХА

Воздухоразделительное производство является комплексным, одновременно с производством кислорода и (или) азота могут быть получены другие компоненты воздуха: аргон, неон, гелий, криптон, ксенон. В этих условиях возникает вопрос: как правильно распределить затраты между отдельными продуктами? Ответ на этот вопрос дает технико-экономический анализ на основе эксергетического метода<sup>/3/</sup>.

Напомним, что эксергия продукта воздухоразделительной установки равна работе обратимого процесса, которую надо произвести, чтобы выделить продукт из воздуха и получить в желаемом виде: жидком, сжатом, газообразном или при давлении и температуре окружающей среды.

Если на установке производится  $m$  продуктов с эксергиями  $E_1, E_2, \dots, E_m$  и при этом затрачивается работа  $\mathcal{E}$ , то затрата работы на получение  $i$ -го продукта составит

$$E_i = \frac{E_i}{\sum_1^m E_i} \quad (1)$$

При производстве газообразных продуктов при давлении и температуре окружающей среды

$$E_i = e_i V_i, \quad (2)$$

где  $e_i$  — удельная нулевая эксергия продукта кВт·ч/м<sup>3</sup>,  $V_i$  — объем производимого продукта в м<sup>3</sup>.

Удельная затрата работы на получение  $i$ -го продукта

$$n_i = \frac{E_i}{V_i} = \frac{e_i}{\sum_1^m e_i V_i} \quad (3)$$

Нулевая эксергия  $e_i$  равна работе изотермического сжатия от парциального давления  $p_i$  компонента до давления  $p_0$  окружающей среды:

$$e_i = p_0 v_0 \ln(p_0/p_i). \quad (4)$$

Так как  $p_i = p_0 k_i$ , где  $k_i$  — молярная доля компонента в воздухе, то

$$e_i = p_0 v_0 \ln(1/k_i). \quad (5)$$

Концентрация и нулевые эксергии интересующих нас компонентов атмосферного воздуха приведены в таблице.

Таблица

Компонент	$k_i$	кВт·ч/м <sup>3</sup>
Азот	0,781	0,00689
Кислород	0,209	0,0439
Неон	$18,2 \cdot 10^{-6}$	0,309
Гелий	$5,24 \cdot 10^{-6}$	0,342

Если воздухоразделительная установка производит один основной продукт, например кислород (азот выбрасывается в атмосферу), и в качестве дополнительных — неон и гелий, то в формуле (3) в выражении  $\sum_1^m e_i V_i$  можно пренебречь всеми членами по сравнению с членом, относящимся к кислороду. Тогда удельные затраты работы на получение неона и гелия составят

$$n_{Ne} = \frac{E_{Ne}}{e_{O_2} V_{O_2}} = n_{O_2} \frac{e_{Ne}}{e_{O_2}} = 7 n_{O_2}, \quad n_{He} = \frac{E_{He}}{e_{O_2} V_{O_2}} = n_{O_2} \frac{e_{He}}{e_{O_2}} = 7,8 n_{O_2} \quad (6)$$

В крупных воздухоразделительных установках удельные затраты энергии на получение кислорода менее 1 кВт·ч/м<sup>3/1/</sup>, поэтому в условиях комплексного воздухоразделительного производства затраты энергии на производство неона и гелия даже с учетом дополнительных энергозатрат на концентрацию неон-гелиевой смеси, ее очистку и разделение могут оказаться меньше, чем энергозатраты при получении гелия из природного газа, так как в последнем случае все расходы приходится отнести к гелию, поскольку сам природный газ в процессе переработки своих свойств не меняет, если не считать некоторого повышения теплопроводности за счет попутного удаления азота и очистки от сероводорода<sup>/2/</sup>.

Это конечно не означает, что гелий, добытый из воздуха, будет дешевле гелия, добытого из природного газа. В себестоимости гелия, полученного на воздухоразделительной установке, главную долю, значительно превышающую энергозатраты, составит заработная плата, цеховые и общезаводские расходы, амортизация оборудования, поскольку количество получаемой неон-гелиевой смеси даже на самых крупных установках составляет всего несколько кубометров в час. Например, на крупнейшей установке технологического кислорода К<sub>т</sub>-70, перерабатывающей 350000 м<sup>3</sup>/ч воздуха, производится 3,82 м<sup>3</sup>/ч неон-гелиевой смеси (в пересчете на 100%-ную), что соответствует коэффициенту извлечения 50%<sup>/4/</sup>. Однако за год работы с такой установки может быть получено около 23000 м<sup>3</sup> неона и 6500 м<sup>3</sup> гелия. Этого количества гелия уже вполне достаточно для выполнения крупных научно-исследовательских программ. Поскольку воздух — единственный источник для получения неона, то не извлекать неон из воздуха в процессе производства кислорода — недопустимое расточительство. Если в процессе разделения неон-гелиевой смеси наряду с неоном без больших дополнительных затрат можно будет получать чистый гелий, то производство его из воздуха следует признать целесообразным.

### 3. О ТЕХНИКЕ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕОНО-ГЕЛИЕВОЙ СМЕСИ

На воздухоразделительной установке, оснащенной специальным дефлегматором для удаления азота, может быть получена неон-гелиевая смесь концентрацией 40÷75%<sup>/2/</sup>. Дальнейшая очистка смеси производится адсорбцией при температуре жидкого азота, кипящего при атмосферном давлении, и в вакууме. Разработан способ комплексной очистки

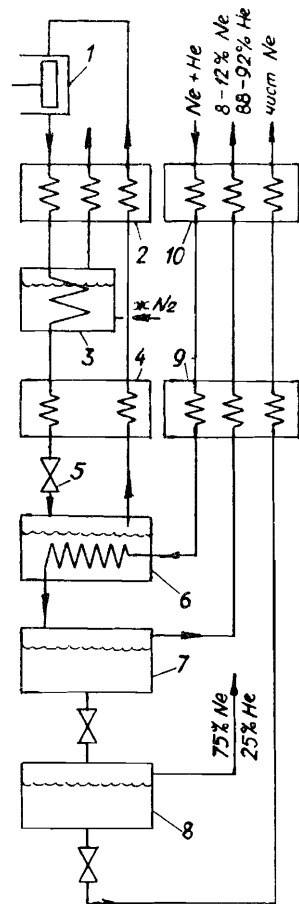
от азота, кислорода, других высококипящих примесей, а также водорода в одном процессе с использованием адсорбентов с различным размером входных окон. Полученная смесь содержит менее 0,1% примесей<sup>/2,6/</sup>.

В лабораторных условиях для разделения неона-гелиевой смеси используют криогенную адсорбцию и конденсацию с помощью жидкого водорода<sup>/2,6/</sup>. Из-за периодичности процессов и взрывоопасности водорода эти способы не нашли промышленного применения. Кроме того, предложен и испытан на опытной установке способ разделения смеси, основанный на различной растворимости (абсорбции) неона и гелия в жидком азоте<sup>/7,7/</sup>. По этому способу из "сырой" неона-гелиевой смеси, содержащей 90±95% азота, в абсорбционной колонне при подаче дополнительной азотной флегмы может быть получена гелиевая фракция с содержанием гелия 85±90%. Дальнейшая очистка этой фракции может быть осуществлена адсорбцией или диффузией через мембраны. Конденсат (жидкий азот) содержит 4±6% неона. Для выделения последнего предлагается использовать криогенную адсорбцию.

В промышленности используют метод фракционированной конденсации неона-гелиевой смеси с помощью жидкого неона по схеме, предложенной Л.Бевилогуа<sup>/5/</sup>.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Неоновый холодильный цикл включает компрессор 1, теплообменники 2, 4, азотную ванну 3, дроссельный вентиль 5, ванну с жидким неоном 6. Подлежащая разделению смесь под давлением 2±2,5 МПа проходит теплообменники 10,9 и поступает в змеевик ванны с жидким неоном 6, а затем в сепаратор 7, где происходит отделение жидкого неона. Газовая фаза, содержащая 8±12% неона, через теплообменники 9,10 поступает в сборник промежуточной фракции. Жидкую фазу дросселируют в сборник 8, где из неона выделяется растворенный в нем гелий. Пар поступает на повторное разделение, а жидкий неон после испарения и нагрева в теплообменниках 9 и 10 собирают в сборнике производного неона.

Рис.1. Схема установки для разделения неона-гелиевой смеси с помощью жидкого неона, кипящего при атмосферном давлении. 1 – компрессор; 2,4,9,10 – теплообменники; 3 – ванна с жидким азотом; 5 – дроссельный вентиль; 6 – ванна с жидким неоном; 7 – дефлегматор; 8 – сборник жидкого неона.



По такой схеме в ВЭИ им. В.И.Ленина построена установка, которая работает на Балашихинском кислородном заводе, обеспечивая получение чистого неона<sup>/6/</sup>. Гелиевая фракция, отводимая с этой установки, содержит 8±12% неона и для получения чистого гелия требует дополнительной очистки на специальной криогенной адсорбционной установке. Такой двухступенчатый процесс неудобен, поэтому эту фракцию обычно используют без очистки для вспомогательных целей: течеискания, создания защитной атмосферы и т.п.

С целью одновременного получения чистых неона и гелия эту установку можно было бы снабдить адсорбером на линии производного гелия, включив его на выходе из сепаратора 7. Как показано в работе<sup>/8/</sup>, это позволяет получить гелий чистотой не хуже 99,8%, что соответствует техническому гелию по стандартам<sup>/1/</sup>. Однако, ввиду значительного содержания неона в гелии, для обеспечения длительной непрерывной работы потребуется адсорбер большого объема либо придется устанавливать два переключающихся адсорбера, что усложнит установку.

Таким образом, данная установка пригодна преимущественно для получения неона.

В ОИЯИ предложен способ разделения неона-гелиевой смеси с помощью конденсации неона в ванне с жидким неоном, кипящим в вакууме<sup>/9/</sup>. Одна из возможных схем реализации этого способа изображена на рис. 2. В ней в качестве рабочего вещества холодильного цикла используется разделяемая смесь. Смесь сжимается компрессором 1, проходит теплообменник 2, ванну с жидким азотом 3, теплообменник 4 и делится на два потока: один, после расширения в дросселе 5, поступает в линию обратного потока теплообменников 6, 4, 2, другой, после охлаждения в теплообменнике 6, направляют в змеевик испарителя 9, где кипит неон в вакууме, а затем в дефлегматор 8, где из смеси отделяется жидкий неон. Газовая фаза, состоящая в основном из гелия, проходит адсорбер 7, где очищается от неона и после нагрева в теплообменниках 6, 4, 2 собирается

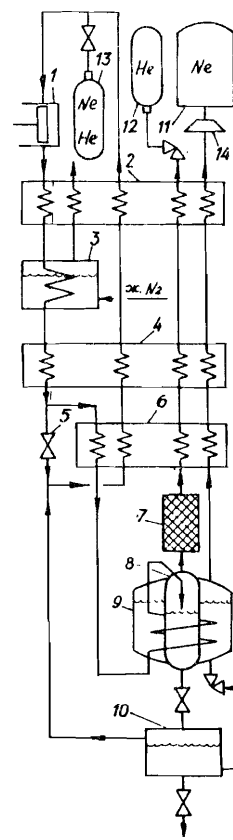


Рис. 2. Схема установки для разделения неона-гелиевой смеси с помощью жидкого неона, кипящего в вакууме. 1 – компрессор; 2,4,6 – теплообменники; 3 – ванна с жидким азотом; 5 – дроссельный вентиль; 7 – неоновый адсорбер; 8 – конденсатор; 9 – испаритель неона, кипящего в вакууме; 10 – сборник-дегазатор жидкого неона; 11,12,13 – сборники газообразных продуктов; 14 – вакуум-насос.

в сборнике продукционного гелия 12. Жидкий неон из дефлегматора 8 дросселируется в сборник-дегазатор 10, где из него отделяется растворенный гелий. Газовая фаза возвращается в холодильный цикл, часть жидкого неона направляется в испаритель 9, остаток сливают в сосуды Дьюара.

В этой установке давление в дефлегматоре 8 равно давлению сжатой смеси перед дросселем 5 ( $\approx 15 \text{ МПа/м}^2$ ), а температура флегмы близка к температуре тройной точки неона (24,5 К), поэтому содержание неона в гелиевой фракции не превысит 0,5% (давление паров неона в тройной точке 433,5 гПа). В таких условиях неоновый адсорбер, установленный на линии продукционного гелия, будет работать без забивки продолжительное время, и для небольших, эпизодически действующих установок, возможно, удастся обойтись одним некантующимся адсорбером. Важным достоинством установок является то, что гелий в ней получают сразу в сжатом виде под давлением 15 МПа, поэтому такая схема особенно пригодна для установок разделения, основным продуктом которых является гелий. К недостаткам следует отнести наличие вакуум-насоса и вакуумной секции в теплообменниках, что усложняет установку и может привести к загрязнению вакуумного неона воздухом.

Избавиться от последнего недостатка можно, если вместо вакуум-насоса использовать эжектор (рис. 3). Здесь чистый гелий получают также в сжатом виде, а чистый неон — в жидком или газообразном при атмосферном давлении. Если очень чистый неон не требуется, то его можно получить также сразу в сжатом виде, направив из конденсатора 8 в теплообменники, а затем в баллоны. В таком неоне будет содержаться несколько процентов гелия, так как он довольно хорошо растворяется в жидком неоне. Однако для некоторых практических целей, например для использования в стримерных камерах, наличие гелия в неоне не является недостатком.

Схема с одновременным получением сжатых неона и гелия подкупает своей простотой: при наличии одного только компрессора, сжимающего смесь, продукты разделения получают сразу в сжатом виде.

Рис. 3. Схема установки для разделения неона-гелиевой смеси с эжектором. 5а — эжектор; остальные обозначения те же, что на рис. 2.

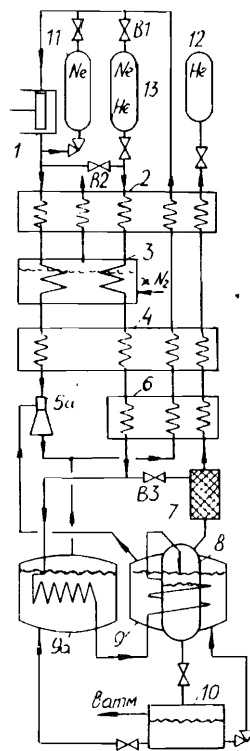
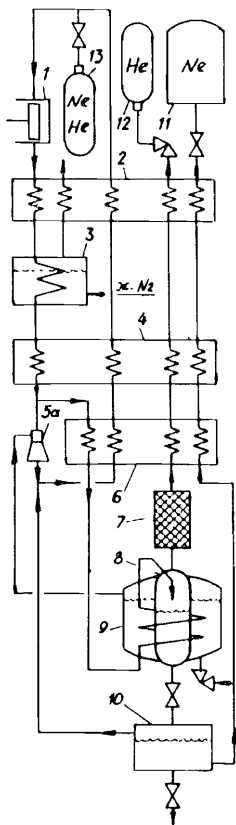


Рис. 4. Схема установки для разделения неона-гелиевой смеси с ваннами жидкого неона, кипящего при атмосферном давлении и в вакууме. 9а — ванна с неоном, кипящим при атмосферном давлении; В1, В2, В3 — пусковые вентили; остальные обозначения те же, что на рис. 2.

Особенностью схемы с эжектором является то, что содержание неона в холодильном цикле можно регулировать: при уменьшении количества подаваемой на разделение смеси доля неона в циркулирующем газе повышается. Это обстоятельство позволяет модифицировать предыдущую схему таким образом, чтобы ее холодопроизводительность не зависела от состава разделяемой смеси (рис. 4). В холодильном циркуляционном контуре: компрессор 1, каналы в теплообменниках 2, 4, 6 и азотной ванне 3, эжектор 5а, циркулирует чистый неон. Разделяемая смесь, пройдя теплообменники и азотную ванну, поступает в испаритель 9а, где кипит неон при атмосферном давлении. Пары неона из этого испарителя поступают в циркуляционный контур, откуда с помощью компрессора 1 закачиваются в сборник чистого неона 11. В остальной схеме повторяет предыдущую. При отсутствии чистого неона, например при первоначальном запуске установки, запуск можно произвести на неона-гелиевой смеси. Для этого служат вентили В1, В2, В3. Через вентиль В1 систему заполняют неона-гелиевой смесью, запускают компрессор 1 и начинают циркуляцию через каналы холодильного цикла. После охлаждения установки часть смеси через вентиль В2 направляют в контур разделения. Вентиль В3 приоткрывают, постоянно отбрасывая через него газовую фазу в контур циркуляции. Линия продукционного гелия в этот период закрыта. После накопления жидкого неона в аппаратах 8, 9, 10, 9а закрывают В3 и открывают линию продукционного гелия. В этот период происходит быстрое обогащение контура циркуляции чистым неоном. После того, как весь гелий из контура циркуляции будет удален, закрывают В2 и переводят установку в рабочий режим.

Преимущества такой установки в том, что на ней можно разделять бедные по неону смеси. Кроме того, чистый газообразный неон получают в сжатом виде с помощью одного компрессора холодильного цикла. Нетрудно добиться, чтобы чистота продуктов, получаемых с такой установки, соответствовала действующим стандартам.

#### 4. ВЫВОДЫ

В условиях комплексного воздухоразделительного производства при рациональном распределении энергозатрат между продуктами разделения удельные затраты энергии на получение гелия из воздуха меньше, чем при получении гелия из природного газа. Однако в себестоимости гелия, добытого из воздуха, главную долю составляют не энергозатраты, а заработная плата, амортизация оборудования, транспортные расходы, цеховые и общезаводские накладные расходы. Поэтому экономическая целесообразность добычи гелия из воздуха в значительной мере определяется организацией производства.

Предложенный новый способ разделения неона-гелиевой смеси с помощью неона, кипящего в вакууме, и с использованием в качестве дроссельного устройства и вакуум-насоса эжектора позволяет создать простые установки, на которых могут быть получены чистые неон и гелий одновременно без дополнительной очистки. Количество гелия, полученного разделением неона-гелиевой смеси с современной крупной ВРУ, может составлять несколько тысяч кубометров в год, что достаточно для выполнения крупных научно-исследовательских программ с использованием жидкого гелия.

Авторы благодарны профессору А.Г.Зельдовичу за интерес к проблеме и полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малков М.П. и др. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под ред. М.П.Малкова. М.: Энергоиздат, 1985.
2. Головкин Г.А. Криогенное производство инертных газов. М.: Машиностроение, 1983.
3. Бродянский В.М. Эксергетический метод термодинамического анализа. М.: Энергия, 1973.
4. Криогенное оборудование. Каталог. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1980.
5. Veilogua L. - Cryogenics 1962, 2, p.290.
6. Фастовский В.Г. и др. Инертные газы. М.: Атомиздат, 1972.
7. Леяровский Е.И. и др. Тезисы докладов XXI Международной конференции ФТНТ стран-членов СЭВ. Варна, 1983, с.274.
8. Leyarovski E.I. et al. - Cryogenics, 1986, 26, p.431.
9. Белушкин В.А. А.с. № 760751 (СССР). ОИ № 42, 1986, с.287.

Рукопись поступила в издательский отдел  
27 октября 1987 года.

Белушкин В.А., Пак Мун Сен  
Стоит ли добывать гелий из воздуха?

8-87-769

Энергозатраты на получение гелия из воздуха в комплексном воздухоразделительном производстве не превышают энергозатрат при выделении гелия из природного газа. При рациональной организации производства попутное извлечение гелия из воздуха может оказаться вполне целесообразным. Предложен новый способ разделения неона-гелиевой смеси, позволяющий одновременно получить как чистый неон, так и чистый гелий. Количество гелия, которое можно получить на современной крупной воздухоразделительной установке, составляет несколько тысяч кубометров в год.

Работа выполнена в Лаборатории высоких энергий ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin V.A., Pak Mun Seng  
Is It Worse to Extract Helium From Air?

8-87-769

Energy losses at helium production from air in a complex air separation industry do not exceed those at helium extraction from a natural gas. Its simultaneous extraction from air may occur to be rather reasonable at a well organized production. A new method for neon-helium mixture separation is proposed. This method allows to obtain simultaneously pure neon and pure helium. The amount of helium which can be obtained on a modern large air separation plant is some thousand cubic meters per year.

The investigation has been performed at the Laboratory of High Energy, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987