

# Helij i ljudi

---

**Degač, Marina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:375744>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-02**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marina Degač

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# Helij i ljudi

## Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš

Zagreb, 2018.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš

Potpis:



## Sadržaj

|  |            |
|--|------------|
| <b>§ SAŽETAK.....</b>                              | <b>VII</b> |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>                              | <b>1</b>   |
| <b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>             | <b>2</b>   |
| <b>2.1. Dobivanje i priprema.....</b>              | <b>2</b>   |
| 2.1.1. Tehnike ukapljivanja i hlađenja .....       | 5          |
| <b>2.2. Svojstva helija i primjena.....</b>        | <b>7</b>   |
| 2.2.1. Kriogenika i MRI tehnologija.....           | 7          |
| 2.2.2. Uloga u medicini .....                      | 8          |
| 2.2.3. Primjena helija u svakodnevnom životu ..... | 10         |
| 2.2.4. Biološki utjecaj helija na ljude.....       | 11         |
| <b>2.3. Od početka do danas.....</b>               | <b>12</b>  |
| 2.3.1. Razvoj industrije.....                      | 12         |
| 2.3.2. Nestašica helija .....                      | 14         |
| <b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>                | <b>XVI</b> |



## § Sažetak

Helij je kemijski element koji pripada skupini plemenitih plinova periodnog sustava elemenata, a otkriven je 1868. godine. Sam po sebi je kemijski inertan, ima nisko talište i vrelište. Za vrijeme Prvog svjetskog rata korišten je za punjenje cepelina kao nezapaljivi plin, manje gustoće od zraka kao zamjena za zapaljivi i eksplozivni vodik. S vremenom, helij je našao primjenu u medicini, opremi za ronjenje i punjenje balona. Pronađene su mnoge metode za proizvodnju helija, a najviše ga se dobiva iz zemnog plina. Također se može dobiti ukapljivanjem i frakcijskom destilacijom tekućeg zraka. Za ukapljivanje i hlađenje koriste se Joule-Thomsonov ukapljivač te Collinsov i Claudeov sustav.

Često se koristi kao plin u raznim kriogenim sustavima i ima ulogu u hlađenju nuklearnih elektrana. Razvijanje industrije helija donijela je veliki profit mnogim državama koje su imale nalazište zemnog plina. Masovnom proizvodnjom visokokvalitetnog helija, omogućena je njegova primjena u medicinske svrhe (medicinski uređaji, MRI, terapijsko djelovanje, olakšava disanje...). Zalihe helija danas su istrošene i procjenjuje se da će biti u potpunosti istrošene za tridesetak godina. Povodom toga, traže se novi načini proizvodnje helija i njegove zamjene. Gubitkom zaliha helija doći će do velikih problema i mnogi danas poznati sustavi i uređaji bez njega će postati nefunkcionalni.





## § 1. UVOD

Helij je prvi po redu od šest plemenitih plinova. Otkriven je 1868. godine kada su dva astronoma, Francuz Pierre Janssen i Englez Sir Joseph Lockyer, proučavala pomrčinu Sunca. Ime je dobio po bogu Sunca iz grčke mitologije, Heliosu. Od ukupne mase svemira i Sunca, helij čini oko 23 %. Na Zemlji je prvi put identificiran tek 1895. godine, kada je Sir William Ramsay utvrdio da ga sadrži mineral uranija, klevit. Zbog svoje inertnosti i energijski povoljne elektronske konfiguracije, ne reagira lako s drugim atomima ili molekulama. Novija istraživanja pokazuju da uz dovoljno energije helij može tvoriti nestabilne spojeve s volframom, jodom, sumporom i fosforom. Također, tvori klastere, ulazeći u šupljine fullerenskih kaveza. Spektroskopski su otkriveni ioni helija koji se brzo raspadaju,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{HeH}^+$ ,  $\text{HeH}^{2+}$ .<sup>1</sup>

Postoji osam izotopa helija, ali samo dva su stabilna, helij-3 i helij-4. U Zemljinoj atmosferi omjer izotopa He-3 i He-4 je 1 : 1 000 000, što nam govori da je He-4 stabilniji i češći. Helij 4 nastaje radioaktivnim raspadom atoma masivnijih kemijskih elemenata, a alfa čestice koje pri tom nastaju su zapravo ionizirane He-4 jezgre. Helij je nastao u ogromnim količinama tijekom nukleosinteze Velikog praska. Drugi izotop, He-3, na Zemlji se javlja samo u tragovima, a u svemiru nastaje kao produkt nuklearne fuzije. Ostali izotopi imaju vrlo kratko vrijeme poluživota te se raspadaju u druge nuklide.<sup>2</sup>

Primjena helija znatno se promijenila u zadnjem stoljeću. Sve je započelo 1914. godine kada je izdana njemačka knjiga *Primijenjena kemija u zrakoplovstvu*. Jedno poglavlje u navedenoj knjizi posvećeno je heliju, a objašnjavalo je prednosti helija u odnosu na vodik za punjenje vojnih balona, jer neće doći do eksplozije. No, glavni problem bio je kako dobiti helij, što je riješeno tek 1918. godine kada je iz zemnog plina po prvi put izoliran 87 % čisti helij. Tada je industrija helija procvatila. U početku je korišten samo sredstvo za podizanje balona (i tereta), a 1925. godine počeo se koristiti i u druge svrhe. Jedna od njih bila je olakšavanje disanja tijekom ronjenja. Od tada se primjena helija počela više istraživati. Danas helij ima veliku ulogu u ljudskom životu te je zbog njegove velike upotrebe došlo do globalnog problema, nestašice helija.<sup>3</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Dobivanje i priprema

Najveći dio helija dobiva se iz zemnog plina, a manji dio ukapljivanjem i frakcijskom destilacijom tekućeg zraka. Također se može dobiti radioaktivnim raspadom atoma teških kemijskih elemenata pod zemljom, poput uranija i torija. Dio zračenja koje nastaje raspadom atoma navedenih kemijskih elemenata sastoji se od alfa čestica koje tvore jezgru helija. Mala količina nastalog helija prođe kroz Zemljinu površinu u atmosferu i svemir, dok ostatak ostane pod stijenama, gdje se miješa s prirodnim plinovima koji se tamo nastaju.

Najčešće se helij dobiva kao nusprodukt prilikom obrade zemnog plina. Prirodni plin sadrži različite udjele različitih spojeva koji su navedeni u Tablici 1.. Metan i drugi ugljikovodici izvori su topline pri spaljivanju prirodnog plina. Kako bi se proizveo plin bolje energijske kvalitete, dio tvari, poput helija, mora iz tih goriva biti uklonjen, što se naziva procesom nadogradnje.

**Tablica 1.** Udio pojedinih spojeva u zemnom plinu

| Spoj             | Formula                        | Udio / % |
|------------------|--------------------------------|----------|
| Metan            | CH <sub>4</sub>                | <85      |
| Etan             | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 3-8      |
| Propan           | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 0-2      |
| Butan            | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | >1       |
| Izobutan         | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | >1       |
| Pentan           | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | >0,6     |
| Heksan           | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | >0,2     |
| Dušik            | N <sub>2</sub>                 | 1-6      |
| Ugljikov dioksid | CO <sub>2</sub>                | 0-2      |
| Kisik            | O <sub>2</sub>                 | 0-0,2    |
| Sumporovodik     | H <sub>2</sub> S               | 0-2      |
| Vodik            | H <sub>2</sub>                 | >0,1     |
| Helij            | He                             | >0,5     |

S obzirom na to da navedena metoda koristi kriogeni proces, prvo se iz zemnog plina uklanjaju nečistoće koje se pri niskim temperaturama mogu skrutnuti. Takvi spojevi su ugljikov dioksid, vodena para te određeni teški ugljikovodici. Prva faza izoliranja helija iz zemnog plina započinje procesom predobrade i može se podijeliti u tri koraka:

1. Zemni plin se podvrgne tlaku od 5,5 MPa, a na njega se djeluje etanolaminom koji veže ugljikov dioksid.
2. Ostatak plinske smjese prolazi kroz molekulsko sito koje izdvaja veće molekule i vodenu paru, dok male molekule plinova prolaze dalje.
3. Tako pročišćeni zemni plin dolazi do aktivnog ugljena koji apsorbira teške ugljikovodike.

U drugu fazu procesa ulazi ostatak zemnog plina koji sadrži uglavnom metan, dušik s malim količinama vodika, helija i neona. U ovoj fazi dolazi do razdvajanja plinova (metana i dušika) frakcijskom destilacijom.

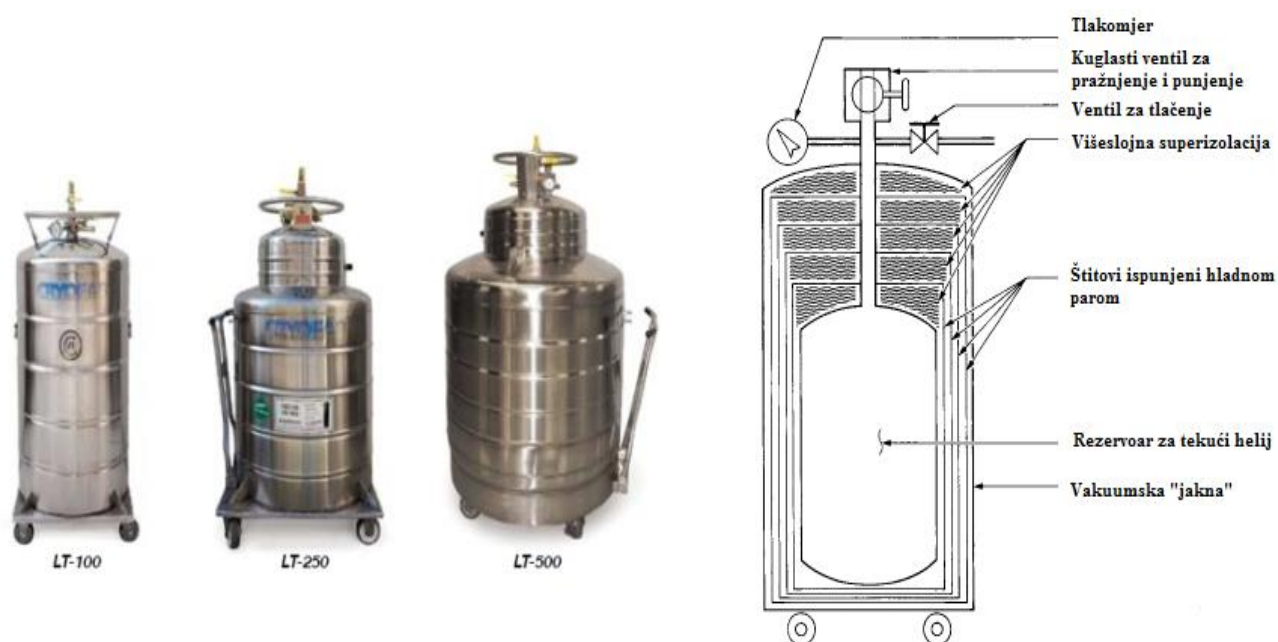
4. Plinska smjesa prolazi kroz jednu stranu pločastog toplinskog izmjenjivača, a hladni metan i dušik prolaze s druge strane. Dolazna plinska smjesa se hladi, dok se dušik i metan griju. Smjesa prolazi kroz ventil u kojem dolazi do brze ekspanzije tako što tlak padne na 1,0 – 2,5 MPa, pri čemu se struja plina hladi do točke u kojoj se metan ukapljuje.
5. Metan se nalazi na dnu kolone u tekućem stanju, dok su na vrhu dušik i ostatak plinova. Tekući metan (sirovi) izlazi iz visokotlačne cijevi i nastavlja se hladiti u vakuumu. Zatim se tlak spušta na 150 kPa gdje dolazi do druge ekspanzije. Određeni postotak dušika se nalazi u tekućini koja zajedno s metanom ide na daljnju obradu za nadogradnju zemnog plina.
6. Plinovi na vrhu visokotlačne cijevi hlade se u kondenzatoru, gdje se dušik skuplja u paru i odvodi na vrh niskotlačnog stupca. Preostali plin (sirovi helij) sastoji se od 70 % helija te neodvojenog metana, dušika, vodika i neona.

Treća faza je pročišćavanje sirovog helija od preostalih plinova i provodi se u više stupnjeva, jer se koriste različite metode odvajanja.

7. Sirovi helij ohladi se do temperature od  $-193^{\circ}\text{C}$ , pri čemu se ostatak dušika i metana kondenziraju i odvajaju. Ostatak plina (90 %-tni helij) se zagrije, doda se zrak, kako bi kisik iz zraka reagirao s vodikom (uz katalizator) stvarajući vodenu paru. Smjesa se ohladi i vodena para kondenzira i odvaja.

8. Plinska smjesa prolazi kroz uređaj za adsorpciju pri visokom tlaku. Uređaj se sastoji od više paralelno spojenih podjedinica punjenih materijalom sa sitnim porama. U sitne pore ulaze pojedini plinovi iz smjese. Snižanjem tlaka adsorbirani plinovi se odvajaju i sakupljaju. Ponavljanjem ovog procesa dobiva se helij visoke čistoće, 99,99 %.

Zadnja faza je raspodjela dobivenog helija koji se može razdjeljivati kao plin pri normalnim temperaturama ili kao tekućina pri vrlo niskim temperaturama. Plinoviti helij čuva se u cilindrima od čelika ili aluminija pod tlakom od 6 do 41 MPa. Da bi se dobio tekući helij, plinoviti helij mora proći kroz aktivni ugljen pri temperaturi  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  kako bi adsorbirao nečistoće. Tako dobiveni helij prolazi kroz niz izmjenjivača topline i ekspandera, gdje se hladi širi i ukapljuje. Tekući helij sprema se u nepropusne spremnike pod visokim tlakom. Spremnik se sastoji od dvije ljuske, između kojih je vakuumski prostor, kako bi se usporio gubitak topline. Pored vakuumskog prostora za osiguranje izolacije, pojedini spremnici imaju ljusku u kojoj se nalazi tekući dušik, koji apsorbira toplinu izvana.<sup>4</sup>



Slika 1. Nepropusni spremnici pod visokim tlakom za tekući helij s kapacitetom od 100 L, 250 L i 500 L. S desne strane slike nalazi se prikaz presjeka spremnika s njegovim dijelovima.<sup>5</sup>

### 2.1.1. Tehnike ukapljivanja i hlađenja

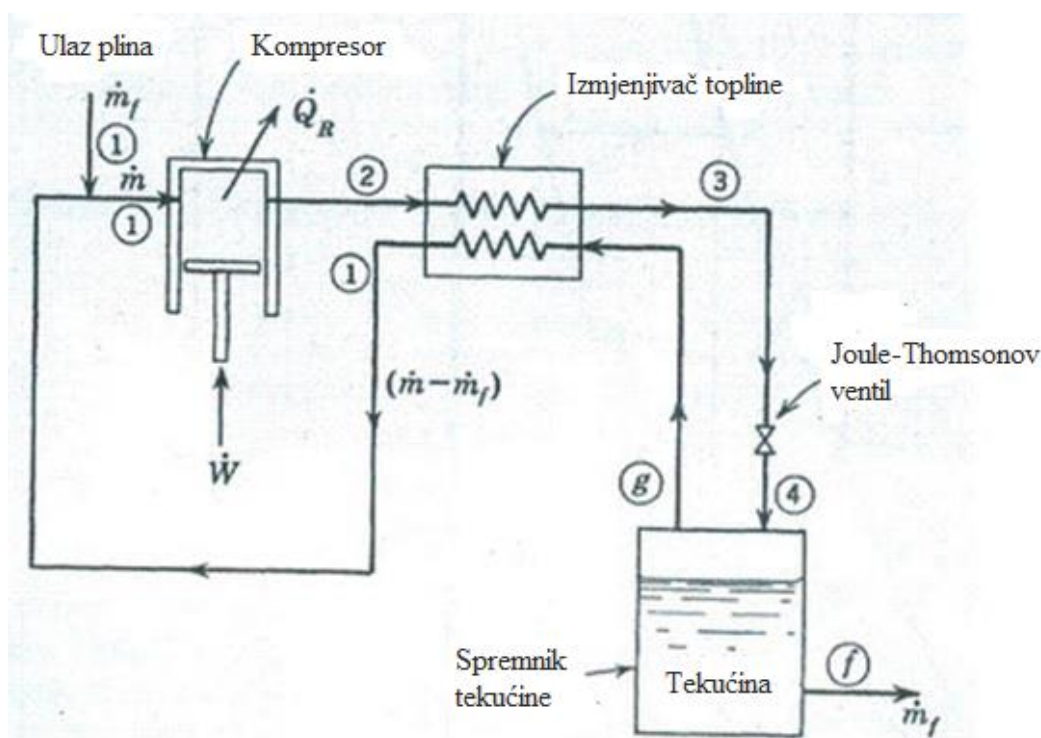
Metode koje se koriste za dobivanje niskotemperaturnog helija temelje se na inženjerskoj termodinamici i oslanjaju se primarno na kombinaciju procesa koji čine termodinamički ciklus. Termodinamički ciklus koristi fluid (što je u ovom slučaju helij) koji se komprimira i naglo ekspankira što dovodi do hlađenja. U većini postupaka, hlađenje se postiže procesom ekspanzije od visokog tlaka do niskog. Dva su osnovna postupka ekspanzije plina: izoentropijski i izoentalpijski postupak. Izoentropijski postupak bolja je metoda, jer ne dolazi do promjene entropije, a dovodi do najveće razlike u temperaturi za danu promjenu tlaka. Kod izoentalpijskog postupka dolazi do promjene entropije, nema obavljanja rada, cjelokupni postupak je ireverzibilan.

Jedna od najčešćih metoda ukapljivanja i hlađenja temelji se na Joule-Thomsonovom učinku, tj. na izoentalpijskoj ekspanziji. Proces je potrebno započeti pri temperaturama nižim od 40 K. Kako bi se obavio proces komprimiranja, sustav mora sadržavati dvije komponente: izmjenivač topline i Joule-Thomsonov ventil. Dobar izmjenjivač topline treba imati maksimalnu površinu za izmjenu topline, minimalnu otpornost na protjecanje fluida i minimalnu masu (za hlađenje). Joule-Thomsonov ventil provodi izoentalpijsku ekspanziju visokotlačnog toka. Na taj način, Joule-Thomsonova ekspanzija može proizvesti dvofaznu smjesu tekućeg i plinovitog helija. Iskorištenje ovog ekspanzijskog koraka ovisi o entalpijskoj ravnoteži između nadolazećeg visokotlačnog toka i dviju koegzistirajućih faza na atmosferskom tlaku. Komprimiranje je praćeno izobarnom izmjenom topline koja dovodi plin od koraka 2 do 3 smanjujući njegovu temperaturu i entropiju (Slika 2, str 6.). Hlađenje koje je korišteno za dovođenje plina od točke 2 do 3 prenosi se s povratnog niskotlačnog toka kroz izmjenjivač topline gdje je izlazeći plin vraćen natrag na sobne uvjete. Točka 3 predstavlja ulaz u Joule-Thomsonov ventil. Koraci 3-4 obuhvaćaju izoentalpijsku ekspanziju u dvofaznu koegzistirajuću regiju. U principu, lagano je odrediti prinos ukapljivanja uravnotežavajući entalpiju visokotlačnog fluida kod ulaza ventila sa smjesom niskotlačne tekućine i pare na izlazu. Frakcija plina koji nije ukapljen prolazi kroz stupanj izobarnog povratka iz plinovite u tekuću fazu, gdje je njegova promjena entalpije iskorištena za hlađenje nadolazećeg fluida kroz izmjenjivača topline.

Za ukapljivanje, također se koristi Claudeov ukapljivač, koji se koristi izoentropijskom ekspanzijom. S obzirom na to da je maksimalna temperatura inverzije za helij oko 40 K,

dopuštanje plinu da obavi rad je ključan korak modernog ukapljivača helija. Sustav za Claudeovo ukapljivanje sastoji se od kompresora, tri izmjenjivača topline s ekspanzijskim motorom i Joule-Thomsonovim ventilom. Za zadnji ekspanzijski korak, uloga ekspanzijskog strujnog kruga je usmjeriti frakciju nadolazećeg visokotlačnog plinovitog toka kroz motor pri čemu će se obaviti rad tako što će se plin širiti na niskotlačnoj strani. Ovakav sustav ima određene prednosti u odnosu na druge. Prvi razlog veće efikasnosti je u tome što se dio procesa provodi izoentropijskom ekspanzijom s većom termodinamičkom efikasnošću. Drugi razlog je što se efikasnost ciklusa može poboljšati iskorištavanjem rada kojeg obavlja sustav za ekspanziju. Posljednji razlog je što ima dva ili više kružna toka strujanja, glavni krug hlađenja kod kojeg je moguće varirati frakciju toka kroz ekspander kako bi se optimizirala provedba metode.

Komercijalan način ukapljivanja helija je pomoću Collinsovog sustava za ukapljivanje. Sustav se koristi ekspanzijskim motorima kako bi se ohladilo nekoliko toplinskih izmjenjivača. Vrlo je sličan Claudeovom sustavu samo što se koristi između 2 i 5 ekspanzijska motora za razliku od jednog u Claudeovom sustavu.<sup>6</sup>



Slika 2. Shematski prikaz Joule-Thomsonovog ukapljivača<sup>7</sup>

## 2.2. Svojstva helija i primjena

Helij je drugi po redu najlakši element (nakon vodika) i drugi po zastupljenosti u svemiru. Pri standardnim uvjetima plin je bez boje, mirisa i okusa, potpuno je inertan i netoksičan. Zbog svoje elektronske konfiguracije u osnovnom stanju,  $1s^2$ , nije reaktivan. U Tablici 2. navedena su fizikalna i neka atomska svojstva helija, zbog kojih ima raznovrsnu primjenu.

Tablica 2. Fizikalna i atomska svojstva helija<sup>8</sup>

| Svojstvo                | Vrijednost   |
|-------------------------|--|
| Faza                    | Plin   |
| Molarna masa            | 4,002602   |
| Gustoća                 | (0 °C, 101 325 kPa) 0,1786 g/L                                     |
| Temperatura taljenja    | -272,20 °C   |
| Temperatura vrenja      | -268,93 °C   |
| Kritična točka          | 5,19 K; 0,227 MPa  |
| Toplina taljenja        | 0,0138 kJ mol <sup>-1</sup>  |
| Toplina isparavanja     | 0,0829 kJ mol <sup>-1</sup>  |
| Energija ionizacije     | 1: 2372,3 kJ mol <sup>-1</sup> ,<br>2: 5250,5 kJ mol <sup>-1</sup> |
| Kovalentni radijus      | 28 pm  |
| Van der Waalsov radijus | 140 pm   |
| Brzina zvuka            | 972 m s <sup>-1</sup>  |

### 2.2.1. Kriogenika i MRI tehnologija

Kriogenika se odnosi na znanost i tehnologiju proizvodnje niskotemperaturnog okruženja za razne primjene. Helij je jedno od glavnih oruđa za ostvarivanje takvih okruženja. Pri vrlo niskim temperaturama je tekuć, a do očvršćivanja dolazi samo kada vanjski tlak prijeđe 2,5 MPa. Razlog takvog ponašanja pri vrlo niskim temperaturama su slabe van der Waalsove sile koje se javljaju između atoma helija, jer su mali i visokosimetrični. Te sile dolaze do zražaja tek pri temperaturama nižim od -269 °C, zbog čega je helij pogodan za istraživanja pri vrlo niskim temperaturama. Zbog mogućnosti osiguravanja vrlo hladnog okruženja, helij ima veliku primjenu pri istraživanju supravodljivosti. Supravodljivost je svojstvo da pri niskim temperaturama neki materijali izgube svu otpornost na protok električne struje. To svojstvo otkrio je fizičar Heike Kamerlingh Onnes 1911. godine tako što je pustio da struja prolazi kroz



čistu, čvrstu živu okupanu u tekućem heliju na temperaturi 4,2 K i vidio da se otpor naglo spustio na nulu. Razlog tom fenomenu je pojava Cooperovih elektronskih parova i izmjene fonona. Posljedica je protok električne struje bez otpora.<sup>9 10</sup>

Najvažnija primjena tekućeg helija je u medicini pri dijagnostici tehnikom magnetske rezonancije, a glavno svojstvo koje je potrebno je supravodljivost. Uređaj za snimanje magnetske rezonancije omogućuje dobivanje slika unutarnjih dijelova tijela, osobito mekih tkiva. Funkcionira pomoću vrlo snažnih magneta koji utječu na rotaciju atoma vodika u ljudskom tijelu. Specifičnom radio frekvencijom (frekvencija rezonancije) preusmjerava se atome vodika u suprotnu orijentaciju čime oni apsorbiraju energiju. Kada se zračenje zaustavi, atomi se vraćaju u svoj izvorni smjer oslobađajući energiju koju antene prikupljaju, a računala obrađuju i pretvaraju u sliku. To sve ne bi bilo moguće da nema tekućeg helija koji je ključan za funkcioniranje takvih uređaja. Svaki MR uređaj sastoji se od snažnih magneta, poput legure titanija i niobija, koji su uronjeni u tekući helij. Nalaze se pri temperaturi od 4,2 K i nemaju nikakve otpornosti. Sve dok se nalaze pri toj temperaturi, ili nižoj, nije potreban dodatni izvor električne struje. Danas se od ukupne proizvodnje 40 % helija koristi u njegovoj supravodljivoj ulozi.

Druga supravodljiva primjena je CERN-ov Veliki Hadronski Sudarivač (eng. *Large Hadron Collider*), najveći i najsnažniji akcelerator čestica. Sastoji se od supravodljivih magneta s brojnim ubrzavajućim strukturama koji čine prsten dug 27 kilometara. Magneti proizvode magnetsko polje od 8,33 tesla kako bi zadržali čestice na stazi prstena. Potrebna je struja od 11 850 A u magnetskim zavojnicama kako bi se doseglo magnetsko polje te jačine. Elektromagneti su izrađeni od zavojnica posebnih električnih žica koje provode struju bez otpora i gubitka energije. Za održavanje supravodljivih uvjeta potrebno je ohladiti magnete do  $-271,3^{\circ}\text{C}$ , za što se koristi helij koji cirkulira u zatvorenom krugu dok je stroj u pogonu. Pri toj temperaturi helij se nalazi u superfluidnom stanju i ima izuzetna svojstva uključujući vrlo visoku toplinsku vodljivost. Stoga je helij neophodan u takvim supravodičkim sustavima za hlađenje i stabilizaciju.<sup>11,12</sup>

### 2.2.2. Uloga u medicini

Zbog svojih jedinstvenih fizikalnih svojstava, poput male gustoće, male topljivosti i dobre toplinske vodljivosti, helij ima primjenu i u medicini. Za početak, helij se, pomiješan s kisikom,

može koristiti kao terapijski plin. Mješavina koja sadrži 21 % kisika i 79 % helija naziva se *heliox*. Zbog male gustoće, helij smanjuje otpor dišnih putova i potiče protok zraka kroz pluća. *Heliox* uzrokuje slobodnije disanje i smanjuje rad disanja. Terapija *helioxom* ima značajnu ulogu kod bolesnika s različitim respiratornim problemima. Obuhvaća bolesnike s opstrukcijom gornjih dišnih puteva, grloboljom, stridorom\* nakon ekstubacije, bronhitisom, astmom, kroničnom opstruktivnom plućnom bolešću, sindromom akutnog respiratornog distresa. Kod dojenčadi s RSV bronhitisom, *heliox* smanjuje prateću tahikardiju i tahipneju†, poboljšava eliminaciju CO<sub>2</sub> i time smanjuje hiperkapniju‡ i regulira pH-vrijednost tjelesnih tekućina.<sup>13</sup>

Utjecaj helija na krvožilni sustav najviše je istražen na životinjama, štakorima i zečevima. Pokazano je da se veličina srčanog udara kod kunića smanjio nakon što su izloženi terapiji (tri puta po pet minuta) helijem, neonom i argonom. Kod štakora je pokazano da helij štiti zdravo srčano mišićno tkivo od ishemije§ i reperfuzije. Osim na životinjama, provedeno je istraživanje kako *heliox* u odnosu na zrak utječe na ljude tijekom 15-minutnog vježbanja na ergometru. Dokazano je da *heliox* poboljšava toleranciju vježbanja, smanjuje koncentracije mliječne i pirogroždane kiseline te štiti srčano mišićno tkivo od ishemije.

Za razliku od ksenona, rjeđi inertni plinovi poput helija i neona nemaju anestetičko djelovanje. Zbog ksenona koji ima neuroprotektivno djelovanje, provedeno je istraživanje o helijevom djelovanju. Dokazano je da liječenje traumatske ozlijede mozga helijem pri povišenom tlaku ima neuroprotektivno djelovanje. Međutim, drugo istraživanje pokazalo je da je helij štetan za preživljavanje neurona nakon hipoksije. Iako helij ima utjecaj u neurologiji, njegovo djelovanje je i dalje nejasno.

U laparoskopskoj kirurgiji koristi se CO<sub>2</sub> za povećanje trbuha, odnosno za poboljšanje vizualizacije abdominalnih struktura, kako bi se bolje rukovalo medicinskim instrumentima. Korištenje CO<sub>2</sub> uzrokovalo je komplikacije srca i pluća pa se zbog toga umjesto CO<sub>2</sub> počeo primjenjivati helij, što najviše pomaže bolesnicima s otežanim otpuštanjem ugljikovog dioksida iz krvotoka, bolesnicima sa zatajenjem srca te kroničnom hipoksijom. Druga uloga u

---

\* Stridor je grub, visokotonski zvuk koji se čuje pri disanju, naročito pri udahu koji ukazuje na opstrukciju velikih dišnih putova.

† Tahipneja je ubrzano plitko disanje bez većeg povećanja respiratornog volumena.

‡ Hiperkapnija je stanje povećanog parcijalnog tlaka ugljikovog dioksida.

§ Ishemija je naziv za smanjeni dotok krvi kroz krvnu žilu u neki organ ili djelove tijela.

abdominalnoj operaciji je korištenje plazme helija u procesu termičke koagulacije tkiva. Helij poboljšava vizualizaciju mjesta krvarenja i uklanja krvarenje iz kirurškog polja.

Magnetsku rezonancu pluća (Slika 3) teže je vizualizirati od ostalih tjelesnih tkiva, zbog manjka atoma vodika, tj.  $^1\text{H}$  protona. Prozračena tkiva uzrokuju poremećaj magnetskog polja što dodatno slabi signal  $^1\text{H}$  jezgri. Osim toga, rad dišnog i srčanog sustava smanjuju kvalitetu MRI snimaka. Da bi se poboljšalo snimanje disanja koristi se hiperpolarizirani helij ( $^3\text{He}$ ). Helij se polarizira 12 do 14 sati te se pomiješan s medicinskim dušikom inhalira. Takva metoda, HP  $^3\text{He}$  MRI, sigurna je i pruža bolju kvalitetu te dodatne informacije o oksigenaciji pluća.

Osim u magnetskoj rezonanci helij ima primjenu i u ionskoj mikroskopiji. Helij-ionska mikroskopija (HIM) nova je tehnologija snimanja s visokom razlučivošću. Primjenom HIM metode snimljeno je epitelno tkivo bubrega štakora s odličnom kvalitetom, a vidljivi su i neki sitni detalji poput membranske teksture.<sup>14 15</sup>



Slika 3. MRI uređaj za skeniranje <sup>16</sup>

### 2.2.3. Primjena helija u svakodnevnom životu

Od ukupne proizvodnje helija, najveći postotak ide za kriogeniku i MRI tehnologiju, a jako mali postotak se koristi u ostale svrhe. Najviše se primjenjuje u balonima za atmosferska istraživanja. Uz atmosferske balone, zračni brodovi se također pune helijem kako bi se podigli u zrak. Manje se upotrebljava u raketnoj tehnici gdje se koristi kako bi zamijenio gorivo i

oksidatore u spremnicima, kondenzirao vodik i kisik za korištenje raketnog goriva. Također se koristi za hlađenje tekućeg vodika u svemirskim vozilima.

Osim u medicini, helij se pomiješan s kisikom koristi i prilikom ronjenja. Zbog svoje slabe topljivosti u živčanom tkivu, koristi se za sprječavanje narkoze. Pri velikim dubinama olakšava rad disanja.

Helij-neonski laseri koriste se za skeniranje barkodova i prijenosa informacija na računalo. Neon služi kako bi emitirao svjetlo kada su atomi pobuđeni. Kako atomi gube energiju, laser prestaje raditi. Helij koji se nalazi unutar lasera ne raspada se brzo i posjeduje veliku energiju koja služi za ponovno pobuđivanje atoma neona i time održava funkciju lasera.<sup>17</sup>

Helij se koristi i kao zaštitni plin prilikom elektrolučnog zavarivanja materijala koji se pri temperaturama zavarivanja mogu kontaminirati ili oslabiti zbog utjecaja zraka ili dušika. Osim toga, upotrebljava se i pri zavarivanju materijala koji imaju veću toplinsku provodljivost, poput aluminijske ili bakra.

Jedna od industrijskih svrha helija je otkrivanje propuštanja u snažno vakuumiranoj opremi i visokotlačnim spremnicima. Ispitani predmet stavi se u komoru koja se evakuira i puni helijem. Propušteni helij detektira se pomoću osjetljivog uređaja (helijski maseni spektrometar), a moguće je i ručno pretraživanje mjesta propuštanja.<sup>18</sup>

Neki automobili sadrže male kanistre punjene helijem koji se koriste za popunjavanje zračnog jastuka u slučaju nesreće. Za razliku od jedinki zraka, atomi helija imaju mali atomski polumjer pa je helij idealan za punjenje zračnih jastuka. Zrak se ne koristi zbog veličine molekula u zračnoj struji koje stvaraju usko grlo u sustavu punjenja pa se jastuci sporije pune.

#### *2.2.4. Biološki utjecaj helija na ljude*

U standardnim uvjetima, helij je netoksičan i nalazi se u tragovima u ljudskoj krvi. Ako se inhalira velika količina helija moguća je asfiksija (gušenje i gubitak svijesti). Kada se pluća napune helijem dolazi do razmjene plinova i kisik se uklanja iz krvi. Ovisno o tome koliko se kisika zamijeni s helijem, moguće je gubljenje svijesti. U rijetkim slučajevima moguća je i smrt, ako se udahne čisti helij. Također je opasno i udisanje helija iz spremnika pod tlakom, jer može rezultirati barotraumom (lomljenjem plućnog tkiva). Osim utjecaja na disanje, helij može negativno utjecati i na kožu –u tekućem stanju negativno djeluje na kožu i ima slično djelovanje kao tekući dušik. Objekti tekućine pri izrazito niskim temperaturama u dodiru s kožom mogu prouzročiti jake opekline (ozeblinae).<sup>19, 20</sup>

Udisanje helija iz balona rezultira promjenom glasa, tj. pojavom takozvanog *smiješnog glasa*, što je jedan od najpoznatijih utjecaja helija na ljude. Boju glasa određuje više čimbenika: zrak koji se udiše, oblik usta, grla, nosnih prolaza, jezika i usnica. Pojava glasa započinje u grkljanu, gdje presavijene sluznice, odnosno glasnice, vibriraju dok zrak struji između njih. Te vibracije rezoniraju kroz grlo, nosne prolaze, jezik i usnice kako bi se stvorio zvuk prilikom govora.

Kada zvuk putuje vokalnim traktom koji je ispunjen zrakom ima brzinu od 344 m/s, dok je u slučaju kada je vokalni trakt ispunjen helijem ta brzina 927 m/s. Brzina zvuka proporcionalna je valnoj duljini i frekvenciji. S obzirom na to da se valna duljina ne mijenja jer glasnice vibriraju na jednakoj udaljenosti, mijenja se frekvencija. Kako je, u odnosu na zrak, brzina zvuka u heliju skoro tri puta veća, isto toliko puta poveća mu se i frekvencija. Posljedica je visok, piskutav i škakljiv glas. Za razliku od helija, sumporov heksafluorid ima suprotno djelovanje, gušći je od zraka te nakon udisanja udaha dolazi do nastanka dubokog glasa.<sup>21 22</sup>

### 2.3. Od početka do danas

Helij ima ključnu ulogu u našim životima. Kao sastavni dio zvijezda, helij je jedan od glavnih sastojaka plinovitih divova. To je djelomično zbog vrlo velike energije vezanja jezgre i zbog toga što nastaje nuklearnom fuzijom i radioaktivnim raspadom. Prvi dokazi helija otkiveni su davne 1868. godine. Francuski astronom Jules Janssen promatrao je solarnu eklipsu kroz prizmu pri čemu je primjetio svijetlo žutu spektralnu liniju pri 587 nm valne duljine koja nije imala odgovarajući par u do tada poznatim spektrima kemijskih elemenata. Nakon njega, engleski astronom Norman Lockyer također je primijetio žutu liniju u Sunčevom spektru, ali ju je pripisao tada novome, nepoznatome kemijskom elementu kojeg je nazvao *helios* prema grčkoj riječi za Sunce. Ljudi su nakon njegovog otkrića pronalazili razne načine za dobivanje i upotrebu helija.<sup>23</sup>

#### 2.3.1. Razvoj industrije

Industrija helija počela se razvijati u prvom desetljeću 20. stoljeća kada je naglo porasla potreba za nezapaljivim „vjetrovitim“ plinom. U početku se helij nije koristio, osim za znanstvene eksperimente. Međutim, prije početka Prvog svjetskog rata, 1914. godine, objavljena je njemačka knjiga (*Die angewandte Chemie in der Luftfahrt; Primijenjena kemija u*

*zrakoplovstvu*). U njoj je helij predložen za punjenje balona gdje bi kao nezapaljivi plin mogao zamijeniti vodik kao punilo za vojne balone. Tijekom rata, njemački cepelini pogađani su zapaljivim metcima, međutim cepelini se ne bi zapalili. Nakon te spoznaje, zanimanje za helij naglo se povećalo. Otkriven je Joule-Thomsonov postupak za dobivanje helija i na taj način započelo je masovno prikupljanje i razvitak industrije helija.

Nakon rata, SAD je nastavio s programom razvijanja helija kako se ne bi našao u nestašici u slučaju ponovnog rata. Osnovan je kriogenški istraživački laboratorij u Washingtonu kako bi se steklo daljnje razumijevanje procesuiranja niskotemperaturnih prirodnih plinova za ekstrakciju helija. Primarna uloga laboratorija bila je znanstveno razumijevanje prirode helija tijekom procesuiranja prirodnog plina kako bi se smanjio trošak njegovog dobivanja. Još uvijek je glavna primjena bila za punjenje balona i u avijacijske svrhe.

Godine 1925. u SAD-u proveden je zakon takozvani *helijski akt*. Cilj ovog zakona bio je uspostaviti program za proizvodnju pod vodstvom jednog tijela, Biroa ruda. Na taj način počela je masovna proizvodnja i ekstrakcija helija. Nakon što se 1937. godine dogodila Hindenburška nesreća (Slika 4) u kojoj je cepelin ispunjen vodikom izgorio i eksplodirao, izglasan je novi zakon za proizvodnju helija. Da je Hindenburg bio punjen helijem, izbjegla bi se takva katastrofalna nesreća. Stoga su se zalihe helija počele još više cijiniti te je 1937. godine donesen novi zakon o heliju. Njegovim provođenjem, privatne kompanije kao i velike industrije, imale su dozvolu za proizvodnju te je na taj način započela najveća proizvodnja i upotreba helija. Masovnom proizvodnjom, došlo je do izvoza i velikog profita.



Slika 4. Hindenburška nesreća 1937. godine.<sup>24</sup>

U razdoblju pred Drugi svjetski rat, mnoge države proizvodile su masovne količine helija. Godine 1939., godišnja potreba za helijem je bila veća od 1 milijun kubičnih metara u privatnome sektoru. Za vrijeme rata, helij je korišten za ronjenje u velikim dubinama mora spašavajući resurse potonulih podmornica. U SAD-u potreba za helijem premašila je kapacitete proizvodnih postrojenja za helij što je dovelo pronalaska do novih načina proizvodnje helija kao i novih postrojenja. Tijekom Drugog svjetskog rata, potreba za helijem premašila je 130 milijuna kubičnih metara godišnje, a pred kraj je iznosila gotovo 230 milijuna kubičnih metara godišnje. Na kraju rata, potražnja se smanjila i postrojenja helija su se počela zatvarati.

Tehnološkim otkrićem 1949. godine, korištenjem aktivnog ugljena pri temperaturi tekućeg dušika dostignuta je proizvodnja helija 99,95 %-tne čistoće, dok je ranije najveća čistoća bila oko 98 %. Na taj način započinje proizvodnja visokokvalitetnog helija što dovodi do ponovnog povećanja proizvodnje helija. Godine 1960. izglasan je novi Zakon o heliju po kojem vlada može otkupiti određene količine helija (pod ugovorom) od privatnih postrojenja. Godine 1970. dolazi do naglog povećanja u izvozu zaliha helija u SAD-u u druge države. Iako je u to vrijeme potreba za helijem bila velika, SAD je ušao u ekonomsku krizu pri čemu se smanjila prodaja helija unutar države. Time je došlo do porasta duga i postrojenja su se počela zatvarati. Zakon donesen 1970. godine je ukinut te je SAD prestao biti jedini izvoznik helija i postrojenja su se pojavila u Poljskoj, Francuskoj i Rusiji. Izvori helija u SAD-u su se istrošili, a novi izvori su pronađeni diljem Europe. Pri kraju 1980-ih godina, uključenost vlade u industriju helija postajala je nebitna i počinje potpuna privatizacija industrije helija.<sup>25</sup>

### 2.3.2. *Nestašica helija*

Potrebe helija su stagnirale od 1980. godine. Nakon Zakona donesenog 1960. godine, postalo je jasno da je potrebna promjena u industriji helija. Tako je 1995. godine u SAD-u podnesen zahtjev u Kongresu koji određuje razne točke koje bi se morale zadovoljiti:

1. Prekid prodaje helija Birou ruda i dozvola Vladi za kupnju privatno proizvedenog helija.
2. Ukloniti Vladin monopol nad helijem.
3. Uspostaviti uređeni program prodaje Cliffsideovih \*\* zaliha

---

\*\* Tvornica za skladištenje i proizvodnju helija koja trenutno drži oko milijardu kubičnih metara helija

4. Održavanje proizvodnje u Cliffsideu i pripadnog 425 km dugog Vladinog cjevovoda

5. Uklanjanje helijskog duga

Godine 1998. najveći dio potreba za helijem (98 %) zadovoljila je privatna industrija, dok je Vlada isporučila samo 2 %. Od tih 2 %, velika većina ispostavljena je Ministarstvu obrane, Ministarstvu energije i NASA-i.<sup>26</sup> S obzirom na to da je helij neobnovljivi resurs, svjetske rezerve plina mogle bi uskoro nestati. Znanstvenici upozoravaju da u svijetu, najčešće korišteni inertni plin, nestaje velikom brzinom zbog Zakona donesenog 1996. godine u SAD-u. Očekuje se da će zalihe helija u potpunosti nestati za 30-ak godina. To će dovesti do katastrofalnih posljedica u svakodnevnom životu ljudi. U medicini, MRI skeneri će ostati bez tekućeg plina koji ih hladi. Helij je i sastavna komponenta za hlađenje infracrvenih detektora i nuklearnih reaktora. Bez sustava za hlađenje, može doći do pregrijavanja i katastrofalnih posljedica. Svemirska industrija ostat će bez plina koji smanjuje opasnost od eksplozije goriva. Glavni problem koji dovodi do nestašice helija je njegova cijena. Trenutno je prejeftin, što dovodi do prebrzog iskorištavanja njegovih zaliha u svakodnevnim potrebama. Bez helija, mnogi medicinski aparati i svemirske letjelice neće funkcionirati, a kvalitetna zamijena još nije poznata.<sup>27</sup>



## § 3. LITERATURNI IZVORI

---

1. <http://www.madehow.com/knowledge/Helium.html> (datum pristupa 21. svibnja 2018.)
2. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, M. T. Weller, *Shiver & Atkins Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, 2009. 440-442.
3. Wheeler M. "BO" Sears, Jr., *Helium The Disappearing Element*, Dallas, USA, 2015. 7-14.
4. <http://www.madehow.com/Volume-4/Helium.html> (datum pristupa 16. svibnja 2018.)
5. <https://www.praxairdirect.com/Specialty-Gas-Information-Center/Cylinders-and-Containers/Liquid-Helium-Containers.html> (datum pristupa 16. svibnja 2018.)
6. Sciver, Steven W. Van, *Helium Cryogenics*, 2<sup>nd</sup> edition, New York:Springer, 2012. 317-359.
7. <https://carnotcycle.wordpress.com/tag/cryogenics/> (datum pristupa 11. rujna 2018.)
8. <http://www.madehow.com/knowledge/Helium.html> (datum pristupa 17. svibnja 2018.)
9. Sciver, Steven W. Van, *Helium Cryogenics*, 2<sup>nd</sup> edition, New York:Springer, 2012.
10. C. J. Berganza and J. H. Zhang, *The role of helium gas in medicine*, 2013.
11. <https://home.cern/about/engineering/cryogenics-low-temperatures-high-performance> (datum pristupa 17. svibnja 2018.)
12. <https://home.cern/topics/large-hadron-collider> (datum pristupa 17. svibnja 2018.)
13. <https://azchemistry.com/helium-uses-medicine> (datum pristupa 19. svibnja 2018.)
14. C. J. Berganza and J. H. Zhang, *The role of helium gas in medicine*, 2013.
15. <https://azchemistry.com/helium-uses-medicine> (datum pristupa 19. svibnja 2018.)
16. <https://www.nibib.nih.gov/science-education/science-topics/magnetic-resonance-imaging-mri> (datum pristupa 19. svibnja 2018.)
17. <https://sciencing.com/everyday-uses-helium-gas-8041697.html> (datum pristupa 19. svibnja 2018.)
18. <https://azchemistry.com/helium-uses> (datum pristupa 19. svibnja 2018.)
19. <http://www.cganet.com/helium%20article.php> (datum pristupa 19. svibnja 2018.)
20. <http://www.madehow.com/knowledge/Helium.html> (datum pristupa 20. svibnja 2018.)
21. <https://www.livescience.com/34163-helium-voice-squeaky.html> (datum pristupa 20. svibnja 2018.)

- 
22. <https://wonderopolis.org/wonder/why-does-helium-change-the-sound-of-your-voice> (datum pristupa 20. svibnja 2018.)
  23. <https://www.universetoday.com/53563/who-discovered-helium/> (datum pristupa 13. rujna 2018.)
  24. <http://www.historyinanehour.com/2011/05/06/the-hindenburg-disaster-summary/> (datum pristupa 13. rujna 2018.)
  25. Wheeler M. "BO" Sears, Jr., *Helium The Disappearing Element*, Dallas, USA, 2015. 85.- 126
  26. Wheeler M. "BO" Sears, Jr., *Helium The Disappearing Element*, Dallas, USA, 2015. 131.-136.
  27. <https://www.independent.co.uk/news/science/why-the-world-is-running-out-of-helium-2059357.html> (datum pristupa 14. rujna 2018.)