

氦气珍稀 亟需发展

刘贵洲¹ 窦立荣² 李鹏宇³ 周天航¹ 赵 勋¹

1. 中国石油国际勘探开发有限公司, 北京 100034;
2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
3. 中油国际管道有限公司, 北京 102206

摘 要: 氦气用途广泛, 却非常珍稀。全球氦气储藏、生产和出口都集中在美国、卡塔尔、澳大利亚等少数国家, 且全球生产和贸易也基本垄断在普莱克斯公司、空气产品公司等少数几家西方公司手中。中国贫氦, 资源少、品质差; 装置少、产量微; 进口集中, 渠道受控; 未来供应形势更加严峻。为此, 对中国氦气发展提出建议: 一要掌握氦气资源, 保障供应安全; 二要重视氦气供应, 确保渠道安全。

关键词: 氦气; 珍稀; 发展; 供应; 安全

DOI: 10. 3969 /j. issn. 1006-5539. 2022. 05. 019

Helium is precious and rare and needs urgent development

LIU Guizhou¹, DOU Lirong², LI Pengyu³, ZHOU Tianhang¹, ZHAO Xun¹

1. China National Oil and Gas Exploration and Development Company Ltd., Beijing, 100034, China;
2. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing, 100083, China;
3. Sino-Pipeline International Company Limited, Beijing, 102206, China

Abstract: Helium is versatile and fulfils a wide ranging role in different industries. However, helium is a very rare resource on earth. The global helium storage, production, and export are concentrated in a few countries such as the United States, Qatar, and Australia; and global production and trade are basically monopolised by a few western multinational companies such as Praxair and Air Products. China is deficient in helium, with few relatively poor quality reserves, limited processing facilities, and low production. Most of the helium consumed in China depends on imports and may be subject to supply restrictions by exporting countries. The severe supply situation would escalate in the future. To this end, this paper suggested that we should first master helium resources to ensure supply security; secondly, we should recognize the importance of helium supply to ensure the stability and security of the import channel.

Keywords: Helium; Precious and rare; Development; Supply; Security

收稿日期: 2021-06-25

作者简介: 刘贵洲 (1969-), 男, 江西九江人, 高级经济师, 硕士, 主要从事企业战略、经济分析及企业经营管理研究。E-mail: liuguizhou@cnpcint.com

0 前言

氦气是无色、无味、不燃烧的惰性气体;是自然界沸点最低(-268.95 ℃)的物质,且是唯一一种在常压下即使达到绝对零度也不会转变为固体的物质。由于物理和化学性质特殊,氦气用途十分广泛,是关系国家安全和高新技术产业发展的不可替代的重要稀缺战略资源,在国防、航天、医疗、半导体、科研、超导实验、石化、制冷、管道检漏、金属制造、光电子产品生产、高精度焊接、深海潜水等方面被广泛利用。

氦气的主要来源不是空气,而是天然气,主要从富氦天然气中提取。氦气在干燥空气中含量极微,平均只有百万分之五;而在天然气中含量最高可达 7.5%。一般认为,混合气中氦含量达到 0.05% ~ 0.1% 即具有工业提取价值^[1]。

蕴藏在地层中的氦气往往是矿物岩石中铀、钍等放射性元素衰变的生成物,其蕴藏量主要决定于放射性元素含量及衰变发生时间的长短。只有在天然气藏/氦气藏附近有铀矿时,氦气才能生成且混合在天然气/氦气中。据美国矿务局资料,含氦天然气藏有 66% 处于古生界^[1]。

含氦天然气田主要可分为壳源同源型、壳源异源型和壳幔复合型。氦气主要来自天然气储集层或下伏的盆地基底,世界上已发现的富氦天然气田多属此类型^[1]。

氦气按应用所需的纯度不同可分为纯氦气(≥99.99%)、高纯氦气(≥99.999%)和超纯氦气(≥99.9999%)。

1 氦气是战略资源,用途广泛而产量有限

1.1 氦气用途广泛

1) 利用氦气的惰性,在卫星和飞船发射中将其用作液氢燃料的推进材料。航天发射中,发动机输送燃料和氧化剂的系统都离不开氦气,增压系统换热器中氦气升温到 400 ℃ 以上,大幅膨胀后为燃料和氧化剂增压,使燃料和氧化剂进入涡轮泵,在 $1.2 \times 10^4 \text{ r/min}$ 的转速下,泵入燃烧室,喷出完美的雾化液滴,进行充分燃烧,产生巨大推力。在仪器分析中,氦气被用作气相色谱的载体;在光纤生产中,氦气被用作保护和冷却气体;在核电设施中,氦气被用作传热介质;在液晶显示器制造中也往往使用氦气。高纯氦气还可跟高纯氩气一起被用作单晶硅生产和特殊焊接的保护气体等。

2) 利用氦气的低温冷却特性,将其用于冷却低温超导体。医院的核磁共振成像仪所用超导磁体需要很大电流,以产生强磁场,但电流越大,发热也越严重,所用超导磁体需要液氦来降温,以保持扫描仪成像的稳定

性。同理,在磁悬浮列车超导体应用中,液氦也是不可或缺。很多高精尖设备需要极大的电流,比如对撞机部分组件需要的电流高达 $1.2 \times 10^4 \text{ A}$ (220 V 下,一匹空调的工作电流一般是 3 ~ 4 A)。如此高电流下电线发热会很严重,必须使用超导体,必须用液氦保持其超导性。

3) 用于高端加工。芯片所用的单晶硅在制作时有 1 400 ℃ 高温,容易发生各种化学反应,需要氦气来保护。

4) 高纯氦气与医用氧气混合作深海作业的呼吸气体。深海作业时,深潜人员所背的氧气瓶里不是纯氧,因为当氧气含量超过 40%,就会造成人体中枢神经系统氧中毒;压缩空气也不行,因为水下气压可使空气中的氮气大量融入血液,造成氮麻醉。氦气在血液中的溶解度极低,很快就达到饱和,只要压力不变或变化不大,时间再久,血液里的气体含量也不会改变,能够保护深潜人员长时间作业。

5) 用作气冷式核反应堆的工作流体。

6) 利用氦气的扩散性,可将其用于容器检漏,如用作空调领域氦气检漏仪的检漏气体。

7) 高纯氦气可被用作气质联用仪等仪器的载气。

8) 高纯氦气与高纯二氧化碳和高纯氮气一起可被用作二氧化碳激光切割机的激光气体。

9) 氦气还可用于充装气球和飞艇^[2-3]。

1.2 氦气储量不高,分布集中

据美国地质调查局(USGS)统计,全球氦气资源量 $519 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[1],集中分布在美国、卡塔尔、阿尔及利亚、俄罗斯、加拿大、中国和波兰等国。且氦气的分布极其不均,其中美国是全球氦气资源头号大国,资源量约 $206 \times 10^8 \text{ m}^3$,占全球的近 40%;卡塔尔氦气资源量约 $101 \times 10^8 \text{ m}^3$,阿尔及利亚氦气资源量 $82 \times 10^8 \text{ m}^3$,俄罗斯氦气资源量 $68 \times 10^8 \text{ m}^3$,前四家占比高达 88.1%。加拿大氦气资源量 $20 \times 10^8 \text{ m}^3$,中国氦气资源量 $11 \times 10^8 \text{ m}^3$,波兰氦气资源量 $3 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[2,4]。世界氦气资源分布见图 1。

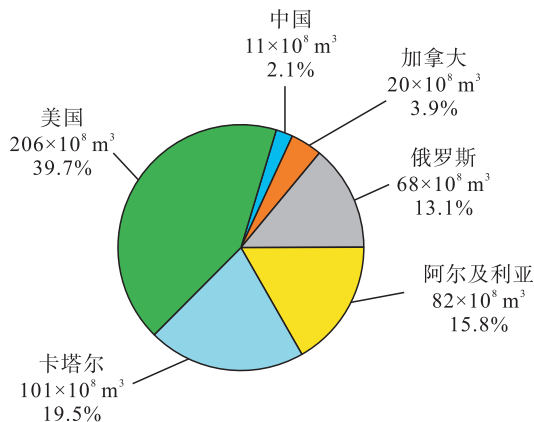


图 1 世界氦气资源分布图

Fig. 1 Pie chart of global distribution of helium resources

全球氦气剩余探明储量也很有限,且分布极度不均。美国最多,达 $39 \times 10^8 \text{ m}^3$,阿尔及利亚、俄罗斯分属第二、第三,分别为 $18 \times 10^8 \text{ m}^3$ 、 $17 \times 10^8 \text{ m}^3$,波兰有 $0.23 \times 10^8 \text{ m}^3$ [4]。

天然气田中的氦含量各异。美国气田的氦含量最高,平均约为 0.8% (摩尔百分数),个别气田的氦含量高达 7.5% [4]。中国氦含量最高的是威远气田,氦含量只有 0.18% ~ 0.20%。不同国家天然气田氦浓度见表 1 [2,5]。

表 1 不同国家天然气田氦浓度表

Tab. 1 Helium concentration of natural gas field in different countries

国家	氦浓度(摩尔百分数)
美国	0.024 ~ 7.5
俄罗斯	0.04 ~ 0.3
英国	0.05 ~ 0.12
墨西哥	0.05
阿尔及利亚	0.17
中国	0.2

近年来新发现了一些氦气资源,如 2016 年在东非大裂谷坦桑尼亚境内发现有世界级富氦气田 [6]。

1.3 氦气产能产量有限,为少数国家垄断

全球氦气生产几乎集中在美国、卡塔尔、俄罗斯、加拿大、阿尔及利亚、澳大利亚和波兰等国。美国是全球氦产能和产量的头号大国,氦产能占全球氦产能的 70% 以上,共建成 22 套天然气提氦装置,其中 19 套在运行 [6]。美国拥有两大主力在产气田,南部有从堪萨斯西南到奥克拉荷马、德克萨斯的 Hugoton 气田,北部有怀俄明西南的 Riley Ridge 气田,另外还有诸多进入开采中后期的富氦气田。

俄罗斯共建成 5 套天然气提氦装置,其中 3 套在产,均在奥伦堡。目前正在阿穆尔州为中俄天然气东线输送的天然气建设新的提氦装置,该天然气为科维克金气田气源,氦含量 0.22% ~ 0.26%。

阿尔及利亚 2006 年由林德公司建成 $1\,960 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$ 的 Skikda 提氦装置。

卡塔尔由法国液化空气公司和德国林德公司建成一期 $2\,000 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$ 提氦装置(2003 年)、二期 $3\,800 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$ 提氦装置(2013 年)。

澳大利亚 2010 年由德国林德公司建成 $430 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$ 提氦装置 [2,4]。

全球生产的氦气,2016 年为 $1.54 \times 10^8 \text{ m}^3$,2017—

2019 年为 $1.6 \times 10^8 \text{ m}^3$,2020 年为 $1.4 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。2020 年氦气产量占比中,美国占 52.8%,卡塔尔占 32.1%,阿尔及利亚占 10%,俄罗斯和澳大利亚分别占 3.6% 和 2.9%,见表 2。

表 2 全球部分国家氦气生产情况表

Tab. 2 Helium production of some countries 10^6 m^3

国家	2016 年	2017 年	2018 年	2019 年	2020 年
美国					
从天然气中提取	63	63	64	68	61
从氦气田生产	22	28	26	21	13
卡塔尔	50	45	45	45	45
阿尔及利亚	10	14	14	14	14
俄罗斯	3	3	3	5	5
澳大利亚	4	4	4	4	4
波兰	2	2	2	1	1
加拿大		<1	<1	<1	<1
中国	NA	NA	NA	NA	NA
合计	154	160	159	159	144

注:资料来源于美国地质调查局。NA 表示不适用。

近年来全球氦气产量呈下降趋势,2011、2012 年产量均在 $1.7 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 以上,近年已经降到 $1.6 \times 10^8 \sim 1.4 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 。

2 氦气供应形势严峻

2.1 全球氦气供需基本由美国主控

2020 年全球氦气需求量约为 $2.266 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。在为数不多的氦气生产国中,最大生产国美国也是最大的氦出口国,在国际氦气市场上拥有绝对的话语权。据美国地质调查局统计,除 2020 年因新冠肺炎疫情原因稍有下降外,近年来美国的氦气出口量连年累增,近五年出口量分别为 $6\,200 \times 10^4 \text{ m}^3$ 、 $7\,400 \times 10^4 \text{ m}^3$ 、 $8\,400 \times 10^4 \text{ m}^3$ 、 $10\,600 \times 10^4 \text{ m}^3$ 、 $10\,000 \times 10^4 \text{ m}^3$,占全球需求量的 45% 左右。美国的氦气主要出口到欧洲、美洲和亚洲市场。而美国国内的氦气消费量却下降不少。

目前,卡塔尔在氦气产能、产量和出口量方面均已超过阿尔及利亚,跃居世界第二,出口能力一度达到 $5\,000 \times 10^4 \text{ m}^3$,近年来有所下降,但其经营主动权操控在美国公司手中。卡塔尔氦气主要出口到亚太市场。

阿尔及利亚 1995 年开始出口氦,出口能力一度达到 $2\,000 \times 10^4 \text{ m}^3$,近年来有所下降,其经营主动权同样操控在美国公司手中。阿尔及利亚的氦气主要出口到欧洲市场。

俄罗斯氦气产量曾达到 $600 \times 10^4 \text{ m}^3$ 以上,出口能力曾达到 $400 \times 10^4 \sim 500 \times 10^4 \text{ m}^3$,近年来出口维持在 $400 \times 10^4 \text{ m}^3$ 左右,主要出口到西欧市场,近年也少量出口到亚洲市场。

澳大利亚是新兴氦气生产国和出口国,其产量维持在 $400 \times 10^4 \text{ m}^3$,大部分供出口,主要出口到亚太市场。

波兰是老牌氦供应国,曾经每年出口氦气约 $300 \times 10^4 \text{ m}^3$,近年来大幅下降到不足 $100 \times 10^4 \text{ m}^3$,主要出口到欧洲市场^[4]。

2.2 我国贫氦且进口单一

2.2.1 资源少,品质差

我国贫氦主要体现在两方面:一是氦气资源量少,约 $11 \times 10^8 \text{ m}^3$,占全球的 2.1%^[4],仅在四川盆地、渭河盆地、塔里木盆地、鄂尔多斯盆地、柴达木盆地及郯庐断裂带的含油气盆地中有氦气发现,但储量有限^[1];二是品质差,天然气田贫氦,普遍氦含量低,四川威远天然气田的氦含量最高,也仅为 0.18% ~ 0.20%^[4]。

近年来,汾渭盆地有新发现,从地热井采集的气体中氦含量较高,最高达 3.43%,不少样品氦含量大于 1%。西安地热田的天然气中氦含量也多处于 0.8% ~ 1.2%,最高 1.51%,平均 0.94%^[2,4]。当然,这些仅仅是少量的初步发现,尚未证实是否有可观的经济可采储量。2018 年陕西省在渭河盆地设立了我国第一个氦气探矿权^[6]。

2.2.2 装置少,产量微

长期以来,我国仅有一套天然气提氦装置在产。1970 年由四川石油管理局在威远建成六〇八二化工厂,为国内首套且唯一一套天然气提氦装置。1989 年,在原厂址建成第二套提氦装置,设计规模 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,年产氦 $4 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。现两套装置均已关闭。2011 年,中国石油西南油气田公司在四川荣县东兴场镇建成新的天然气提氦装置,日处理天然气 $40 \times 10^4 \text{ m}^3$,氦收率 > 96.5%,产品粗氦纯度 80% 左右。粗氦由气瓶拖车运输到成都天然气化工总厂进一步提纯,生产出纯度 99.999% ~ 99.999 9% 的产品,可年产纯氦约 $20 \times 10^4 \text{ m}^3$ ^[4],但由于气源等原因,往往难以达产。如此低的产量只能少量满足航天发射、国防军工氦气需求,保障战略需要。

2020 年,我国自产氦气约 95 t,而市场需求量高达 3 803 t^[7],自产率仅为 2.3%。我国氦气主要用于核磁共振、制冷、磁悬浮列车、焊接、检漏、科研等领域,各领域用量占比见图 2。

最近几年,我国也陆续有几家企业加入到氦气生产

领域,采用不同提氦方式和技术,建成了几套提氦装置。目前共有 7 家企业,其中 3 家自天然气中提取,4 家通过空分提取,产能约 $140.7 \times 10^4 \text{ m}^3$ (250 t),见表 3^[7]。这些装置纵使满负荷生产,也只能满足国内市场需求量的 5.9%。

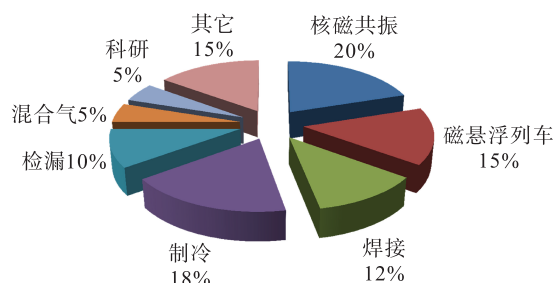


图2 我国各领域氦气用量占比图

Fig.2 Helium dosage ratio of different fields in China

表3 我国氦气产能情况表

Tab.3 Helium production capacity in China

企业	产能 / 10^4 m^3	投产时间
成都天然气化工总厂	20	2011 年 11 月
武钢集团气体有限公司	2	2006 年、2018 年
河钢邯钢气体	3	2015 年、2017 年
上海启元空分技术发展公司	3	2015 年
宝钢气体	1.5	2019 年
内蒙古昊吉能源有限公司	100	2020 年 8 月
中能北气(宁夏盐池)	11.2	2020 年 8 月
合计	140.7	

2.2.3 进口集中,渠道受控

2019 年在全球氦气资源紧张的情况下,我国进口氦气 3 974.9 t,同比下降 3.7%;2020 年进口 3 707.6 t,同比下降 6.7%,但进口占需求的比例高达 97.7%;近五年我国氦气进口呈先增后降走势。进口来源地主要集中在卡塔尔(2 764.6 t,74%)、美国(584.6 t,16%)、澳大利亚(320.2 t,9%)三国,见图 3^[7]。另外,自俄罗斯、新加坡、乌克兰等地有少量进口。

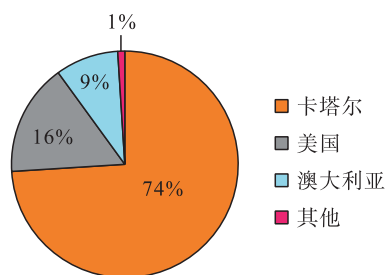


图3 2020 年我国氦气进口来源国分布图

Fig.3 Pie chart of China's helium import source countries in 2020

由于国际形势变化大、卡塔尔氦气产量上升快,我国氦气进口结构有所调整,近五年自卡塔尔进口的氦气量连年攀升,自美国进口的氦气量则在递减,见图4^[7]。

我国氦气基本从普莱克斯公司、空气产品公司、法国液化空气公司、林德公司、岩谷气体公司^[4]等跨国公司进口,国内产量极少,进口氦气分销渠道以合资企业和外资企业为主。

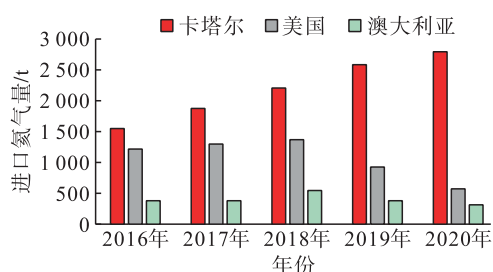


图4 我国自卡塔尔、美国、澳大利亚进口氦气量变化趋势图

Fig. 4 Trend chart of China's helium imported from Qatar, United States and Australia

2.3 未来供应形势更加严峻

氦气属世界性稀缺资源,本身就存在供需缺口,在我国更显珍贵。氦气资源不排除成为大国战略竞逐中一张有力的“牌”,显然我国在这方面更易受制于人,更易被“卡脖子”。

全球氦气生产国和出口国屈指可数,一些出口国的出口能力已开始下降。最大出口国美国的氦资源也逐步枯竭,氦气产量每年递减5%~6%^[4]。阿尔及利亚尽管氦资源量和探明储量都很高,但实际生产量不足 $2\,500 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$,氦气供应能力有限。还有一些国家氦装置的生产因季节性停工、故障检修或工人罢工等因素而受到影响,例如卡塔尔北方气田提氦、阿尔及利亚Skikda都曾因二氧化碳堵塞或厂内爆炸而出现大规模减产,引起相关区域氦气供应大幅波动。据俄罗斯相关机构预测,到2030年,如果没有新区块开发,预计世界氦产量将降至 $1.34 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[2]。而氦气需求将达到 $2.2 \times 10^8 \sim 3 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[4],其中欧洲市场占比将从20%降至15%,美国市场占比将从50%降至45%,而亚太市场占比将有所增长,从25%增至30%^[4]。世界氦气供应缺口达 $1.66 \times 10^8 \text{ m}^3$,其中亚太市场短缺 $6\,000 \times 10^4 \text{ m}^3$ ^[4]。

我国氦气供需结构更不乐观,2021年国内市场需求或将达到4100t,之后仍将延续上涨走势,2025年可能达到5800t,增速由7%逐步增长至11%^[7]。未来五年,氦气需求增幅较大的可能在半导体、光纤、低温应用等领域。而国内氦气自产仍非常有限,除表3列举的产能外,2021年克拉玛依恒通能源、重庆瑞信(森泰、环达)项

目有望投产^[7],使国产氦气产能达到367.5t,但仍不足市场需求的9%。

未来我国氦气进口可能更受制于人。美国已将氦气列为战略资源,限制粗氦生产,加之国内提氦设施停产不少,未来供应将相应减少。卡塔尔和澳大利亚的提氦装置也基本由美欧公司主导。我国氦气进口基本垄断在普莱克斯公司、空气产品公司、法国液化空气公司、林德公司、岩谷气体公司这五家跨国公司手中,它们之间又存在权益结构和控制关系,因此,我国的氦气供应严重缺乏安全保障。

3 结论与建议

3.1 掌握氦气资源,保障供应安全

在我国,除四川盆地外,鄂尔多斯盆地、渭河盆地、柴达木盆地、塔里木盆地等,以及郯庐断裂带上,有个别天然气藏或地热田的氦含量可观,达到工业经济可采标准。为国家战略考量,应选择予以开采和提氦。从经济效益评估,在目前全球氦气自由贸易背景下,由于储量和品质原因,加之不是与天然气液化生产配套,提氦生产成本无法与美国、卡塔尔等国的提氦生产成本相提并论,但一旦国际市场供应紧张,则经济性不言而喻。提氦装置投资量不大,正常情况下如采取以丰补歉、以肥补瘦等措施,基本可处于微利和微亏之间。

另外,邻国哈萨克斯坦拥有一些氦气资源,我国可寻求合作意向。鉴于资源离我国西部边境不远,与塔里木处于同一方向,同样值得进一步论证。近年来东非大裂谷发现有巨型富氦天然气藏,其氦气资源应该成为促进我国更积极开展合作的重要因素。在全球其他氦气资源丰富的地区,我国也都应该积极寻求合作开发机会。

3.2 重视氦气供应,确保渠道安全

目前氦气资源掌握在少数几个国家手里,生产掌握在少数几家西方公司手里,均无法改变。但供应操控在少数几家西方公司手里,而坐等几大巨头行销,这样的局面就需要改变了。一要由被动坐等转变为主动寻求货源,争取产地直供,尽量减少中间环节;二要进一步改变贸易结构,努力降低地缘政治风险;三要寻求合资合作,与贸易供应商成立合资企业,避免关键时候被“卡脖子”。

参考文献:

- [1] 王晓峰,刘文汇,李晓斌,等. 氦气资源的形成聚集与中国氦资源前景[C]//中国矿物岩石地球化学学会第17届学术年会论文摘要,2019年4月19日,中国,浙江,杭州. 贵

- 阳:中国矿物岩石地球化学学会,2019;1112-1113.
- WANG Xiaofeng, LIU Wenhui, LI Xiaobin, et al. Formation and aggregation of helium resource and China's helium resource prospect [C] //Abstracts of proceedings of the 17th Annual Meeting of Chinese Society for Mineralogy Petrology and Geochemistry, April 19, 2019, Hangzhou, Zhejiang, China. Guiyang: Chinese Society for Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2019; 1112-1113.
- [2] 王熙庭,任庆生. 氦资源、应用、市场和提取技术[J]. 天然气化工(C1 化学与化工),2012,37(1):73-78.
- WANG Xiting, REN Qingsheng. Resources, application, market and extraction technologies of helium[J]. Natural Gas Chemical Industry(C1 Chemistry and Chemical Engineering), 2012, 37(1): 73-78.
- [3] 陈曦. 全球面临“氦气荒”受影响的不只是气球[EB/OL]. (2020-01-17) [2021-06-10]. http://www.banyuetan.org/kj/detail/20200117/1000200033136211579223101034616626_1.html.
- CHEN Xi. “Helium shortage” is a global issue and balloon is not the only affected [EB/OL]. (2020-01-17) [2021-06-10]. http://www.banyuetan.org/kj/detail/20200117/1000200033136211579223101034616626_1.html.
- [4] 张亮亮,孙庆国,刘岩云,等. 氦气全球市场及我国氦气安全保障的建议[J]. 低温与特气,2014,32(3):1-5.
- ZHANG Liangliang, SUN Qingguo, LIU Yanyun, et al. Global market of helium and suggestion for helium supply security of China[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2014, 32(3): 1-5.
- [5] 李均方,何琳琳,柴露华. 天然气提氦技术现状及建议[J]. 石油与天然气化工,2018,47(4):41-44.
- LI Junfang, HE Linlin, CHAI Luhua. Present situation and suggestion of helium extraction from natural gas[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2018, 47(4): 41-44.
- [6] 李长俊,张财功,贾文龙,等. 天然气提氦技术开发进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工),2020,45(4):108-116.
- LI Changjun, ZHANG Caigong, JIA Wenlong, et al. Progress in technologies for helium-extraction from natural gas [J]. Natural Gas Chemical Industry (C1 Chemistry and Chemical Engineering), 2020, 45(4): 108-116.
- [7] 卓创资讯. 2020—2021 中国稀有气体市场年度报告[R]. [出版地不详]:卓创资讯,2020.
- SCI99. COM. 2020-2021 annual report of China's rare gas market[R]. [S. l.]: SCI99. COM, 2020.



(上接第 107 页)

- [25] 铁志伟. 咪唑啉类缓蚀剂的水解和在模拟沉积物层中的扩散行为研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- TIE Zhiwei. Hydrolysis of imidazoline corrosion inhibitors and their diffusion behaviors in simulated sediment layers [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [26] 丁超. 咪基修饰烷基咪唑啉类缓蚀剂合成及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- DING Chao. A study on synthesis and inhibition performances of amidine modified imidazoline corrosion inhibitors [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [27] 强轶. 咪唑啉类缓蚀剂改性合成及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- QIANG Yi. Synthesis and evaluation of the imidazoline corrosion inhibitor [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2013.
- [28] 郭银银. 油酸基咪唑啉缓蚀剂的合成及反应性能研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2017.
- GUO Yinyin. Synthesis and reaction properties of oleic acid imidazoline inhibitors [D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2017.
- based 1, 3, 4-oxadiazole derivatives and their corrosion inhibition performance on mild steel in 0.5 M hydrochloric acid [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (6): 2092-2105.
- [30] OBOT I B, GASEM Z, UMOREN S A. Understanding the mechanism of 2-mercaptobenzimidazole adsorption on Fe (110), Cu (111) and Al (111) surfaces: DFT and molecular dynamics simulations approaches [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, 9(5): 2367-2378.
- [31] 夏婷. 理论计算在缓蚀剂机理研究中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- XIA Ting. The application of theoretical calculation in the study on inhibition mechanism [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2017.
- [32] 景亚. 直链型巯基醇类缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- JING Ya. Theoretical study of inhibition mechanism on linear mercaptoalcohols compounds [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.