

Wasserstoffkontaminationen in Flüssighelium führen zum Versagen von Durchflusskryostaten – eine Analyse



Autoren

Dipl.-Ing. Julian Will, Prof. Dr. Christoph Haberstroh, Institut für Energietechnik, Bitzer-Professur für Kälte-, Kryo- und Kompressorentchnik, Technische Universität Dresden

Wasserstoffkontaminationen · Flüssighelium · Durchflusskryostat · Kapillarblockade · Löslichkeit Wasserstoff/Flüssighelium

Weiterhin berichten Flüssigheliumnutzer in Europa, aber auch in Asien, von Problemen bei der Nutzung von Durchflusskryostaten. Durch eine Verblockung der internen Drosselabschnitte kommt der Heliumdurchfluss zum Erliegen, die Messreihe muss abgebrochen werden. Laborequipment etwa zur Untersuchung physikalischer Eigenschaften ist teilweise nur noch eingeschränkt einsetzbar. Betroffen sind insbesondere gepumpte Systeme, bei welchen Temperaturen unterhalb von 4 K erzeugt werden. Wasserstoffkontaminationen konnten als direkte Ursache identifiziert werden. Die bisherige Annahme, dass verflüssigtes Helium grundsätzlich rein sei, muss revidiert werden.



Hydrogen contamination in liquid helium leads to failure of flow cryostats – an analysis

Hydrogen contamination · Liquid helium · Flow cryostats · Blockage of capillaries · Solubility of hydrogen in liquid helium

Ongoing, liquid helium users in Europe, but also in Asia, report problems with the use of flow cryostats. By a blockage of the internal throttle passages the helium flow comes to a standstill, measuring series must be abandoned. Laboratory standard equipment for measuring material properties is massively affected and can often only be used to a limited extent. This particularly occurs in pumped systems that generate temperatures of less than 4 K. Hydrogen contamination could be identified as direct cause. The previous assumption that liquefied helium is generally pure has to be revised.



Einleitung

Weltweit wird in der Tieftemperaturtechnik verflüssigtes Helium zur Bereitstellung tiefster Temperaturen eingesetzt. Der Normsiedepunkt liegt bei 4,2 K (-269 °C), durch ein zusätzliches Abpumpen kann die Temperatur vergleichsweise einfach sogar noch bis auf 2 K ... 3 K abgesenkt werden. Zur Kühlung genutzt werden die Verdampfungsenthalpie, z.T. auch noch ein Teil der Kaltgasenthalpie. Flüssighelium (LHe) wird üblicherweise mittels mobiler, vakuumisolierter sogenannter Dewarkannen vor Ort bereitgestellt (Kapazität typisch 100 ... 500 Liter LHe).

Helium in tiefkalt-flüssiger Form kann z.B. von der Gaseindustrie bezogen werden. Da vergleichsweise teuer (Preisniveau derzeit bei ca. 10 – 20 € pro Liter LHe), wird das bei der Nutzung freierwerdende Heliumgas nach Möglichkeit wieder aufgefangen, zwischengespeichert und erneut verflüssigt. Die meisten For-

schungsinstitute und fast alle Universitäten in Deutschland verfügen mittlerweile über solcherart Heliumrückgewinnung und eine selbstbetriebene Rückverflüssigungsanlage.

Mit unterschiedlichen Gerätschaften werden im Labor Messungen bei Heliumtemperatur durchgeführt. Beispielsweise kann eine Probe in einem Badkryostaten auf Siedetemperatur abgekühlt werden, indem sie in direkten Kontakt mit der Flüssigkeit gebracht wird.

Um Temperaturen unterhalb von 4 K zu erzeugen, werden oftmals Durchflusskryostate verwendet. Bei dieser Methode wird das Helium abgepumpt, um tiefere Siedezustände auf der Dampfdruckkurve zu erreichen. Dabei wird mittels Vakuumpumpe ein Unterdruck z.B. an der Helium-Abgasleitung angelegt. Eine Drosselstrecke im Bereich des Durchflusskryostaten sorgt dafür, dass der Druckabfall und damit die Bereitstellung der niedrigen Temperatur an der richti-

gen Stelle passiert. Die Drossel wird üblicherweise durch ein Nadelventil oder durch eine Kapillarrohrstrecke realisiert.

Seit 2005 erreichen unsere Arbeitsgruppe an der Technischen Universität Dresden Berichte über neuartige und hartnäckige Probleme beim Betrieb eben solcher Durchflusskryostate. Die Durchflusstrecke setzt sich langsam zu, der erforderliche Kühlmittel-Massenstrom kann nicht mehr aufrecht erhalten werden oder kommt ganz zum Erliegen; das benötigte Temperaturniveau kann nicht mehr gehalten werden, und die Messreihe muss abgebrochen werden. Die Blockade kann zwar durch mäßiges Aufwärmen der Apparatur rasch behoben werden, bildet sich aber bei erneutem Kaltfahren schnell wieder aus.

Naheliegenderweise wurden zunächst Defekte an der verwendeten Messapparatur vermutet, mit erfolgreichen Diagnose- und Reparaturanstrengungen dort. Damit rückten mögliche



KI Kälte · Luft ·
Klimatechnik
INGENIEURWISSEN IN FORSCHUNG UND PRAXIS



Entdecken Sie weitere interessante
Artikel und News zum Thema auf
ki-portal.de!

Hier klicken & informieren!



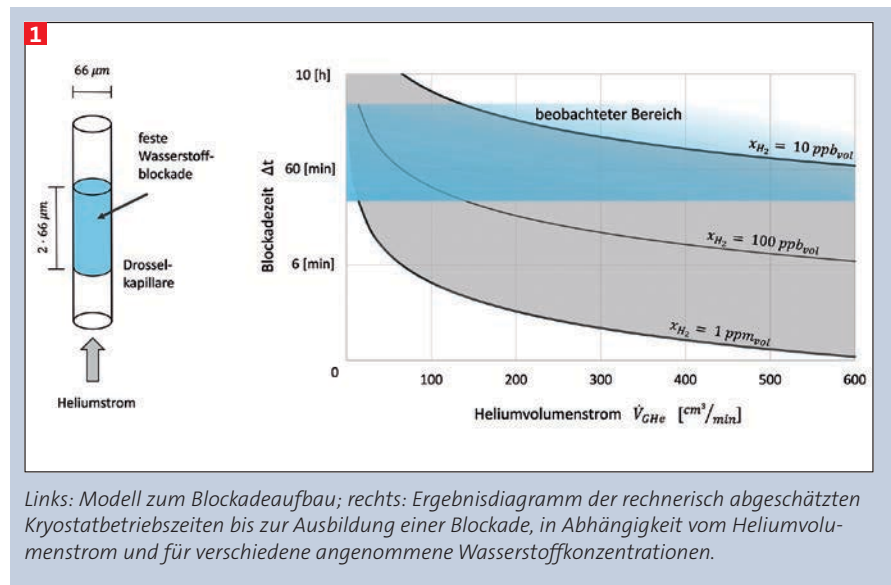
Verunreinigungen in dem verwendeten Flüssighelium als wahrscheinliche Ursache in den Fokus. Aufgrund der niedrigen Temperatur von rund 4 K ist hier jedoch jedweder Fremdstoff längst ausgefroren. Damit galt Flüssighelium bislang als per se hochreines Kühlfluid. Etwaige Verunreinigungen in Form von Partikeln oder Kristalliten sollten sedimentieren oder nötigenfalls mit entsprechend feinen mechanischen Filtern problemlos zurückzuhalten sein.

Allein, selbst feinste Sinterfilter (meist standardmäßig an dem unteren Ende des Entnahme-Transferhebers montierbar) brachten hier meist keine oder nur geringfügige Besserung. Schließlich konnten hinreichend Indizien zusammengetragen werden, um eine Kontamination mit Wasserstoff als primäre Ursache zu identifizieren; und zwar Wasserstoff nicht unbedingt in Form ausgefrorener Partikel, sondern innerhalb der (noch unbekannt)en Löslichkeitsgrenzen im Trägerfluid LHe gelöst, damit quasi immun gegen jedwede Filterung oder Sedimentierung. Beim Verdampfen des LHe (weit unterhalb der Tripelpunkt-Temperatur von Wasserstoff) bleibt dann Letzterer in fester Form zurück und setzt insbesondere Engstellen wie Nadelventile oder Verdampferkapillaren innerhalb kurzer Zeit zu.

Während Amerika nicht tangiert zu sein scheint, sind mittlerweile eine ganze Reihe betroffener Institute in Europa und Asien bekannt. Heuristisch konnte ziemlich klar abgegrenzt werden, dass sich die beobachteten Probleme auf die Umstellung der Versorgung mit Flüssighelium aus nordafrikanischen Quellen zurückführen lassen. Wenngleich die Garantiewerte und Reinheitsnormen eingehalten bleiben (zumeist 0,1 ppm oder 0,5 ppm), reichen die enthaltenen Wasserstoffmengen noch zur vollumfänglichen Ausprägung der o.g. Probleme.

Verschiedene Lösungsansätze wurden diskutiert und z.T. lokal erfolgreich umgesetzt [1]. Schwierigkeiten bereiteten u.a. unzureichende Diagnosemöglichkeiten bzw. das Fehlen von Konzentrationsmesswerten (und damit die Möglichkeiten, Abhängigkeiten, Einflussfaktoren oder die Wirkung von Abhilfemaßnahmen direkt zu quantifizieren).

Anlagentechnisch findet sich die gewonnene Erkenntnis über Wasserstoffkontaminationen als Ursache der beschriebenen Probleme bereits berücksichtigt. In 2014 wurden von Decker et al. [2] eine neue Generation von Verflüssi-



Links: Modell zum Blockadeaufbau; rechts: Ergebnisdiagramm der rechnerisch abgeschätzten Kryostatbetriebszeiten bis zur Ausbildung einer Blockade, in Abhängigkeit vom Heliumvolumenstrom und für verschiedene angenommene Wasserstoffkonzentrationen.

ger-internen Ausfrierreinigern vorgestellt, welche nunmehr auch tiefsiedende Verunreinigungen wie Neon und Wasserstoff sicher zurückhalten. Die Firma Quantum Design entwickelte zusammen mit der Universität Zaragoza einen Kondensationsreiniger für Heliumgas. Enthaltener Wasserstoff wird hier mittels Gettermaterial zurückgehalten, bei allerdings geringer Durchflusskapazität. Überdies ist die Universität Zaragoza die stärkste Publikationsgemeinschaft der letzten Jahre zu diesem Thema: Gabal et al. [3, 4] beschreiben den Blockadeeffekt, demonstrieren die Detektion von Wasserstoff in Flüssighelium unter der Verwendung eines Strömungswiderstandes und ebenfalls den Einsatz des Kondensationsreinigers in Verbindung mit Kleinstverflüssigeranlagen.

Plausibilität von Wasserstoff

Es stellt sich zunächst die Frage, ob die beobachteten Phänomene eindeutig auf Verunreinigungen mit Wasserstoff zurückzuführen sind. Ein starkes Indiz hierfür ist, dass sich vorhandene Blockaden bei Erwärmung der betroffenen Engstelle auf Temperaturen knapp oberhalb des Tripelpunktes von Wasserstoff bei 14 K wieder auflösen lassen. Überdies konnte Wasserstoff im Moment des Freiwerdens der Leitung massenspektrometrisch im Abgas nachgewiesen werden. Auch liegen inzwischen zahlreiche Messungen vor, welche vorhandene Wasserstoffkontaminationen in dem verwendeten Flüssighelium quantitativ nachweisen.

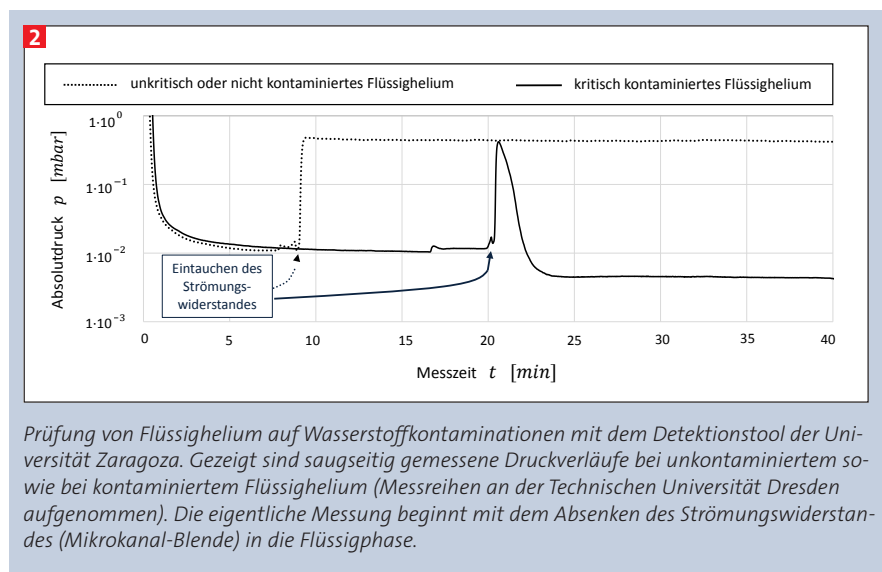
Eine andere denkbare Kontamination, welche im besagten Temperaturbereich

ein ähnliches Verhalten zeigen dürfte, ist Neon (Tripelpunkt bei 25 K). Denkbar wäre, dass neben der Verunreinigung mit Wasserstoff gelegentlich zusätzliche Neon-Verunreinigungen vorliegen. Dies muss im Einzelnen noch geklärt werden.

Im Weiteren wurde untersucht, ob die beobachteten Zeitkonstanten mit den Verunreinigungsmengen im Einklang stehen. Beobachtet werden Blockaden, etwa bei einem gepumpten Standard-Kryostatsystem, typischerweise nach einer oder maximal wenigen Stunden Betriebszeit. Zur Plausibilitätsprüfung wird ein einfacher Rechenansatz verwendet: Ein hier gängiger Kapillardurchmesser liegt bei 66 µm. Es soll die Zeit berechnet werden, die benötigt wird, um einen angenommenen Wasserstoffpfropfen vom Zweifachen dieser Länge zu akkumulieren (Abbildung 1, links). Diese Dauer ist eine Funktion von Heliumvolumenstrom und enthaltenen Wasserstoffkontamination.

Als Anfangskonzentrationen für den Wasserstoff werden 10 ppb_{vol} , 100 ppb_{vol} und 1 ppm_{vol} gewählt (ppb_{vol} : volumetrische parts per billion, bzw. $\times 10^{-9}$; ppm_{vol} : volumetrische parts per million, bzw. $\times 10^{-6}$).

Das Diagramm (rechts in Abbildung 1) zeigt die Ergebnisse. Für die drei genannten Konzentrationen ist die Dauer bis zur Ausbildung des beschriebenen Pfropfens abzulesen. An der untersten Linie ist zu erkennen, dass ein Wasserstoffgehalt von 1 ppm_{vol} bereits äußerst schnell zu einer Blockade führen würde – ein Hinweis, dass bereits deutlich geringere Konzentrationen ein Problem darstellen



können. Im Experiment beobachtete Zeiten bis zur Ausbildung solcher Blockaden sind im Diagramm blau hinterlegt.

Mit diesem stark vereinfachten Modell kann somit gezeigt werden, in welcher Größenordnung der kritische Kontaminationsgehalt zu vermuten ist. Es ist anzunehmen, dass sich die Ausfrierzone innerhalb einer Kapillare in der Realität über einen weiteren Bereich erstreckt, bevor es schließlich lokal zu einem endgültigen Verschluss kommt. Überdies dürfte es – mit fortschreitender Belegung der Kapillarrohrinnenflächen und damit verbundener Änderung von Wärmedurchgangszahlen und Strömungsgeschwindigkeiten – auch zu einer Verschiebung der Temperaturzonen und damit der Eisablagerungen kommen.

Identifizierung einer problematischen Wasserstoffkontamination

An der Universität Zaragoza wurde eine Vorrichtung entwickelt, welche es auf eine einfache Weise ermöglicht, problematische Wasserstoffkontaminationen auch ohne aufwändige Gasanalytik zu detektieren [4,5]. Dabei wird der beschriebene Blockadeeffekt in kleinerem Maßstab reproduziert. Die Vorrichtung umfasst ein dünnes Edelstahlrohr, welches via Quetschverschraubung z.B. in eine Flüssighelium-Labordewarkanne eingeführt werden kann. Das untere Ende schließt mit einer sehr engen Blende ab. Mittels Ionenstrahl ist hier eine nur 5...12 μm große Öffnung in ein 35 μm dünnes Kupferblättchen eingebracht [3]. Am anderen, warmen Ende wird mittels einer handelsüblichen kleinen Vakuum-

pumpe abgesaugt und gleichzeitig der Saugdruck mitgeschrieben.

Im Fall von reinem, unkontaminiertem Flüssighelium stellt sich ein konstanter geringer Massenstrom an verdampfendem Helium entlang des Blendenkanals ein und damit ein entsprechender Gleichgewichtsdruck auf der Saugseite.

Ist das Flüssighelium hingegen kritisch kontaminiert, so akkumuliert Wasserstoff in fester Phase innerhalb des Blendenkanals, während Flüssighelium dort bei ca. 2 ... 3 K verdampft. Innerhalb weniger Minuten stellt sich eine Verblockung ein. Dies ist über die Druckmessung deutlich zu sehen: Der Saugdruck sinkt auf den mit der jeweiligen Vakuumpumpe erreichbaren Minimaldruck. In Abbildung 2 sind typische Druckverläufe gezeigt. Dieses Detektionstool liefert somit ein semi-quantitatives Maß für vorliegende Wasserstoffkontaminationen.

Anschauungsmodell zum Verhalten von Wasserstoffspuren in kryogenem Helium

Um das Verhalten der Wasserstoffspuren in einem tiefkalten Heliumregime nachvollziehen zu können, wurde eine Modellvorstellung entwickelt. Mittlerweile konnte dieses Modell mit gaschromatographisch gewonnenen Analysewerten untermauert werden.

Die in Abbildung 3 dargestellte Schichtung von Flüssighelium und Helium-Kaltgas (hier bei 1 bar Absolutdruck), wie sie typischerweise in LHe-Dewarkannen vorliegt, unterliegt der Schwerkraft. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass sich diese Schichtung im thermi-

schen Gleichgewicht in drei Bereiche unterteilen lässt. Der oberste Bereich erstreckt sich dabei von hoher Temperatur bis zur Tripelpunkt-Temperatur von Wasserstoff hinunter. Dort liegt ein einfaches Gasgemisch vor und der Wasserstoffgehalt ist nicht physikalisch begrenzt.

Der zweite Bereich erstreckt sich von 14 K bis hinunter zur Oberfläche des Flüssigheliums mit einer Gleichgewichtstemperatur von 4,2 K. In diesem Bereich sind makroskopische Mengen des Wasserstoffs bestrebt, den festen Aggregatzustand anzunehmen und Kleinstkristalle zu bilden. Es ist zu vermuten, dass fester Wasserstoff aufgrund seiner höheren Dichte bevorzugt in diesem tiefkalten Bereich verbleibt. Finden solche Partikel in einem nächsten Schritt den Weg an die Flüssigheliumoberfläche, so bleiben sie dort haften und bilden zusammen mit weiteren Kristallen aufschwimmende Akkumulationen. Fester Wasserstoff ist mit einer Dichte von 86 kg m^{-3} der einzige Feststoff mit einer geringeren Dichte als Flüssighelium (125 kg m^{-3}). Solche aufschwimmenden Wasserstoff-„Schollen“ konnten an der Universität Zaragoza visuell detektiert und stofflich separiert werden [3, 4].

Der dritte Bereich umfasst Helium in flüssiger Phase. Wasserstoff ist hier – innerhalb der oben diskutierten, noch nicht genau bekannten Sättigungsgrenze – im flüssigen Helium gelöst; und damit natürlich auch nicht durch mechanische Filtration zu entfernen. Überdies gibt es jedoch zunehmend Hinweise, dass innerhalb der Flüssigphase weitere, nicht-akkumulierte Kleinstkristalle aus gefrorenem Wasserstoff ebenfalls enthalten sein könnten. Für diese wäre dann keine Konzentrationsbegrenzung entsprechend der Löslichkeitsgrenze gegeben. Diese könnten dann auch durch entsprechend feine mechanische Filter zurückgehalten werden. Eine begrenzte Wirksamkeit solcher Filter wird gelegentlich beobachtet und ließe sich hiermit erklären. Es ist davon auszugehen, dass dergestalt kleine Festpartikeln in etwa gleichverteilt in der Flüssigphase verbleiben und nicht sedimentieren bzw. aufschwimmen.

Gaschromatographische Analysen

Für eine Messung von Wasserstoffkontaminationen im ppb-Bereich kommen nur wenige Verfahren in Frage. Gewählt wurde ein Reduktions-Gasdetektor in Verbindung mit einem Gaschromatographen. Dieser Detektor ist in der Lage, Wasser-

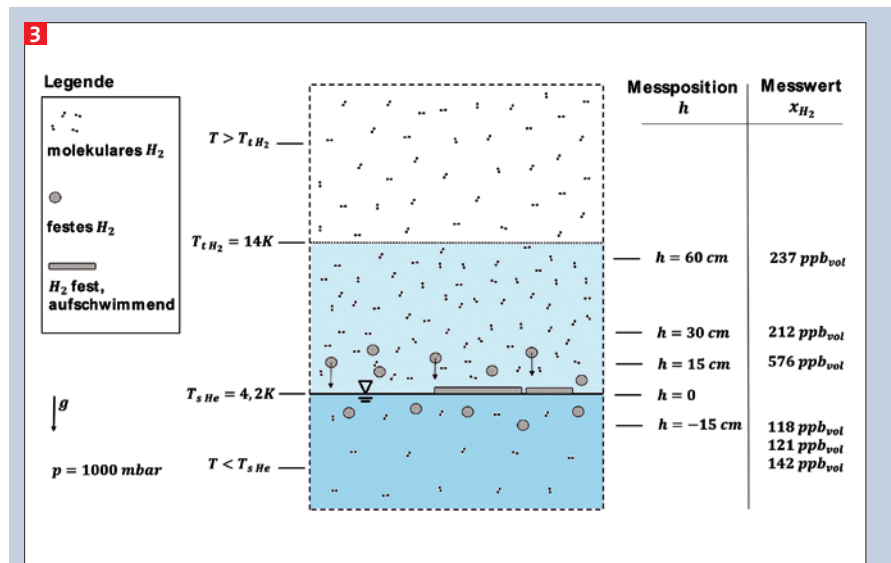
stoffgehalte noch im einstelligen ppb_{vol} -Bereich in einem Edelgas zu quantifizieren.

Durchaus nicht-trivial gestaltet sich dabei die Probenentnahme aus dem tiefkalten Bereich. Diese erfolgt mittels einer eingeschobenen Rohrleitung oder mit einem handelsüblichen Flüssighelium-Transferheber. Das entnommene Fluid erwärmt sich zwangsläufig entlang der Entnahmeleitung und auf dem weiteren Weg bis hin zum Detektor. Startend von beispielsweise 4,2 K stellen sich dabei entlang der Leitung steigende Temperaturniveaus ein. Ggf. kontaminiertes Flüssighelium verdampft in entsprechender Höhe und strömt als Kaltgas weiter. Es besteht die Gefahr, dass bei dem Verdampfen des Flüssigheliums Wasserstoff in fester Phase auf entsprechendem Temperaturniveau verbleibt und sich z.B. an der Rohrrinnenwand als Kondensatsschicht niederschlägt. In diesem Fall würde die Messung grob verfälscht. Hier wurden von den Autoren gangbare Lösungen erarbeitet.

Auch die Kalibrierung des Detektors verlangt einiges an Aufwand. Die häufig praktizierte Einpunktkalibrierung erweist sich als unzureichend. Bei einer Spurengasanalyse wie in diesem Fall werden die Messungen an der unteren Grenze des Messbereichs durchgeführt. Eine Zweipunktkalibrierung auf vergleichbarem Konzentrationsniveau ist hier unerlässlich. Problematisch ist auch die Verwendung unterschiedlicher Kalibrierstandards in unterschiedlichen Instituten. Messwerte lassen sich damit schlecht miteinander vergleichen.

Die in Abbildung 3 gezeigten Messergebnisse (rechte Spalte) wurden an einem 100-Liter-Transportdewar der Technischen Universität Dresden gewonnen. Füllung und Dewarkanne sind hier repräsentativ für den typischen Flüssigheliumbetrieb. Die analysierte Füllung ist problematisch stark kontaminiert. Im oberen Bereich der Helium-Gasphase wurden Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 200 ppb_{vol} gefunden, knapp oberhalb der Helium-Phasengrenze sogar 576 ppb_{vol} . Dies passt zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen These, dass der Wasserstoff sich bevorzugt in kälteren Zonen sammelt.

Weiterhin wurden Proben aus der Flüssigphase gezogen. Die Messwerte liegen dort im Bereich von 120 bis 140 ppb_{vol} . Sie sind typisch für die vorliegende Heliumanlage; ähnliche Werte wurden überdies bei Flüssighelium-Be-



Anschauungsmodell zum Verhalten von Wasserstoffspuren in einem Flüssigheliumreservoir. An verschiedenen Stellen eines 100-Liter-Transportdewars wurden überdies Beprobungen für eine gaschromatographische Analyse durchgeführt (Ergebnisse in der letzten Spalte).

probungen andernorts gefunden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass verschiedene Institute und Anlagen unterschiedlich stark betroffen sind. Darüber hinaus finden sich etwas unterschiedliche Werte auch innerhalb der gleichen Heliumanlage, je nach verwendeter Dewarkanne und deren Vorgeschichte. Zudem ist zu erwarten, dass sich die Kontaminationen innerhalb eines Heliumverbunds mit der Zeit ändern (etwa durch Nachkauf von weniger kontaminiertem LHe). Umgekehrt könnten etwa im zentralen Speicherdewar oder in großen Badkryostaten – durch Nachfüllen mit kontaminiertem LHe – bereits makroskopische Mengen an aufschwimmenden Festwasserstoffmengen akkumuliert sein. Auch beim Ausbleiben weiterer Wasserstoff-Eintragen würde dann von dort abgefülltes Flüssighelium noch für lange Zeit z.B. auf dem Niveau der Löslichkeitsgrenze kontaminiert bleiben. Als gesichert kann zwischenzeitlich angesehen werden, dass die o.g. Messwerte zumindest die richtige Größenordnung von gemeinhin vorliegenden Wasserstoffkontaminationen widerspiegeln.

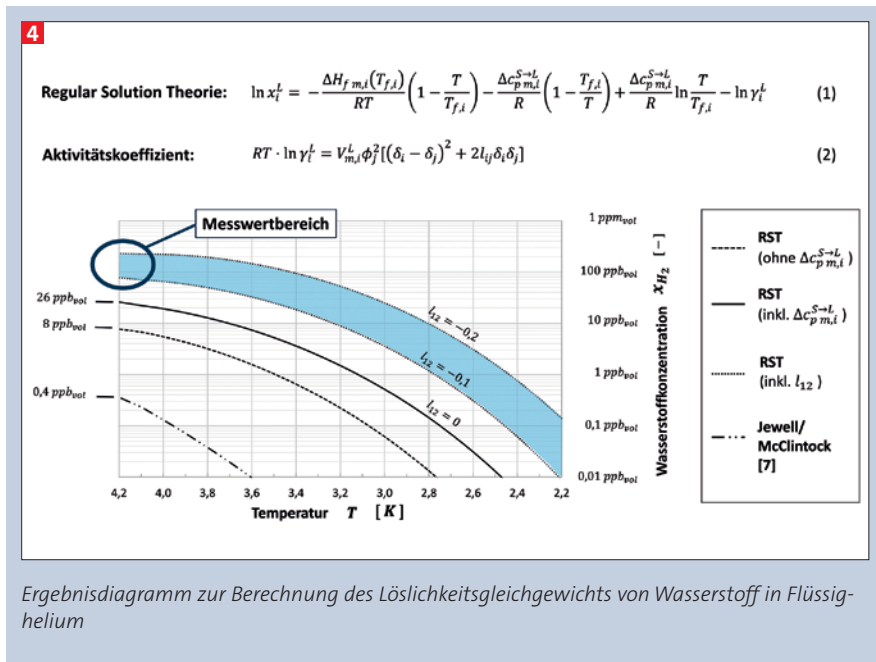
Löslichkeitsgleichgewicht

Es gilt abzuschätzen, ob es sich bei den nunmehr bekannten Konzentrationswerten in LHe um ein Löslichkeitsgleichgewicht handelt. Ein Ansatz zur Abschätzung der Löslichkeitsgrenzen in Flüssig-

keiten ist die Regular Solution Theorie (RST). Sie basiert auf dem Gleichgewicht der chemischen Potentiale unterschiedlicher Phasen einer Komponente im Solvens bei konstanter Temperatur [6].

Die RST wird durch Formel (1) in Abbildung 4 beschrieben. Der Konzentrationsgehalt x einer Komponente i im Löslichkeitsgleichgewicht ist primär abhängig von der molaren Schmelzwärme des Stoffes am Schmelzpunkt T_{fi} . Der von der Schmelzenthalpie $\Delta H_{f,m,i}$ abhängige Term beschreibt das ideale Löslichkeitsverhalten. Dieses kann um die Änderung der Wärmekapazität $\Delta C_p^{S \rightarrow L}$ (zwischen festem und flüssigem Zustand: $S \rightarrow L$) erweitert werden. Der letzte Term enthält den Aktivitätskoeffizienten γ_i . Durch diesen wird der Unterschied zwischen einer idealen und einer realen Mischung beschrieben, indem die Berechnung um Wechselwirkungen zwischen den Teilchen erweitert wird.

Prausnitz et al. [6] beschreiben nach Formel (2) die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten mithilfe von Löslichkeitsparametern δ , welche eine gute Abschätzung des Verhaltens unpolarer Atombindungen darstellen. Der Zusammenhang ist weiterhin abhängig vom molaren Volumen des Solvats $V_{m,i}$ und dem Volumenanteil des Solvens ϕ_j . Darüber hinaus kann ein Anpassungsparameter l_{ij} eingeführt werden, welcher auf messtechnischen Analysen basiert.



Das Diagramm in Abbildung 4 stellt das Ergebnis dar. Je geringer die Temperatur, desto geringer ist auch die Löslichkeit. Im vorliegenden Fall sinkt das Gleichgewicht im Bereich von Größenordnungen innerhalb einer Temperaturabsenkung von wenigen Kelvin. Die Erweiterung der Theorie um die Wärmekapazitätsänderung korrigiert die Löslichkeitsgrenze um einen Faktor 3 nach oben. So ergibt sich am Normalsiedepunkt von Helium bei 4,2 K ein Löslichkeitsgleichgewicht von $x_{H_2} = 26 \text{ ppb}_{\text{vol}}$.

In der Literatur findet sich die Anwendung der Theorie von Jewell und McClintock aus dem Jahre 1979 [7], welche zum Vergleich dargestellt ist. Die Unterschiede beruhen auf einer weniger präzisen Parametrisierung des Modells.

Eine weitere Korrektur der RST ist durch Hinzunahme des Anpassungsparameters l_{ij} möglich. Um in den Bereich der messtechnisch ermittelten, mutmaßlichen Löslichkeitsgrenzen zu kommen, müssten l_{ij} -Werte von -0,1 bis -0,2 unterstellt werden. Gegenüber sonstigen Erfahrungswerten für l_{ij} wäre dies jedoch eine Größenordnung höher.

Die Anwendung der RST erklärt also die gefundenen Werte noch nicht zufriedenstellend bzw. nur unter willkürlicher Annahme von noch unbekanntem Koeffizienten. Gegebenenfalls zusätzlich vorliegende Kleinstkristalle in der Flüssigphase werden hiermit in keinem Fall beschrieben.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ursache der beobachteten Verblockungen in gepumpten Flüssighelium-Durchflusskryostaten konnte festgestellt und weitgehend beschrieben werden. Vorhandene Wasserstoffkontaminationen verursachen diese Blockaden innerhalb der Drosselstellen, insbesondere, sobald Temperaturen unterhalb von 4,2 K erzeugt werden bzw. mit entsprechend kleinen Durchflussöffnungen gearbeitet wird. Der Wasserstoff ist als Kontamination in geliefertem Helium enthalten. Auch in selbstbetriebenen Heliumverflüssigeranlagen der verschiedenen Institute wird auf diese Weise Wasserstoff eingetragen und konzentriert sich ggf. über längere Zeiträume auf.

Ob eine kritische Wasserstoffkontamination vorliegt, kann auf einfachem Wege mittels eines an der Universität Zaragoza entwickelten Detektionstools ermittelt werden. An der Technischen Universität Dresden wurde ein Vorstellungsmodell entwickelt, welches das wahrscheinliche Verhalten des Wasserstoffs in einem Flüssigheliumreservoir unter kryogenen Bedingungen beschreibt. Erste gaschromatographische Messungen unterstützen diese Hypothese, es liegen nun erstmals auch quantitative Aussagen vor. Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 120 bis 140 ppb_{vol} im Flüssighelium wurden gemessen. Bereits diese gering erscheinende Konzentration erweist sich als kritisch. Sie ist weiterhin konsistent mit den

beobachteten Durchflussmengen bis zum Auftreten der jeweiligen Blockade. Zum weiteren Verständnis wurde das Löslichkeitsgleichgewicht von Wasserstoff in Flüssighelium rechnerisch untersucht. Die aus der Theorie hergeleiteten Löslichkeitsgrenzen kommen in der richtigen Größenordnung, einzelne Parameter müssen jedoch abgeschätzt und willkürlich eingesetzt werden.

Mit dem bereits erlangten Know-how wird an der Technischen Universität Dresden an Problemlösungen gearbeitet. Dies umfasst Möglichkeiten, Kontaminationen über geeignete Adsorber etwa in der Transferleitung vorübergehend zu binden, sowie Vorrichtungen, um kontaminierte Verflüssigeranlagen generell von Wasserstoff zu befreien. Weiterhin wird an den Lieferketten angesetzt, um künftige Verunreinigungen gänzlich zu vermeiden.

LITERATUR

- [1] Haberstroh, Ch.: Neuartige Probleme durch Wasserstoff-Kontaminationen in Flüssighelium, DKV-Tagungsbericht, Düsseldorf, 2014
- [2] Decker, L.; Meyer, A.; Wilhelm, H.: Improvement of Linde Kryotechnik's internal purifier, AIP Conference Proceedings 2014 Vol. 1573, 2014
- [3] Gabal, M.: New Cryocooler-Based Helium Liquefaction and Purification Techniques. From Recovered Gas to Ultra-Pure Liquid, Dissertation, Universität Zaragoza, Spanien, 2017
- [4] Gabal, M.; Arauzo, A.; Camón, A.; Castrillo M.; Guerrero, E.; Lozano, M.P.; Pina, M.P.; Sesé, J.; Spagna, S.; Diederichs, J.; Rayner, G.; Sloan, J.; Galli, F.; van der Geest, W.; Haberstroh, C.; Dittmar, N.; Oca, A.; Grau, F.; Fernandes, A.; Rillo, C.: Hydrogen-Free Liquid-Helium Recovery Plants: The Solution for Low-Temperature Flow Impedance Blocking, Physical Review Applied 2016 Vol. 6, 2016
- [5] Weiss, J.; Chuquitarqui, A.: Searching for hydrogen impurities in liquid helium, April 2019, Spectrum Europe 29 (News from LOT-QuantumDesign Europe), S. 10
- [6] Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P.: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 2001, 5. Auflage
- [7] Jewell, C.; McClintock, P.V.E.: A note on the purity of liquid helium-4, Cryogenics Vol. 19, 1979