

**Helium – quo vadis?
Hintergründe der derzeitigen
Heliumverknappung**

Ch. Haberstroh

Kiel, 2. Sept. 2013



Lehrstuhl TU Dresden (Fakultät: Maschinenbau)

bis Sept. 08: Prof. H. Quack; LS für Kälte- und Kryotechnik

1 ½ Jahre kommissarisch.: Haberstroh

seit 1.4.2010: Prof. U. Hesse; Bitzer-Stiftungsprofessur für
Kälte-, Kryo- und Kompressorentchnik



21 Mitarbeiter (davon 16 Doktoranden)

Lehre: Kältetechnik I, II
Kälteanlagen
Verdichter + Kolbenmaschinen
Kryotechnik



- ⇒ Vorlesung WS
- ⇒ Europ. Course of Cryogenics (3 Wochen Dresden – Wrocław – Trondheim)
- ⇒ VDI-Kryokurs Karlsruhe (3-tägig, dt. bzw. engl.)
- ⇒ Tutorials



Lehrstuhl TU Dresden

- Forschung:
- Kältekreisläufe, Fahrzeugklima
 - alternative Kältemittel, CO₂
 - Verdichterentwicklung / Ventildynamik
 - **He-Kälteanlagen, LHe-Komponenten**
 - **Flüssigwasserstoff-Technologie**

- Ausstattung: Versuchsfelder Kälteanlagen, Verdichter
CO₂-Wärmepumpe, ..
He-Verflüssigungsanlage u. –Versuchsfeld (1996)
LH₂-Versuchsfeld (2004)

- Kooperationen: DESY, CERN, GSI, **ZARM**, HMI/BESSY, **FZ Jülich**, MPI Heidelberg,
IFW Dresden, FZ Rossendorf, KIT, **Sintef**,
Linde, WEKA, **KHI**, CryoVac, **BMW**, **Shell**, ...



Lehrstuhl TU Dresden



Schumann-Bau (Büros)



Mollier-Bau (Versuchsflächen)



Heliumanlage MOL 110

← ehem.
Experimental-Hörsaal
von Richard Mollier

TCF₂₀ Bj. 1996

HD-Kompr. 200 bar:

- S&S WP 4340 (43 m³/h)
- Bauer G18.1 (~~33~~ 28 m³/h)
- S&S WP 4351 (87 m³/h)



spez. Energiebedarf: **4.3 kWh/l** 28 l/h; P_{el} = 120 kW; 12 ct/kWh → **340 €/Tag**

heutiger Stand (IFW Dresden): **2 kWh/l**

derzeit in Arbeit: optimierter Abfüllheber

Heliumkreislauf

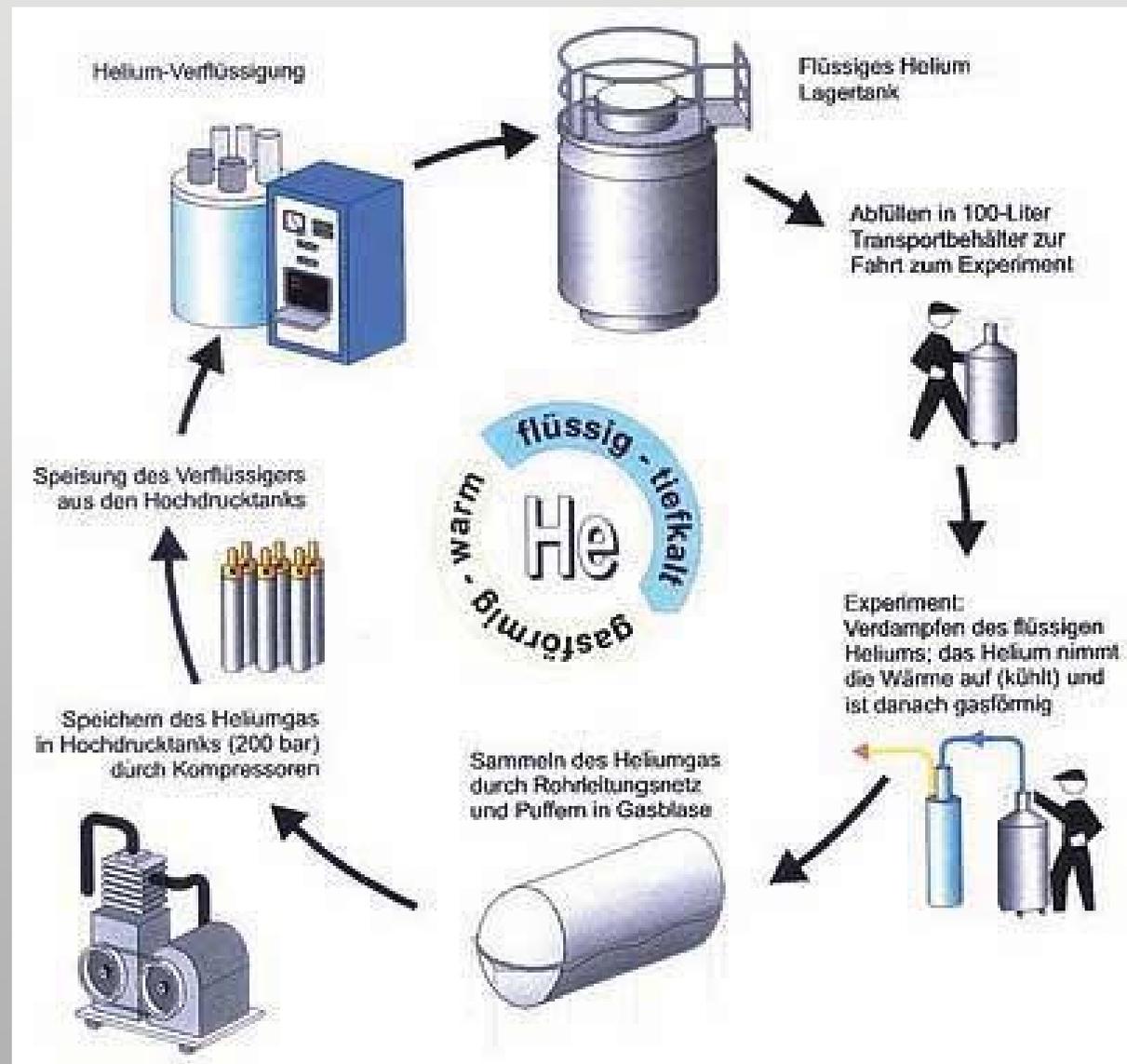
Rückgewinnungsquoten
typisch:

MRI-Geräte: 0 %

Institute mit kommerz.
LHe-Versorgung:
10 ... 60 %

Institute mit eigenem
Rückverflüssiger:
70 ... 95 %

⇒ Nachkauf in jedem Fall
unvermeidlich





aktuelle weltweite Heliumknappheit: Hintergründe

Helium (^4He , gasförmig / flüssig)

komm. Bereitstellung und Lieferung durch die Gaseindustrie
(Air Products, Praxair, Linde, Air Liquide, Messer, ...)

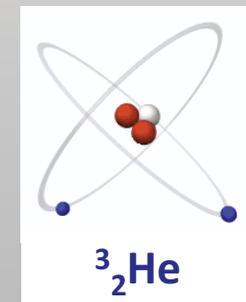
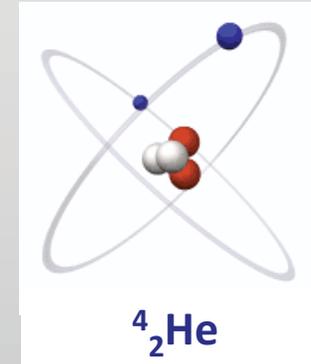
- kontinuierliche Steigerung die gesamten letzten Dekaden;
Umsatz zuletzt weltweit ca. $180 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{Jahr} \approx 80 \text{ t/Tag!}$
- zuverlässige Versorgung, eingespielte Logistik

dann jedoch:

- zunehmend Lieferengpässe

typischerweise im Spätherbst

z.B. 2000, 2001, 2005, **2006**, 2007, ..,



parallel (seit 11.9.2001):

dramatischer Mangel an ^3He

Preisexplosion:

1 l gasf.: ~~250,- €~~

3000,- €



Helium

seit Herbst 2011:

Heliumverknappung kontinuierlich und in nie gekanntem Ausmaß

- alle Gasefirmen und Kunden weltweit betroffen
- Preissteigerungen (ca. 30 ... 400 %)
- Lieferungen unregelmäßig, unberechenbar

typ. Reduktion auf 70 % der vorgesehenen Menge

bei bestehenden Lieferverträgen z.T. Berufung auf „höhere Gewalt“

⇒ mehr oder weniger dramatische Folgen im Wissenschaftsbetrieb

“... helium reserves will run out in 25 years ...”

(Nobelpreisträger Prof. R. Richardson, Aug. 2010)

⇒ „Heliumkrise“ sogar bereits in allgem. Presse thematisiert



Helium

1868 erstmals im Sonnenspektrum entdeckt (daher Hel-ium)

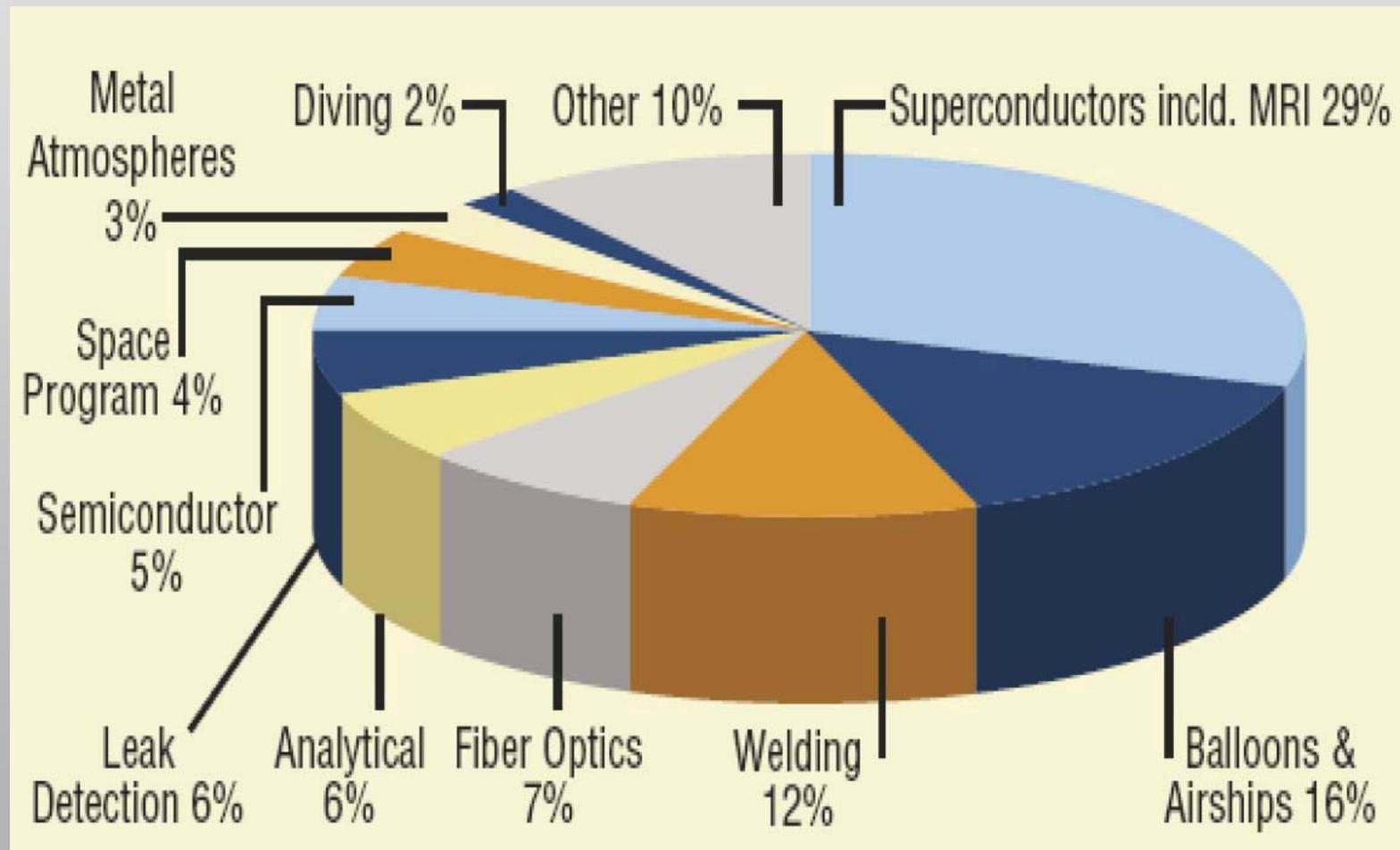
“ideales Inertgas”:

1. chem. inert
2. ungiftig, geruchlos, farblos
3. physiologisch unbedenklich
4. hohes Ionisierungspotential
5. radiologisch inert
6. hohe Wärmeleitfähigkeit
7. geringe Dichte
8. kleine Viskosität
9. geringe Lösl. in Wasser
10. geringe Konzentration in der Umwelt
11. extrem tiefes T_s
12. suprafluide Phase

Nutzung (kommerzieller Umsatz):

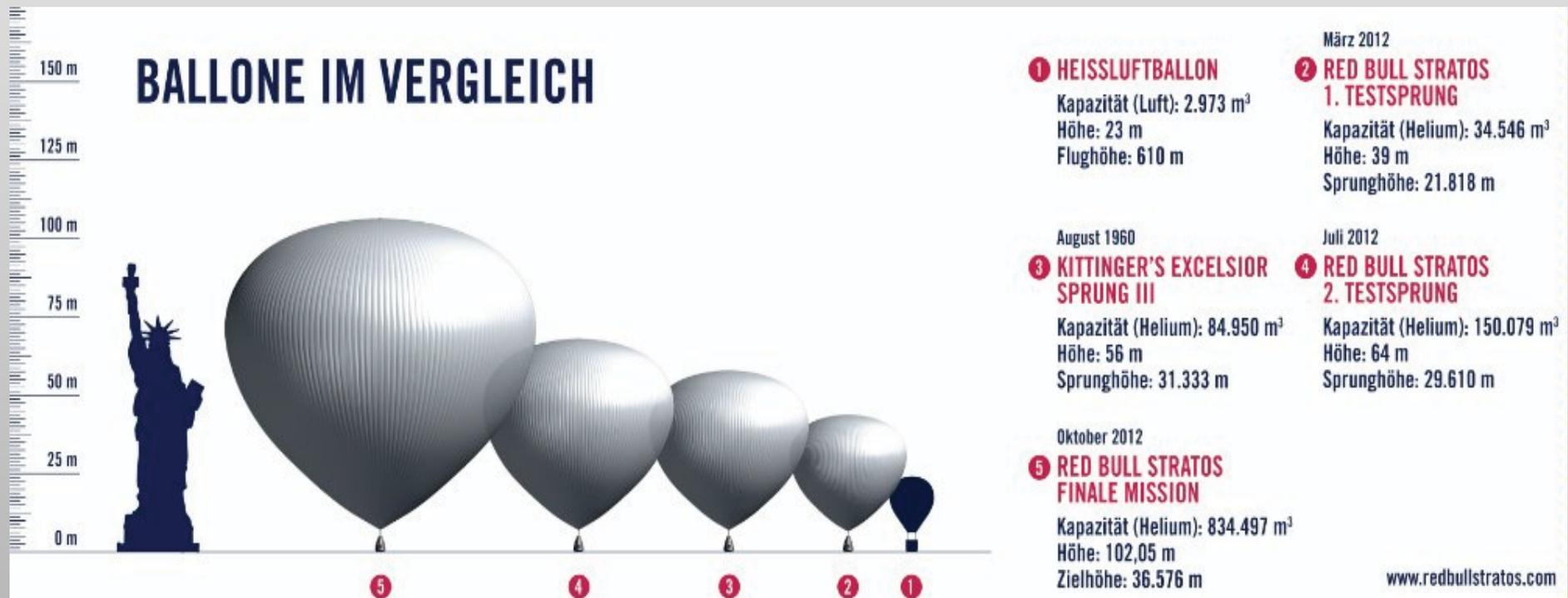
- | | |
|------------|---|
| 9 ... 18 % | Schweißgas |
| 7 ... 16 % | Traggas |
| 20 % | Inertgas (HL-Industrie, Glasfaserherstellung, Raumfahrt, ...) |
| 3 ... 7 % | Tauchergas |
| 6 % | Lecksuche (inkl. Airbags!) |
| 10 % | Gaschromatographie, Analyse |
| 6 % | Lasertechnik, R&D |
| 24 .. 37 % | LHe-Kühlung (überwiegend MRI) |

Heliumverwendung (V. Chrz, 2011)





Heliumverwendung (Missbrauch?!)



Rekord-Event Felix Baumgartner (Okt. 2012):

insgesamt ca. 2,5 t He bzw. 20 000 l Flüssigheliumäquivalent verbraucht!

Helium-Gewinnung

He zweithäufigstes Element im gesamten Universum

Quelle: Wasserstoffbrennen bzw. Kernfusion, $4 \times {}^1\text{H} \Rightarrow 2 \times {}^4\text{He}$

Problem: auf der Erde äußerst selten

untere Atmosphärensichten: **5,2 vpm**

Herkunft: natürliche radioaktive Zerfallsreihen

(Thorium-, Neptunium-, Uranium-, Aktiniumreihe)

Halbwertszeit Mutterkern: $10^6 \dots 10^{10}$ Jahre!

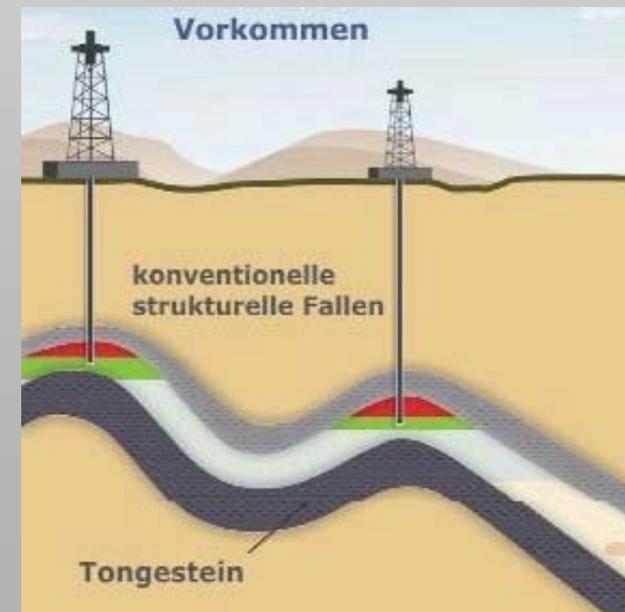
Zerfall über mehrere α - und β -Zerfälle

\Rightarrow Bildung von ${}^4\text{He}$ -Atomen

z.B.: ${}_{92}\text{U} \rightarrow {}_{90}\text{Th} \rightarrow {}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}_{86}\text{Rn} \rightarrow {}_{84}\text{Po} \rightarrow {}_{82}\text{Pb}$

normalerweise Ausdiffusion und Verlust via Atmosphäre

Ausnahme: gasdichte geologische Formation
(identisch mit Erdgaslagerstätten; "fossiles Helium")



Helium-Lagerstätten:

weltweit ca. 22 000 Gasproben analysiert

Rekord-Heliumgehalt: 6 .. 8 Vol-%

günstigenfalls > 0,3 Vol-%

oftmals 0,05 ... 0,1 Vol-%

zumeist nur Spuren

⇒ **Abtrennung des Heliums bei der Erdgasförderung**

a) bei hoher He-Konzentration

(Bsp.: Kansas, Illinois, Wyoming)

b) falls Aufbereitung wegen hohem Inertgasanteil

(CO₂, N₂) sowieso erforderlich

(Bsp.: Odolanov/Polen; Orenburg/Ural)

c) falls Erdgas-Verflüssigung für Überseetransport

sowieso erforderlich

(Bsp.: Algerien, Australien)



derzeitige Heliumreserven

Nuttall et al.,
NATURE, 2012



Exkurs: unterschiedliche Definitionen bei Gasmengen

„Bezugszustand“: 15°C/1 bar ← Gaseindustrie

↙ Italien: 20°C

USA: 60°F = 15,5556°C

Unterschied:

$$\frac{288 \text{ K} \cdot 1013,25 \text{ mbar}}{273 \text{ K} \cdot 1000 \text{ mbar}} \approx 1,07$$

„Normzustand“ (auch: $T_n p_n$ / STP / STD)
0°C/1013,25 mbar ← Wissenschaft

1 Nm³ ?

US-Gasindustrie: 1 MMscf = 10⁶ scf ≈ 27736 m³ (@ 1013 mbar/15 °C !) ≈ 4688 kg He

(je nach Autor,

andere gängige Bezeichnungen:

teilweise auch anders definiert)

1 mmcf = 1 m ft = 10⁶ cf

1 mcf = 10³ cf

„mmtpa“: million metric tonnes per annum

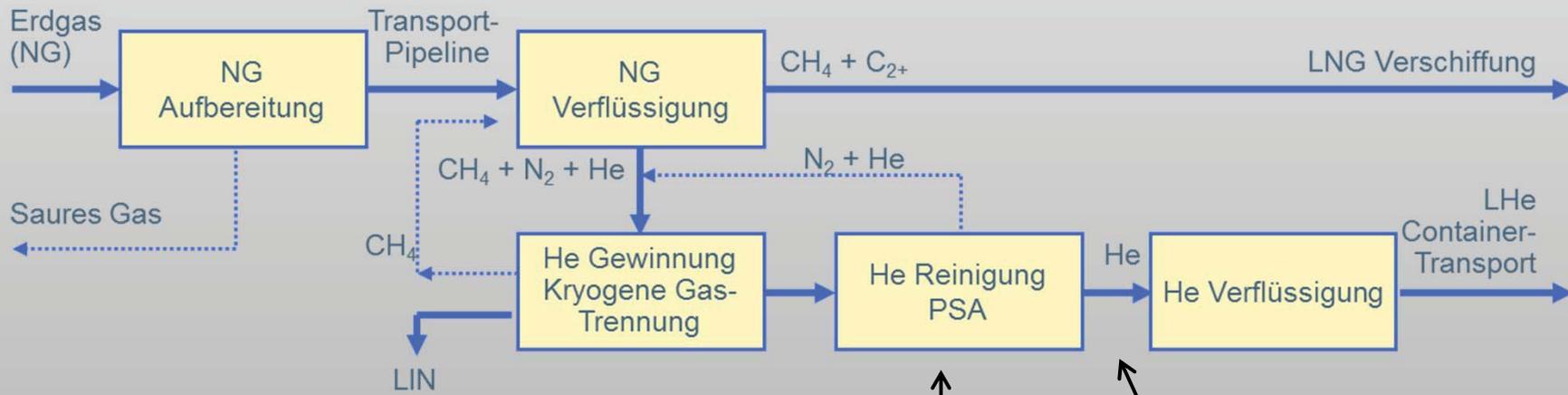
„Bcf/yr“

„million-cu-ft-per-year“



Helium-Gewinnung

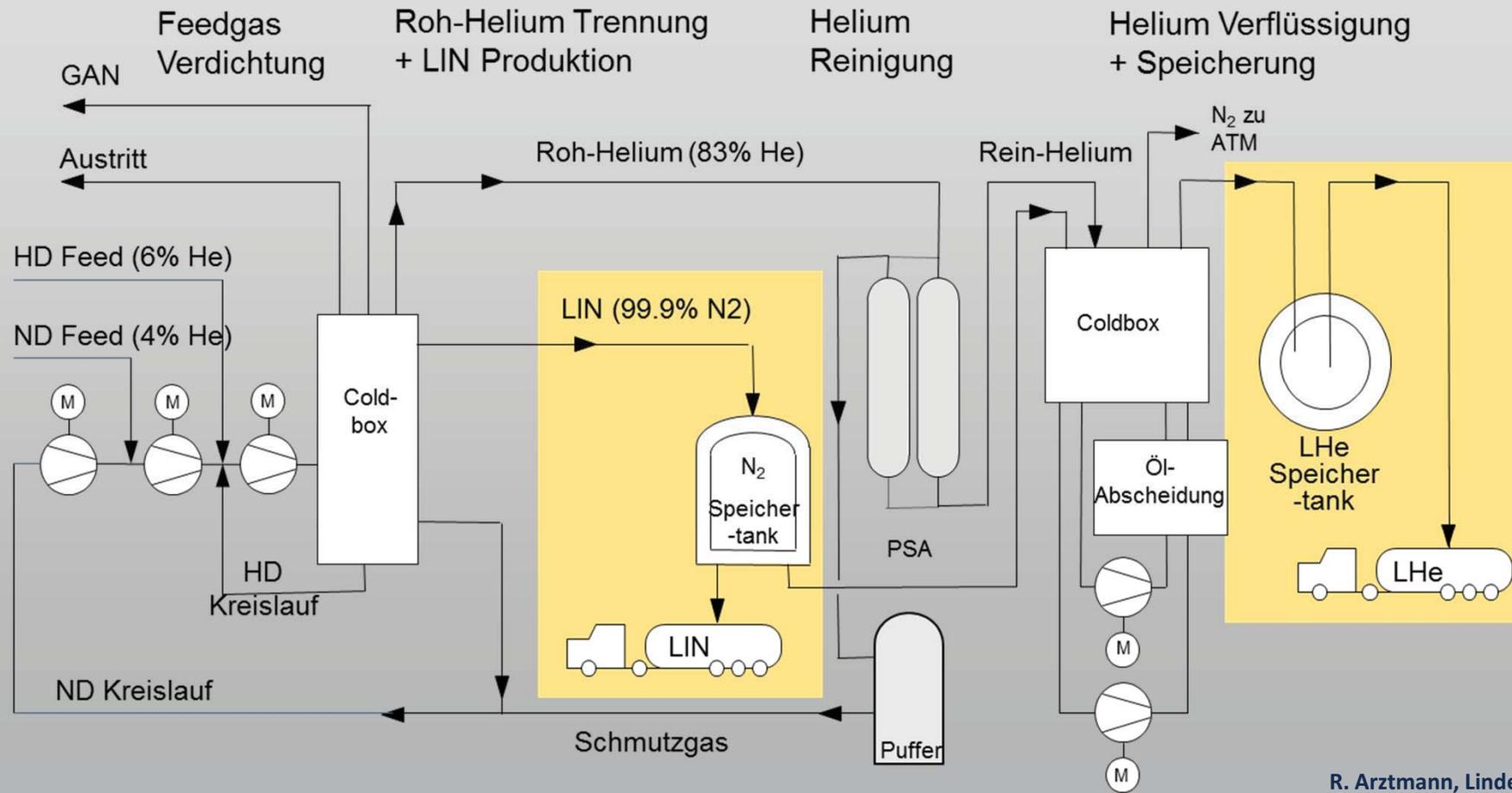
Beispiel Skikda / Algerien: Hassi R'Mel – Erdgasfeld Sahara
 $4400 \cdot 10^9 \text{ m}^3 \times 0.19 \% \text{ He} \approx 8 \cdot 10^9 \text{ m}^3 \text{ Helium}$



R. Artzmann, Linde
DKV-Tagung 2007

He: 99,7 %
Ne: 42 ppm
H₂: 2800 ppm ← !

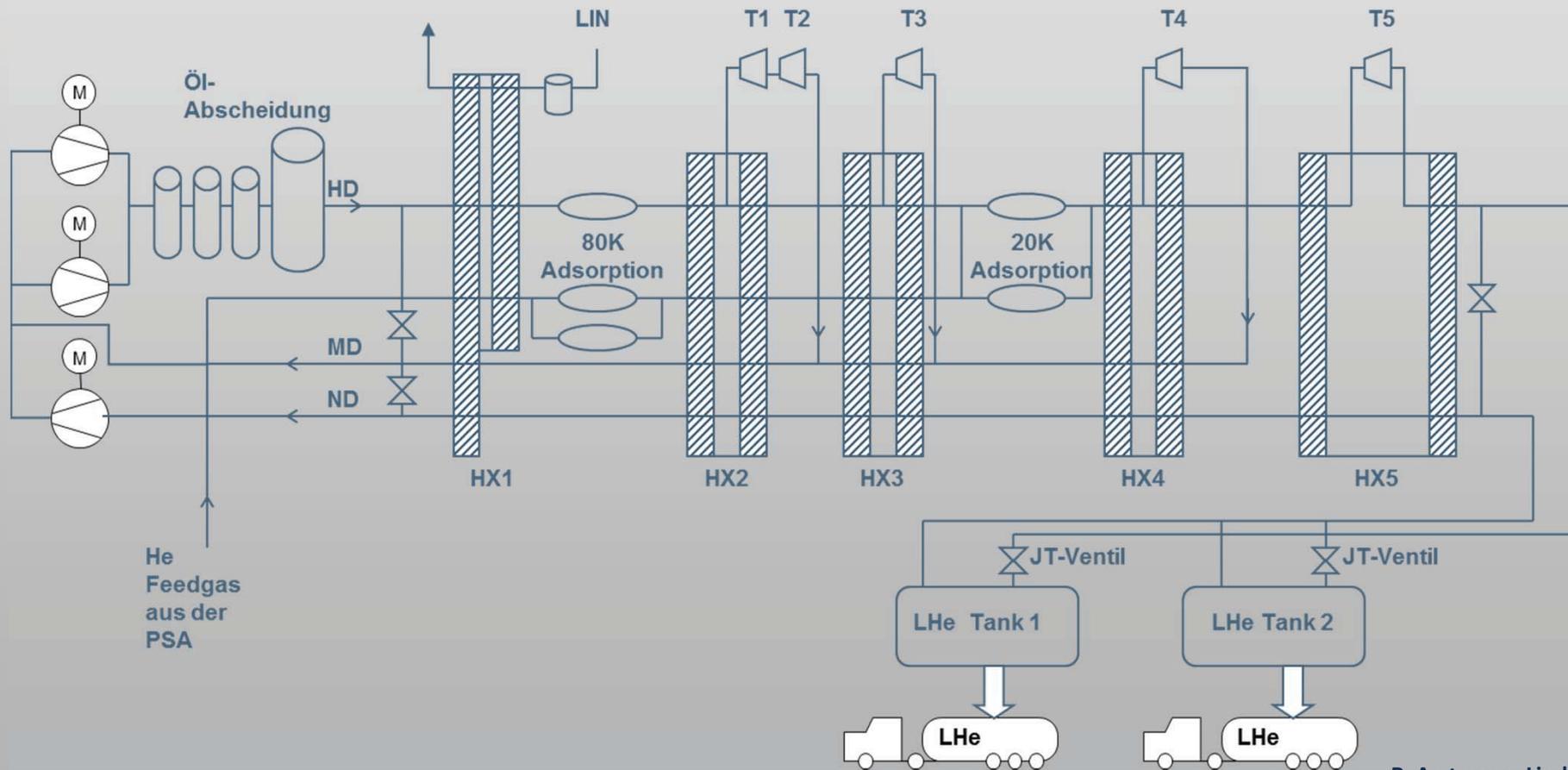
Helium-Gewinnung



R. Artmann, Linde
DKV-Tagung 2007

Prozessschema Heliumanlage Skikda/Algerien

Helium-Gewinnung



R. Arztmann, Linde
DKV-Tagung 2007



R. Arzmann, Linde
DKV-Tagung 2007

Heliumanlage Skikda/Algerien

Übersee-Transporttrailer

Bild: S. Ebner, Linde



Standard: 40 ft./12 m

Kapazität 11 000 gal (41 000 l LHe); max. 5,2 bar_ü

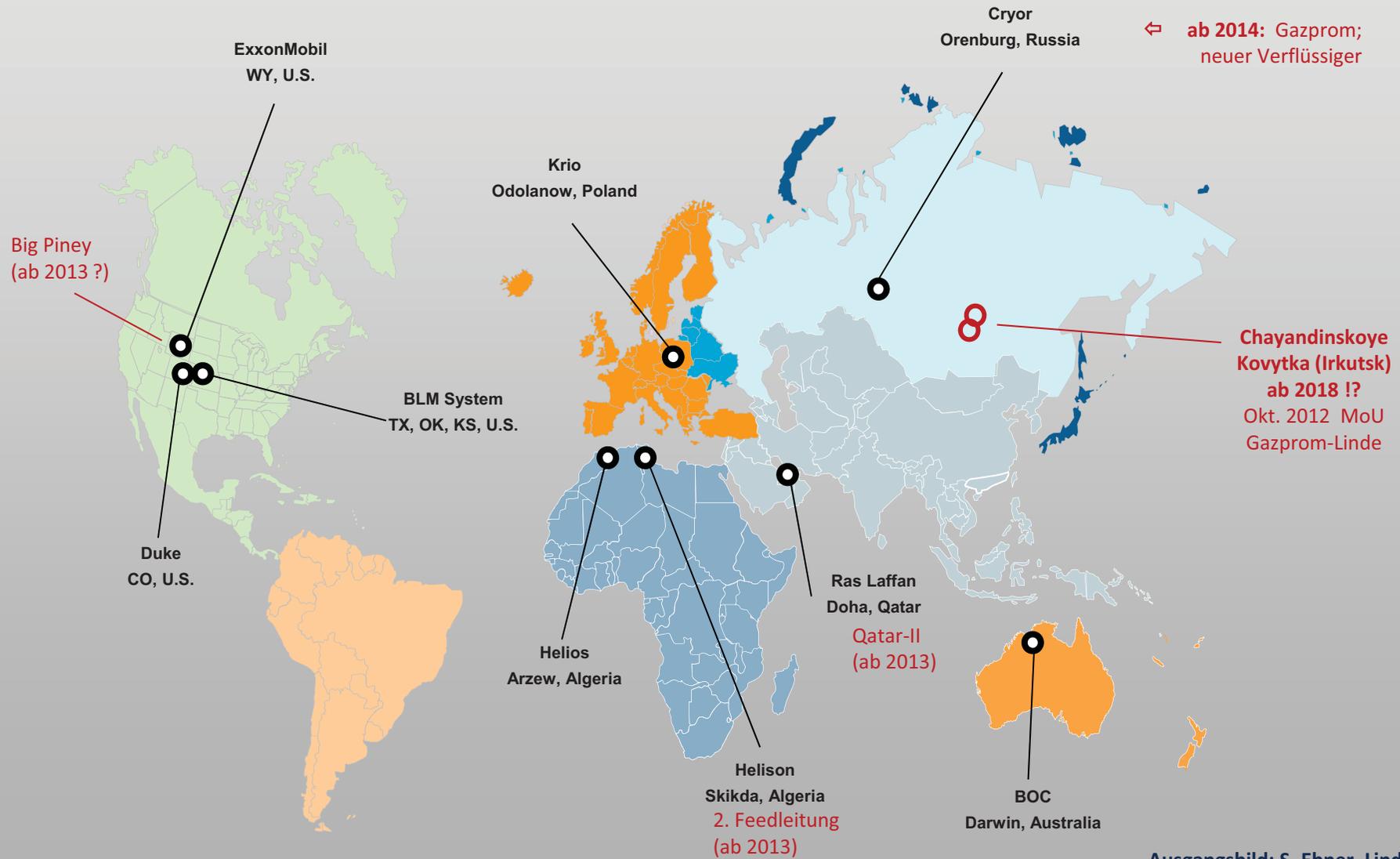
LN₂-Schildkühlung

max. 45 Tage verlustloser Transport (He überkritisch !)

Entnahme am Zielort: 50 % flüssig / 50 % gasf.



weltweit knapp 1000 Container im Einsatz
Anschaffungspreis ca. \$ 600 000 /Stk.



Ausgangsbild: S. Ebner, Linde

Exkurs: neuartige Probleme durch H₂-Kontaminationen

seit einigen Jahren: Schwierigkeiten beim Betrieb bestimmter Durchfluss-Kryostate

„Verstopfen“ Verdampferkapillare / Nadelventil nach 1...3 Std. Betrieb

div. Institute deutschlandweit betroffen

- ⇒ H₂-Verunreinigungen als Ursache nachgewiesen
- ⇒ H₂ offensichtlich in LHe gelöst (ppm-Konzentrationen !?)
 - nicht mit Sinterfiltern o.ä. zu entfernen
 - ausreichend für Akkumulation und Zufrieren Engpässe

Umfrage unter Helium-Kollegen Juni 2013:

- Probleme offensichtlich mit algerischem Helium verbunden
- Spez. ggf. eingehalten, trotzdem H₂-Kontamination zu hoch
(5.0 Reinheit ⇔ max. 10 ppm)

weitere sachdienliche Hinweise sehr willkommen



PPMS-System
Quantum Design / LOT

Exkurs: neuartige Probleme durch H₂-Kontaminationen

Probleme

- a) bei kommerzieller LHe-Versorgung mit Helium aus Algerien
- b) auch bei eigener Rückverflüssigung (Einschleppung + Akkumulation über unvermeidlichen Nachkauf)

Verflüssiger z.T. mit 20 K – Adsorber ausgerüstet

- begrenzte Kapazität
- Ne, H₂ verbleiben nach Anlagenstopp im System (Frankf./M: 6 ppm H₂ in Helium-Buffer)

neueste Generation Linde-Verflüssiger:
separierbarer 20 K – Adsorber

zwischenzeitliche Lösung: BMW-Katalysator ,
Verbrennen von $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
(Dresden; Frankfurt/M; Halle)



Heliumanlagen weltweit

die gesamte
Heliumversorgung hängt
an ca. 14 industriellen
Verflüssigeranlagen!



LHe: just-in-time – Produkt

kaum zu lagern

unflexible Nachfrage

⇒ Ausgleich über Füllstand

- Überseecontainer

- MRI-Geräte

(50 000 x 2000 l LHe)

Otis/Kansas	1966	880 l/h
Ulysses/Kansas	1973	1300 l/h
...		
Odolanov/Polen	1977	400 l/h
Orenburg/Russland	1980	500 l/h
Excell/Texas	1980	500 l/h
La Barge/Wyoming	1986	2 x 2600 l/h
Bushton/Kansas	1979	1400 l/h
...		
Qatar Ras Laffan-1	2005	3000 l/h
Skikda/Algerien	2006	3000 l/h
Arzew/Algerien	2006	~ 3000 l/h
Darwin/Australien	2008	600 l/h



Heliumförderung

Problem: Umsatz Erdgasindustrie ca. 10^{12} \$/Jahr

Umsatz Heliumindustrie ca. 10^9 \$/Jahr

⇒ Helium kleines Nebengeschäft; alle Entscheidungen von der Erdgasförderung bestimmt:

- jährlicher Shut-down für Wartung im Sommer, ...
- Gasfeld-Erschließung bzw. Ausbeutung (wo / wann / wie schnell ...)

regelmäßiger Denkfehler:

Helium ist knapp / "fossiles" Heliumvorräte sind endlich

⇒ sparsamer Umgang als Lösung !?

aber: Erdgasförderung geht unvermindert weiter,

Heliumressourcen werden unverändert schnell verbraucht

bereits jetzt werden

ca. 50 % des Heliums

im Erdgas belassen

und gehen verloren !

Helumpolitik in den USA

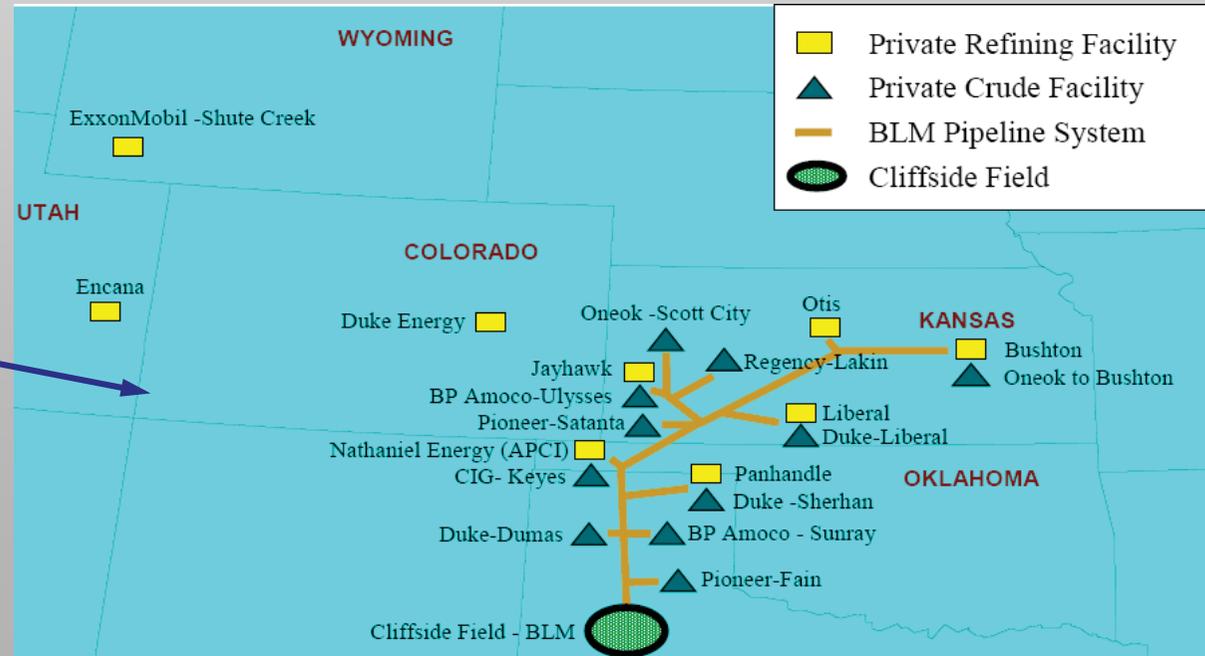
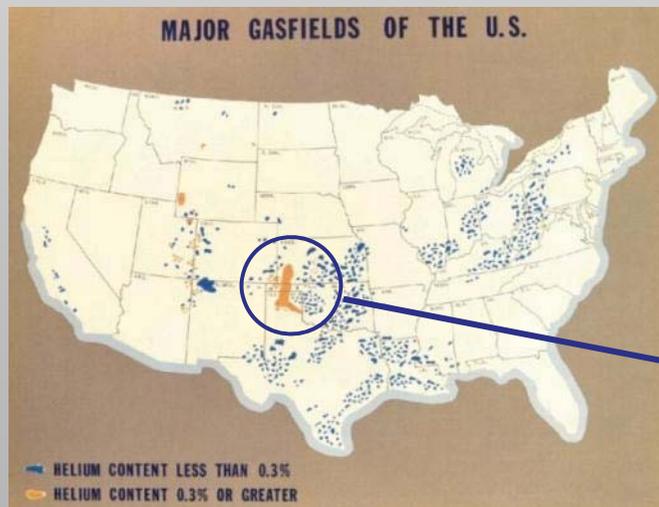
1905 H. Cady, Univ. Kansas (1,84 Vol-% He in Erdgasquelle)

- Kuriosität, nutzlos -

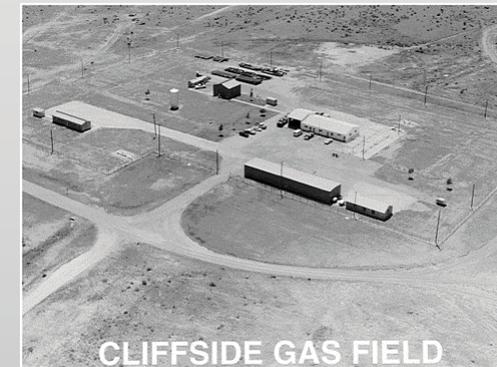
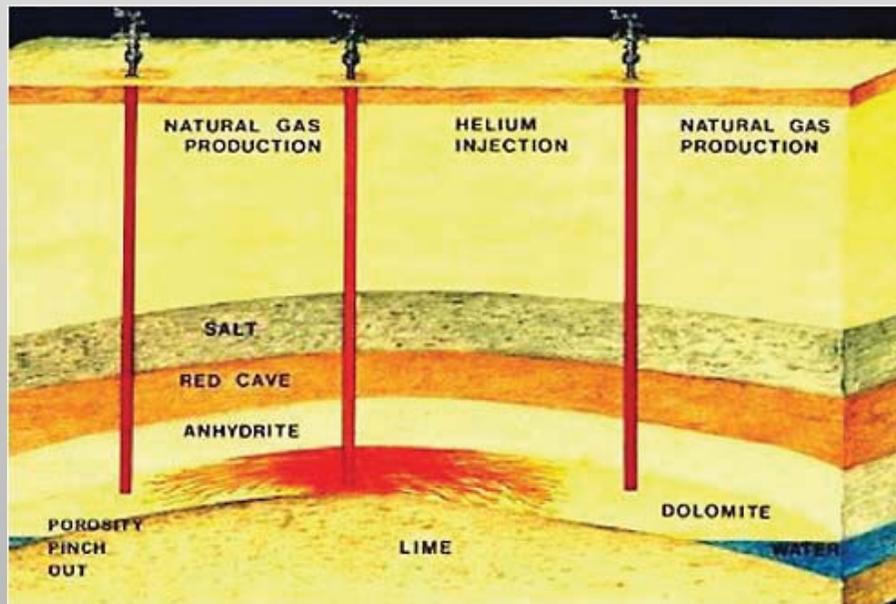
1917 als kriegswichtig eingestuft (militärische Zeppeline)

1925 Helium Act (ausschließl. staatl. Verwaltung)

1966 Helium Act Amendments (Cliffside-Speicherfeld + 685 km He-Pipeline)



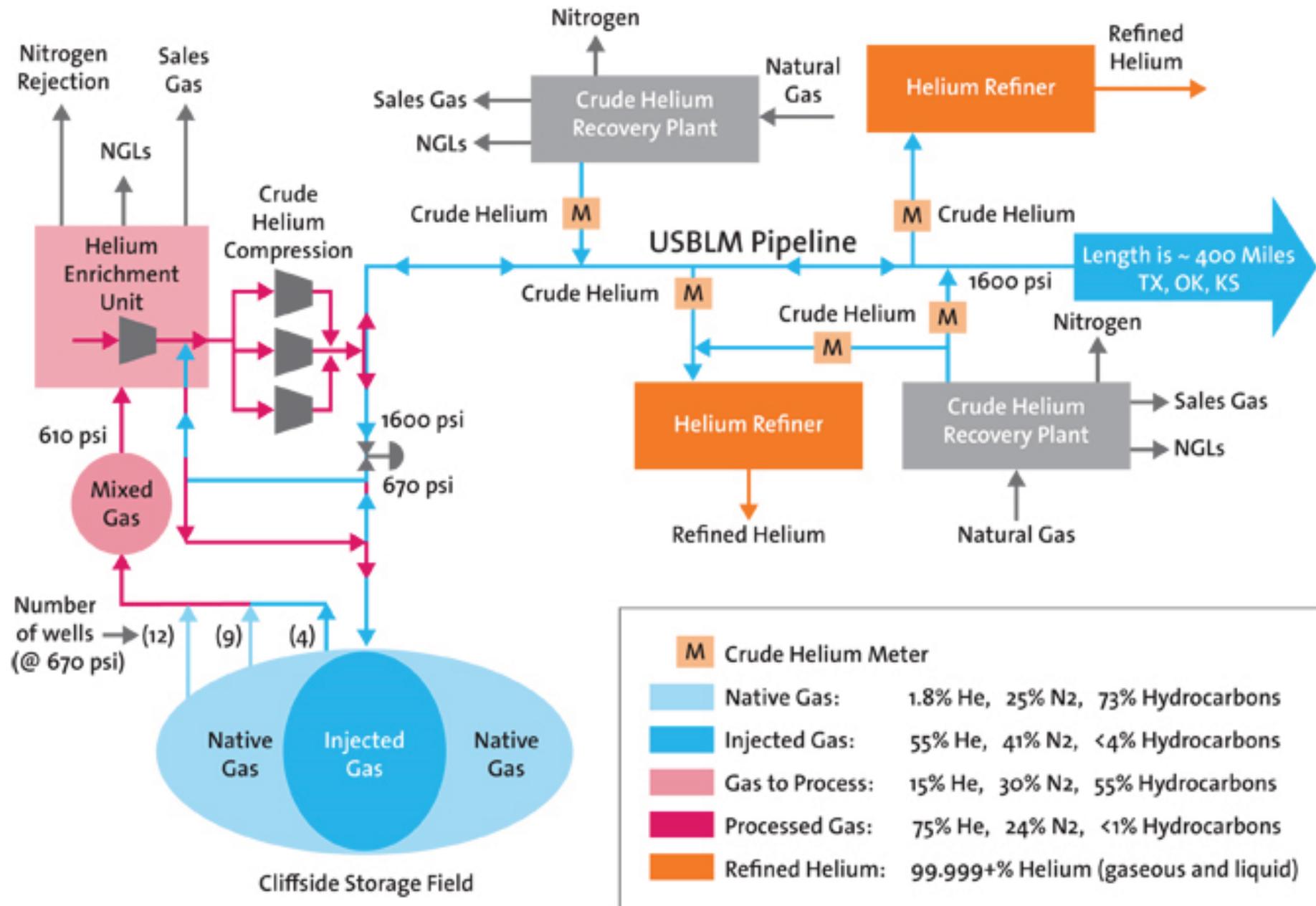
Cliffside - Speicherfeld



Verwendung aufgelassenes Gasfeld als Zwischenspeicher für Rohhelium

⇒ Lösungsansatz für generelles Helium-Dilemma weltweit !?

USBLM Helium Pipeline & Storage System

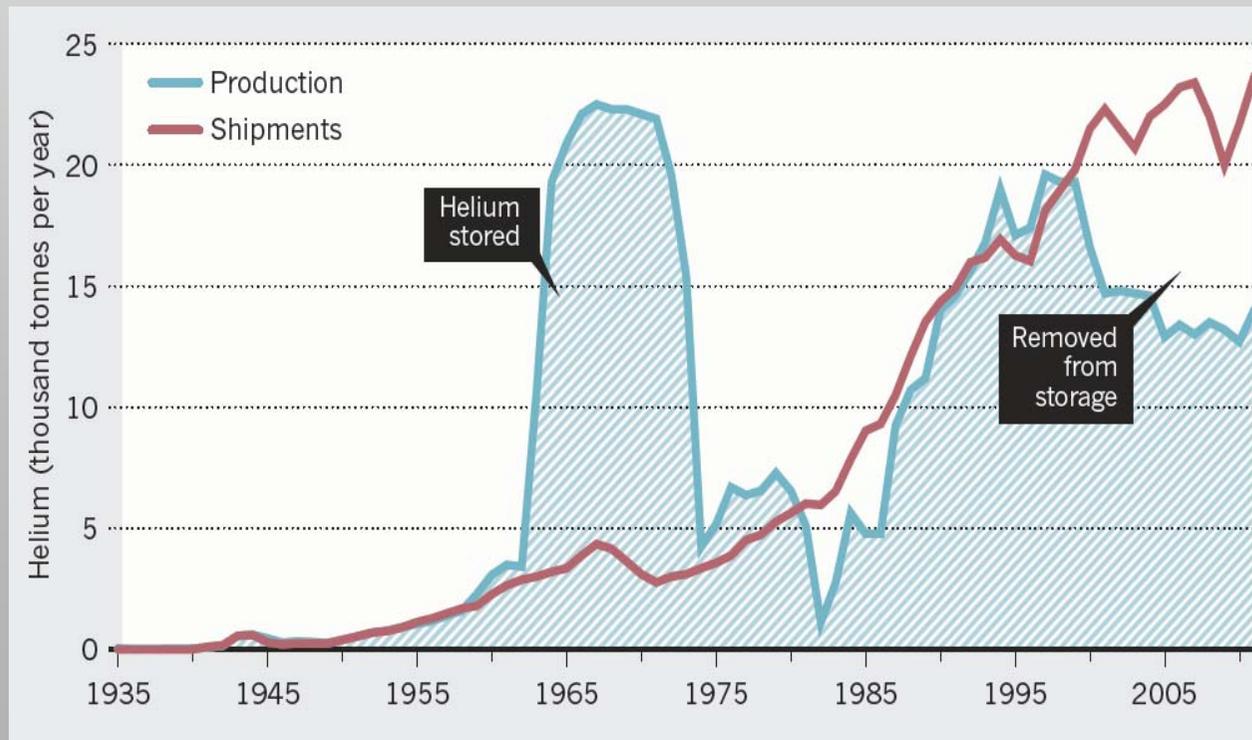


Helumpolitik in den USA ff

1973 Ankauf-Stopp (national helium reserve bereits auf 10^9 m³ angewachsen)

1996 Helium Privatization Act (geordneter He-Abverkauf bis 2015 bzw. bis He-Schulden getilgt)

2013 (aktuell in Lesung): Helium Stewardship Act (Abverkauf weiterführen, höhere Abgabepreise;
Verlängerung BLM-Pipeline zu weiteren Feldern)



derzeit 1/3 der
weltweiten He-
Versorgung!

Helumpolitik in den USA ff



parallel: **neues Zeppelinprojekt US Army**

Northrop Grumman, Long-Endurance Multi-Intelligence Vehicle (LEMV),
7 t Nutzlast, max. 30 mph

für 2013 Afghanistan-Einsatz bzw. -Test erwogen

Helium-Versorgungslage weltweit

bis 2001: Kapazitätsüberschuss

- kontinuierlich steigende Nachfrage (+ 6,3 % / Jahr)

2001 – 2005: kurzzeitige Engpässe

- Konjunkturunbruch, stagnierende Nachfrage
- 19.1.2004 Explosion Dampfkessel Skikda

2006: Lieferproblem gesamter Spätherbst

- Nachfrage + 3 ... 5 % / Jahr
- Probleme beim Wiederanfahren nach Sommer-Revision
- Anlagenausfälle BLM-Pipeline
- Verzögerungen bei Neuanlagen (zumeist wegen Erdgas-Strecke)

2007 – 2009: Stabilisierung

- neue Anlagen am Netz (Skikda; Qatar-1)
- konjunkturbedingt leicht gedämpfte Nachfrage
- He-Sparmaßnahmen greifen



⇐ Recycling; Ausweichstrategien



Helium-Versorgungslage weltweit

2009 – 2012 / derzeitige Situation: **dramatische Unterversorgung**

- sehr starke Nachfrage
- “slow steaming” Containerschiffe
- Verzögerungen bei Neuanlagen
- Arzew/Algerien: Probleme bei Wiederhochfahren nach Sommerrevision 2012
- Skikda, La Barge: nicht auf Volllast
- Polen; Kansas: ergiebige Felder langsam erschöpft

Mitte - Ende 2013: **gewisse Entspannung erwartet**

- Start 2. Erdgas-Feed Skikda \Rightarrow mehr Rohhelium (+ 1500 l/h) \Leftarrow **verzögert; Ende 2013?**
- Start Neuanlage Big Piney / WY (+ 1000 l/h) \Leftarrow **verzögert**
- Start Qatar-2 (+ 1200 mmscf/yr \approx + 5500 l/h) \Leftarrow **derzeit lgs. Hochfahren**
- Helium Stewardship Act, deadline Sept./Oct. \Leftarrow **Ratifizierung in letzter Minute erfolgt**

\Rightarrow ggf. sogar wieder Überangebot künftig, aber:
erneut steigende Nachfrage (+3 % / Jahr)
Erschöpfung / restriktive Abgabe Cliffside-Speicherfeld

Investitionen in
He-Rückgewinnung,
Heliumverflüssigung nach
wie vor empfehlenswert!



**Vielen Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit!**

www.nichtlustig.de

NICHTLUSTIG J. Sauer & M. Vogel GbR