TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Das Grassmann Diagramm und die ortho-para Umwandlung

H. Quack, DKV Magdeburg, 2022

Thermodynamics and Heat Transfer in Cryogenics

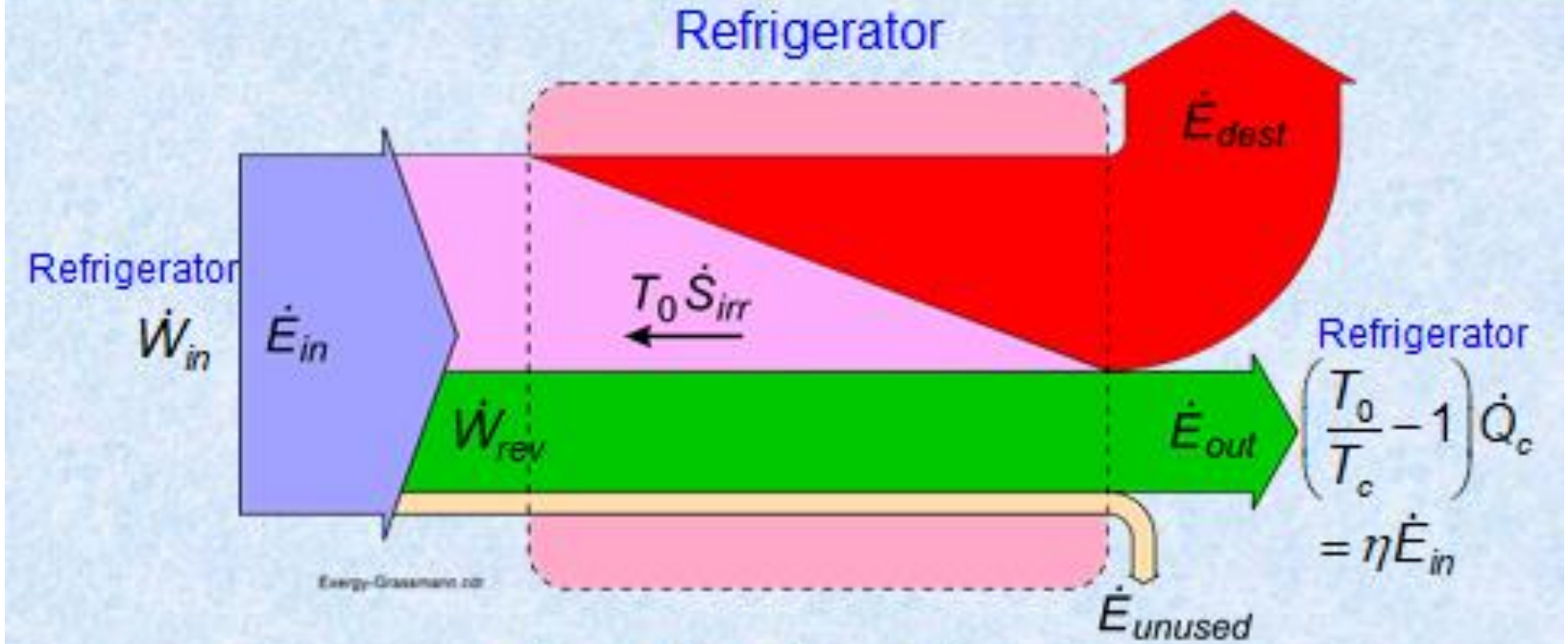
Ray Radebaugh, retired

NIST Fellow Emeritus
Applied Chemicals and Materials Division
National Institute of Standards and Technology
Boulder, Colorado 80305
(303) 497-3710
ray.radebaugh@nist.gov

Kurt Mendelssohn Award Presentation
ICEC28-ICMC2022
April 25-29, 2022
Hangzhou, China (virtual)

Exergy Balance

Grassmann diagram



$$\dot{E}_{out} = \dot{E}_{in} - \dot{E}_{dest} - \dot{E}_{unused}$$

$$\dot{E}_{out} = \eta \dot{E}_{in}$$

η = 2nd Law efficiency or Exergy efficiency

April 27, 2022 ICEC28-ICMC22 8

Ray Radebaugh: Thermodynamics and Heat Transfer in Cryogenics, ICEC28, Hangzhou, 25.-29.4.2022

Zur allgemeinen Definition des Wirkungsgrades*)

Von Dr. P. GRASSMANN, Adolf Messer GmbH., Frankfurt am Main

*) Umgearbeitete Fassung eines auf der Sitzung des VDI-Ausschusses für Wärmeforschung und des Arbeitsausschusses „Wärmeaustauscher und Verdampfer" des VDI-Fachausschussese Verfahrenstechnik am 4. Okt. 1949 in Goslar gehaltenen Vortrages.

Chem.-Ing.-Technik
22. Jahrg. 1950 / Nr. 1

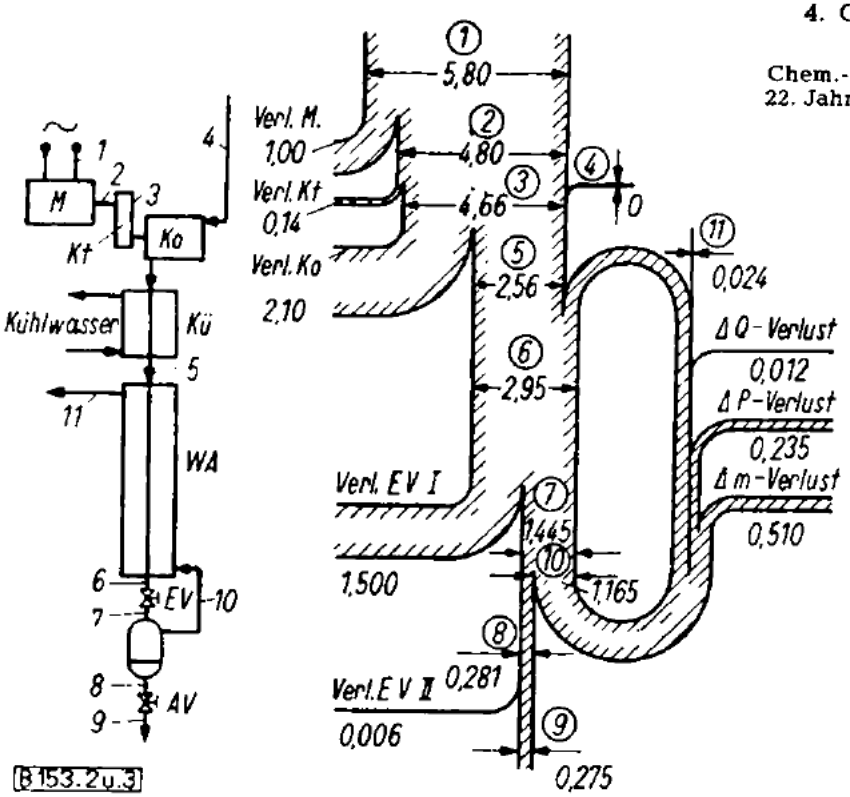


Bild 2 u. 3. Schema und Flußbild einer kleinen Luftverflüssigungsanlage. *M* Elektromotor; *Kt* Keilriementrieb; *Ko* Kompressor; *Kü* Kühler; *WA* Wärmeaustauscher; *EV* Entspannungsventil; *AV* Abzapfventil; $T_u = 300°$ abs $= +26{,}8°$ C.

Die Grassmann Methode zur Prozess-Verbesserung:

- Benennen der Irreversibiltäten
- Quantifizieren
- Sichtbarmachen

Sankey-Diagramm und Grassmann-Diagramm

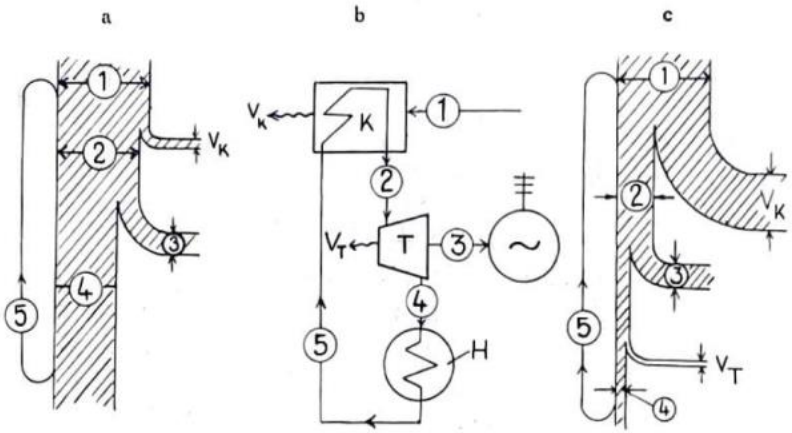


Fig. 3

Wärmeflußbilder

a thermisches Wärmeflußbild (Sankey-Diagramm)
b Heizkraftprozeß (Schema)
c Flußbild der Antriebsleistung

K	Kessel	1	Brennstoff
T	Turbine	2	Dampf
H	Heizung	3	Turbinenarbeit
V_K	Kesselverlust	4	Heizdampf
V_T	Turbinenverlust	5	Kondenswasser

Die technische Arbeitsfähigkeit als praktische Rechengröße
Allgemeine Wärmetechnik, Jg. 2 (1951), Nr. 8

Das Sankey-Diagramm, das Diagramm des Ersten Hauptsatzes, zeigt die Energiebilanz.

Das Grassmann-Diagramm, das Diagramm des Zweiten Hauptsatzes zeigt die Exergiebilanz.

Im Sankey Diagramm hat man den Eindruck, dass die Abwärme 4 den grössten Verlust darstellt.

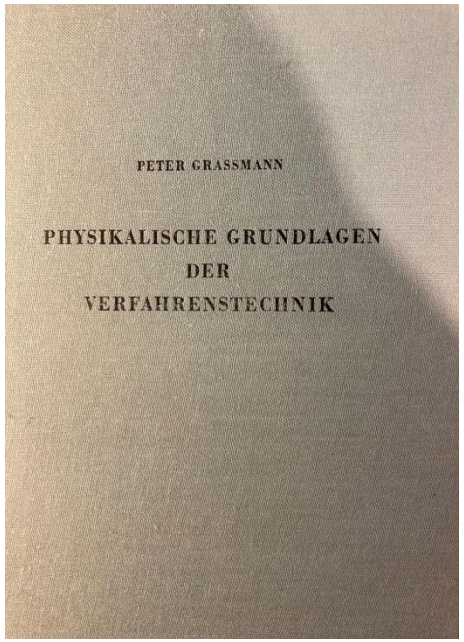
Im Grassmann-Diagramm sieht man, dass die grössten Verluste im Kessel auftreten (V_K).

Wer war Peter Grassmann ?

1907 Geb. in München
Studium der Physik in München und Berlin
1932 Promotion über den Raman Effekt
1932–1937 PTA in Berlin (bei W. Meissner) – einzige LHe Anlage in Deutschland
1937-1950 Adolf Messer GmbH
1950-1975 Professor an der ETH Zürich (75 Dissertationen)
1952 Erste Helium-Verflüssigungsanlage in der Schweiz
1994 Gest. in Küsnacht

Dr.h.c. TH München, TH Karlsruhe
Grashof Medaille (VDI)
Arnold Eucken Medaille (GVT)
Max Jakob Memorial Award (ASME, AIChE)
DKV Ehrenmitgliedschaft (1965)
Carl v. Linde Denkmünze des DKV (1973)

P.Grassmann 1955



Peter Grassmann

Verfahrenstechnik und Biologie

15 wissenschaftliche Publikationen

Wie ich zu Grassmann kam

Chemie Ingenieur Technik

Article

Verfahrenstechnik und Biologie†

Prof. Dr. P. Grassmann

First published: 25 October 1967 | https://doi.org/10.1002/cite.330392103 | Citations: 5

† Festvortrag, gehalten am 23. Juni 1967 anläßlich des Jahrestreffens 1967 der Verfahrens-Ingenieure in Frankfurt/M. im Rahmen der ACHEMA.

PDF TOOLS SHARE

Abstract

Die Organe von Tier und Mensch haben die gleiche Aufgabe zu erfüllen wie die verfahrenstechnischen Apparate: Gehäuse zu sein für die in ihrem Inneren ablaufenden Reaktionen. Es drängt sich deshalb der Vergleich der „Konstruktionsprinzipien" des Lebens und der Technik auf. Auch der Organismus verwendet in vielen Fällen das Gegenstromprinzip, in besonders eleganter Weise z. B. in der Niere. Der Organismus des Menschen ist optimiert nach Prinzipien, die denen der Technik ähnlich sind.

Das Grassmann- Diagramm in der Kryotechnik

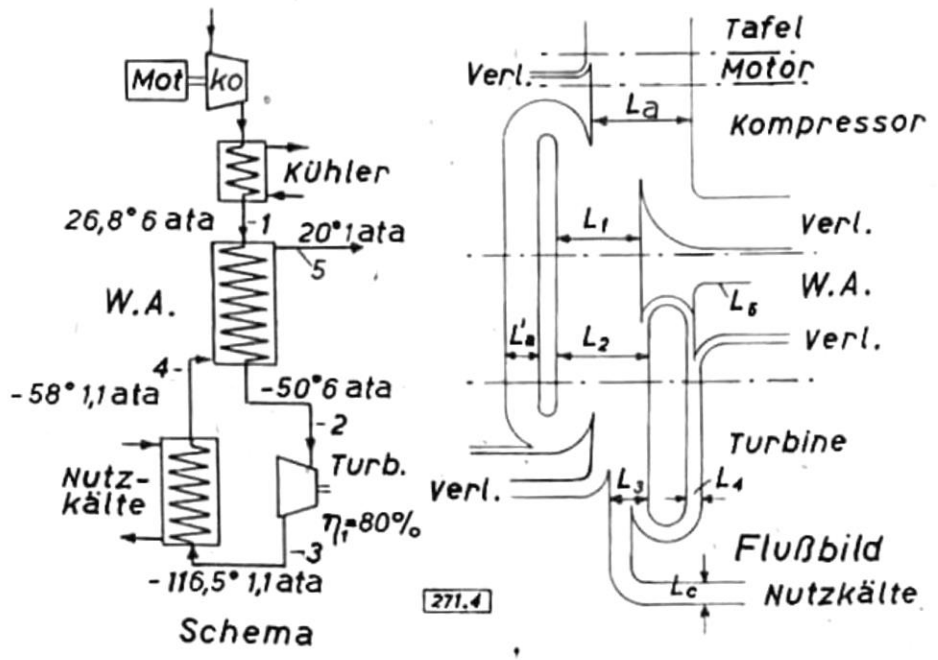


Bild 4. Schema und Flußbild einer Anlage mit Entspannungs-turbine zur Kälteerzeugung

52 KÄLTETECHNIK Heft 3/1952

Über den Wirkungsgrad von Kälteprozessen

Von Prof. Dr. **P. Graßmann,** Zürich

Wofür ist das Grassmann Diagramm brauchbar

Bei der Erstellung eines Grassmann Diagramms für einen verfahrenstechnischen Prozess muss man die Irreversibiltäten benennen, quantifizieren und sichtbar machen. Die Erfahrung lehrt, dass das Sichtbarmachen dann der erste Schritt zur Prozessverbesserung ist.

Nehmen wir als Beispiel eine normale Kälteanlage bestehend aus Verdichter, Verflüssiger, Drosselventil und Verdampfer. Jeder kennt das Sankey Diagramm, die graphische Darstellung des ersten Hauptsatzes: Antriebsleistung plus Verdampferleistung ergeben die Verflüssigerleistung. Liebend gern berechnet der Kältetechniker die Leistungszahl, d.h. den Quotienten aus Verdampferleistung und Antriebsleistung. Das ergibt schöne grosse Zahlen, und man fühlt sich wohl.

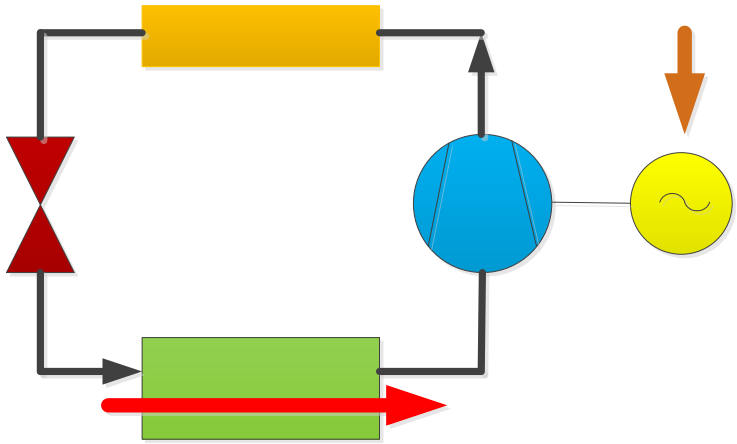
Wie aber sieht das Grassmann Diagramm aus? Das Besondere an der Exergiebilanz ist, dass die Umgebungstemperatur mit hineinspielt. Kälteanlagen werden ja für den heissesten Sommertag dimensioniert. Und tatsächlich sieht die Exergiebilanz gar nicht so schlecht aus. Es ergeben sich tatsächlich Wirkungsgrade um die 40%!

Aber wie sieht es in der Übergangszeit aus? Die mittlere Umgebungstemperatur in Deutschland liegt bei 8°C. Das Grassmann Diagramm zeigt schonunglos die Tatsache: Der Wirkungsgrad liegt bei heutigen Anlagen maxima bei 15%.

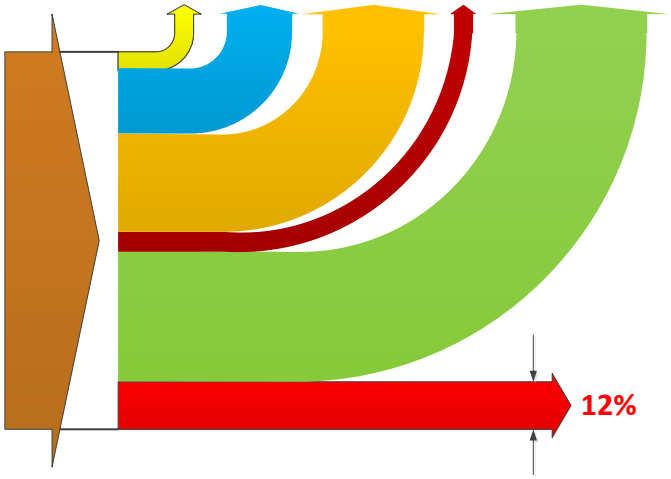
.

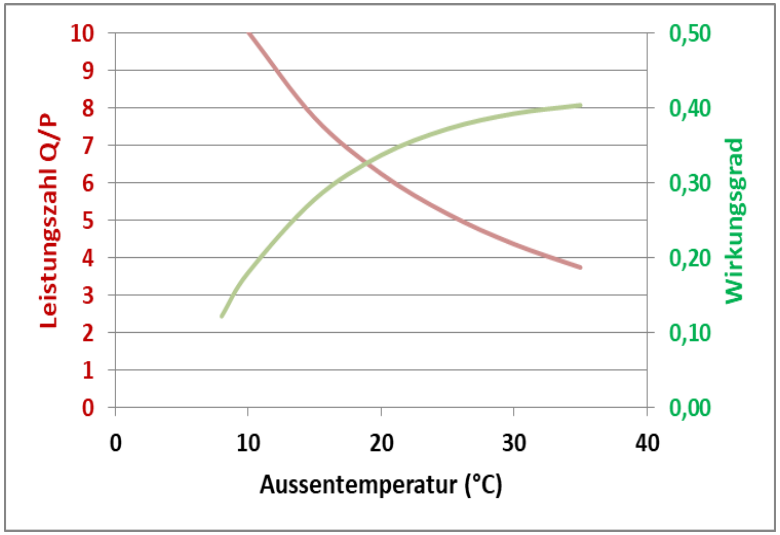
Grassmann Diagramm einer NK (5 °C) Kälteanlage

T_U = 35°C



T_U = 8°C





Wasserstoffverflüssigung

Das Ziel der Exergieanalyse und der Erstellung des Grassmann Diagramms ist das Quantifizieren und Sichtbarmachen von Irreversibiläten. Das ist manchmal gar nicht so einfach, vor allem wenn mehrere Prozesse gleichzeitig ablaufen.

Ein Beispiel, dass in der Folge untersucht werden soll, ist die ortho-para Umwandlung während der Wasserstoffverflüssigung. Diese Umwandlung muss während der Abkühlung des Wasserstoffs geschehen. Und so laufen während der Abkühlung vier Prozesse gleichzeitig ab:

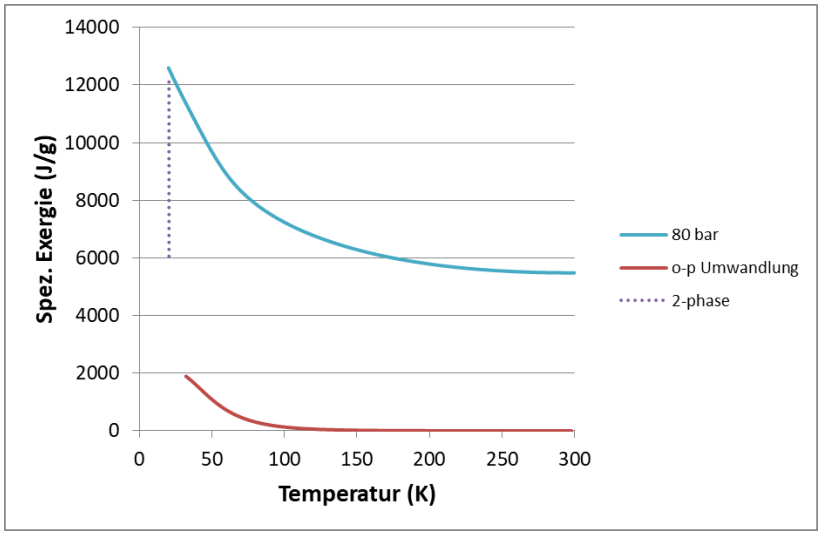
- Die reversible Abkühlung des Wasserstoffs
- Die reversible o-p Umwandlung
- Irreversibilitäten bei der Umwandlung, d.h. Umwandlung bei einer tieferen Temperatur als der Gleichgewichtstemperatur
- Irreversibilitäten bei der Wärmeübertragung sowohl der Abkühlungswärme als auch der Konversionswärme

Dazu kommen dann noch Verluste, die bei höheren Temperaturen anfallen.

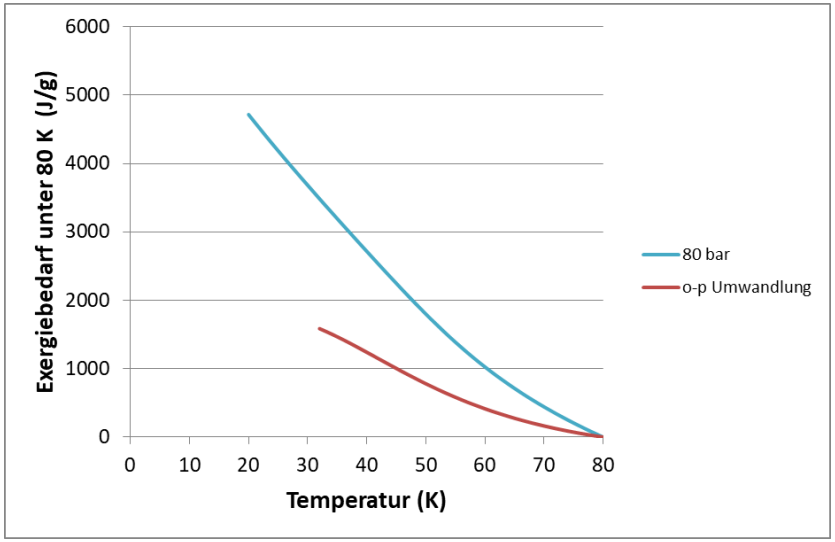
Bei der Analyse geht man so vor, das man zunächst den Exergiebedarf für die reversible Abkühlung und o-p Umwandlung bestimmt.

Anteil der o-p Umwandlung am Exergiebedarf der Verflüssigung

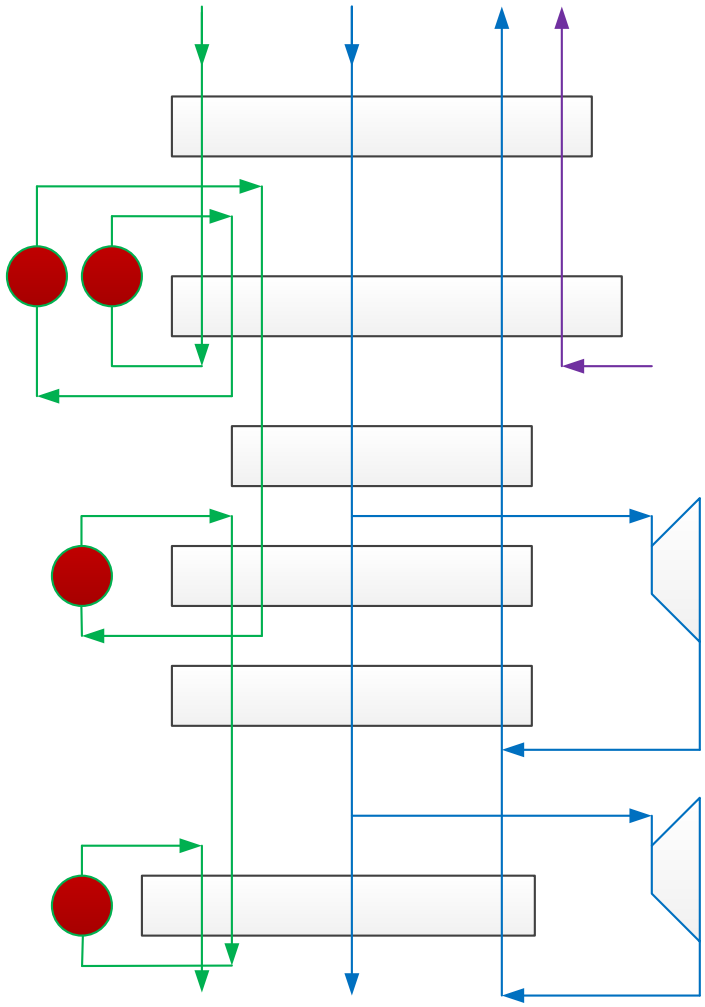
Dieses Bild zeigt den Exergiebedarf für die Verflüssigung des Wasserstoffs bei 80 bar und den Exergiebedarf der o-p Umwandlung von 25 auf 96%.
Hiernach hat man den Eindruck, dass die o-p Umwandlung mit 2000 von 14000 J/g relativ unwichtig ist.



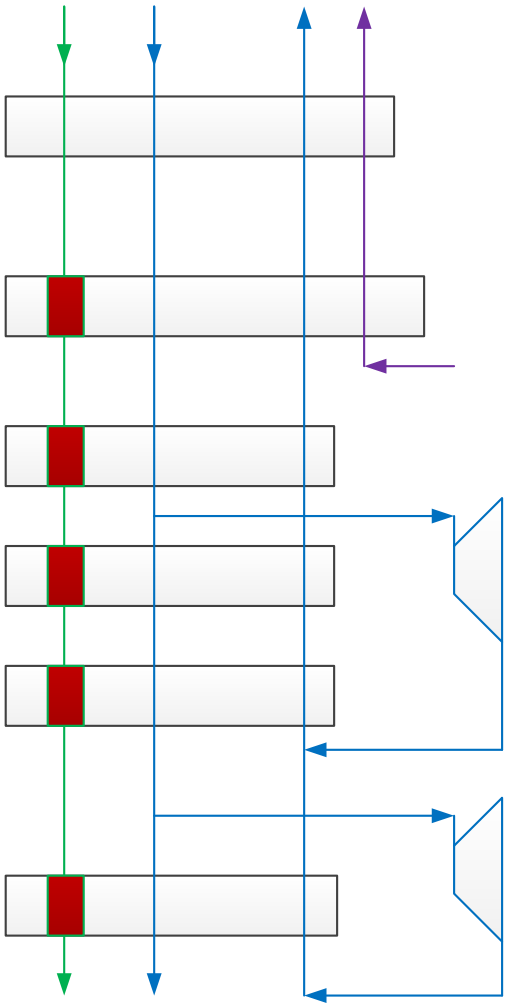
Schaut man jedoch nur den Bereich unter 80 K an, d.h. unter Weglassen der Kompression des Feeds und der Vorkühlung mit flüssigem Stickstoff, dann sieht man, dass in diesem Temperaturbereich die o-p Umwandlung rund ein Drittel des Exergiebedarfs ausmacht.



Adiabate und kontinuierliche Umwandlung



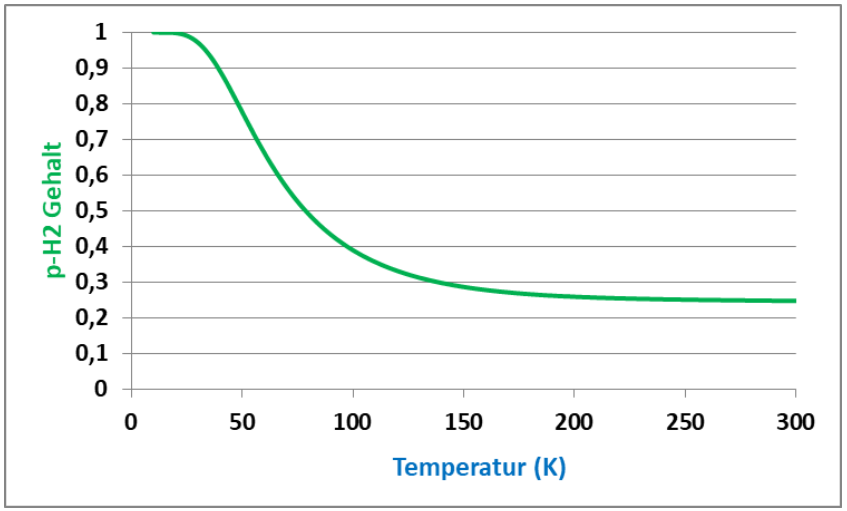
Mehrstufige adiabate o-p Umwandlung



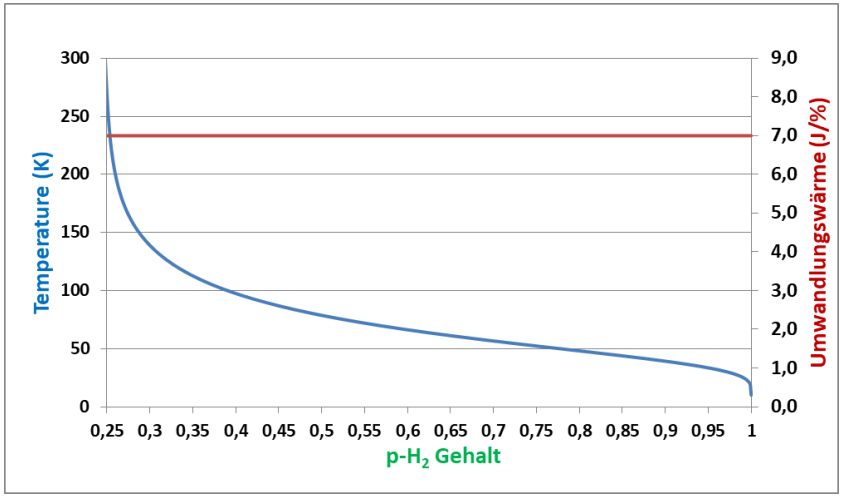
Kontinuierliche Umwandlung
im Wärmeübertrager

o-p Umwandlung während der Verflüssigung

Normalerweise zeigt man den para-Gehalt des Gleichgewichts-Wasserstoffs als Funktion der Temperatur.

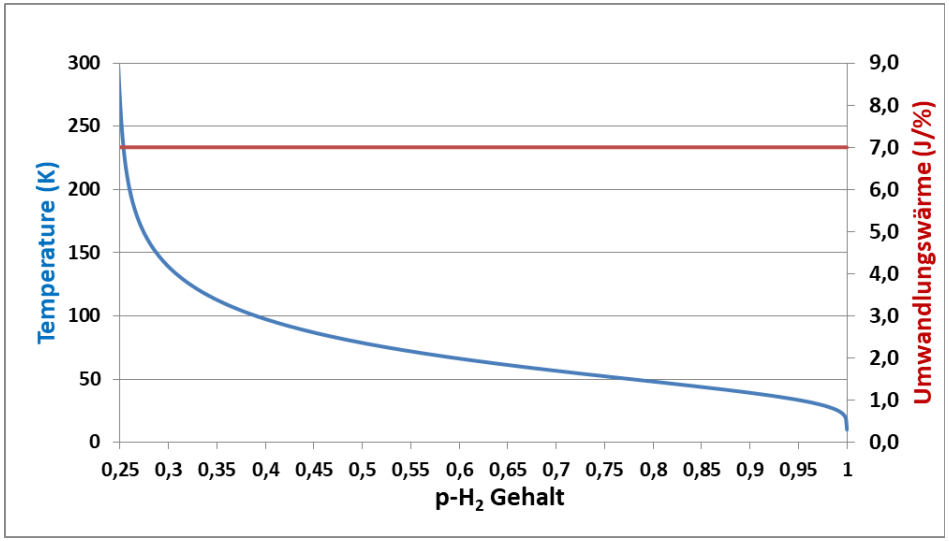


Die gleiche Information enthält die Auftragung der Temperatur über dem Para-Gehalt. Zusätzlich ist hier die Umwandlungswärme pro % gezeigt, die etwa 7 J/g % beträgt.

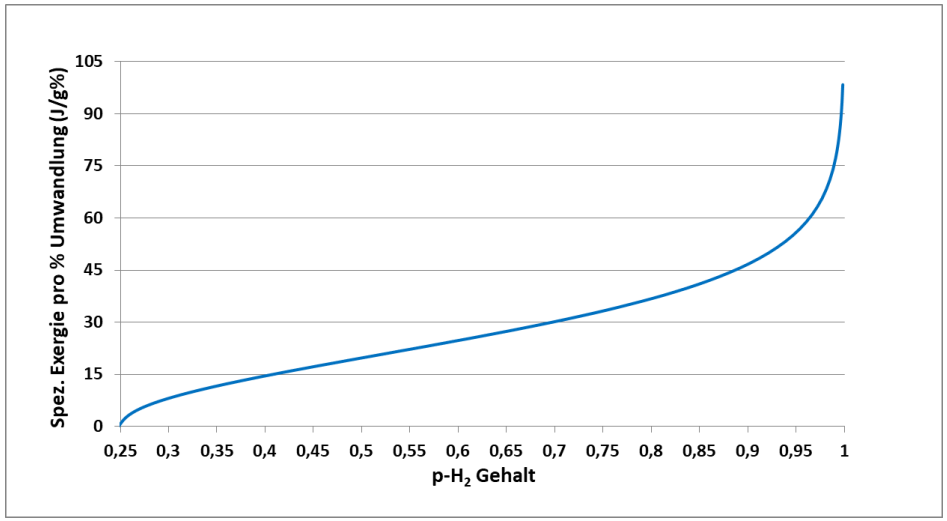


Exergiebedarf für die o-p Umwandlung

Multipliziert man den differenziellen Umwandlungswärme pro Prozent mit dem Carnot Faktor, erhält man den Exergiebedarf pro Prozent Umwandlung.
Man erkennt, dass die Umwandlung immer «teurer» wird, je höher der para-Gehalt bereits ist.

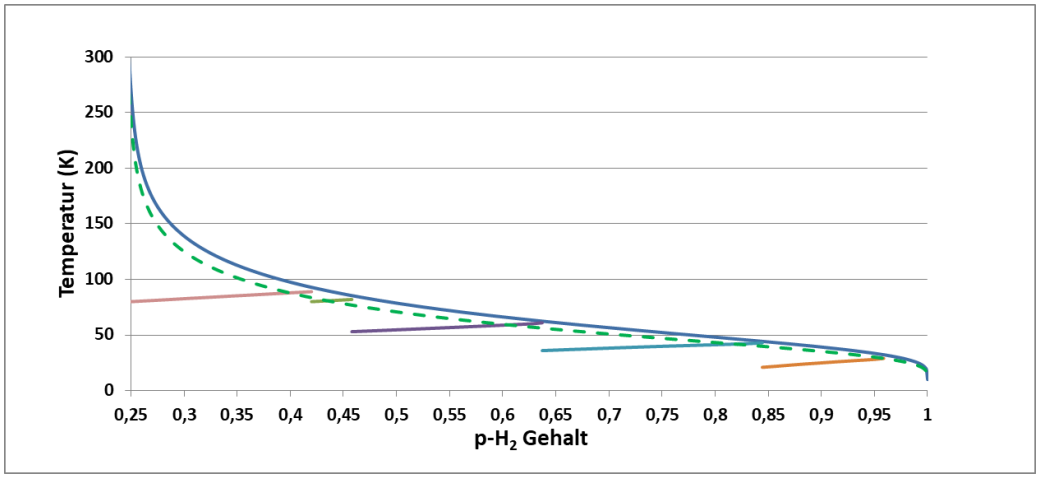


Die Fläche unter der Kurve ergibt den gesamten reversiblen Exergieaufwand, der zur Umwandlung nötig ist.



Exergiebedarf bei der realen o-p Umwandlung

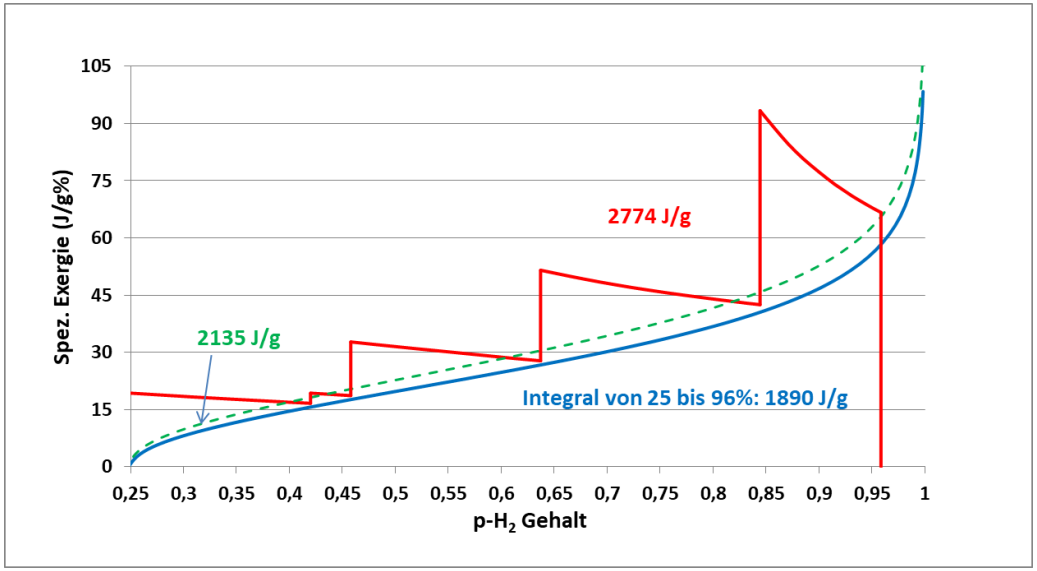
Bei der adiabaten Umwandlung findet die Umwandlung jeweils mit steigender Temperatur statt. Sie endet jeweils, wenn die Gleichgewichtstemperatur fast erreicht ist. Die Abbildung zeigt den Temperaturverlauf in den Konvertern in einer Anlage mit fünf adiabaten Umwandlungen.



Die Multiplikation mit dem Carnot Faktor ergibt den Exergiebedarf.

Die blaue Linie zeigt den Exergiebedarf pro % Umwandlung bei reversibler Prozessführung.

Die gestrichelte grüne Linie zeigt den Exergiebedarf, wenn die Umwandlung jeweils bei 10% niedrigerer Temperatur durchgeführt wird.

Die rote Linie zeigt den Exergiebedarf in einer Anlage mit fünf adiabaten Umwandlungen.

Das Integral unter den drei Kurven zeigt des Gesamtexergiebedarf.