

1 - OTTO HEAT
2 - TU Dresden IET
Name der Forschungsstelle(n)

11103 B / III
AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.02.1997 bis 30.09.1998
Bewilligungszeitraum

Koordinierter Schlußbericht

Forschungsthema :

Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen

Autoren:

Karin Rühling¹, Dietrich Uhlmann²

¹ TU Dresden, Institut für Energietechnik

² OTTO HEAT GmbH & Co. KG

Dresden/Wenden-Gerlingen, November 1998

	Seite
1 Einführung	1
2 Gasbildung und Gaseintrag in Heizungsanlagen	3
2.1 Theorie der Diffusion von Gasen und HENRY'sches Gesetz	3
2.2 Diffusion-Permeation-Selektivität	8
2.3 Einfluß von Kunststoffen und anderen permeablen Bauteilen	14
2.3.1 Grundlagen	14
2.3.2 Abschätzung des praktischen Diffusionspotentials	16
2.4 Einfluß des Füll- und Nachspeisewassers	19
2.5 Einfluß der verwendeten Werkstoffe, Gasbildung durch Korrosion	22
2.5.1 Grundlagen	22
2.5.2 Edelstähle-Kunststoffe-Kupfer	23
2.5.3 Eisenhaltige Werkstoffe	24
2.6 Gasbildende Inhaltsstoffe	27
3 Technikumsversuche, Meßmethode, Demonstrationsanlage	28
3.1 Technikumsversuche	28
3.2 Meßmethode	31
3.3 Demonstrationsanlage	34
4 Feldmessungen in Fernwärmenetzen	37
5 Pilotanlage Vakuumentgasung	41
5.1 Funktionsprinzip der Pilotanlage	42
5.2 Test der Pilotanlage an der Fernwärmeversuchsanlage	44
5.3.1 Versuch 2 - Begasung mit Preßluft	45
5.3.2 Versuch 2 - Begasung mit Stickstoff	48
5.4 Vergleich der Versuche	49
5.5 Praxistest in der WKS 1 im 4. WK	50
5.5.1 Messungen vor Einbau der Pilotanlage	50
5.5.2 Betrieb der Pilotanlage	53
5.5.3 Verhalten der Anlage nach Außerbetriebsetzung der Pilotanlage	55
5.6 Wertung des Einsatzes der Pilotanlage	57
6 Ausgewählte Problemanlagen	59
6.1 Netz mit hohen Wasserstoffgehalten	59
6.1.1 Ausgangspunkt und Messungen	59
6.1.2 Wertung des Einsatzes der Entgasungsanlage	62

	Seite
6.2 Netz mit kombiniertem Heiz-Kühl-Betrieb	63
6.2.1 Grund der Messungen	63
6.2.2 Meßergebnisse, Beobachtungen	63
6.2.3 Auswertung	64
6.3 Netz mit hohen Methangehalten bei gleichzeitiger Dosierung	67
6.3.1 Grund der Messungen	67
6.3.2 Heiznetz	68
6.3.3 Kältenetz	72
6.3.4 Auswertung und Schlußfolgerungen	76
6.4 Kleines Primärnetz ohne Entgasung	76
7 Zusammenfassung und weitere Forschungsziele	78
8 Literaturverzeichnis	83
9 Anlagenverzeichnis	86
Anlagen	

1 Einführung

Kleine und mittlere Fernwärmenetze sind nicht immer mit zentralen thermischen Entgasungsanlagen ausgerüstet. In der Praxis kommt es in solchen Netzen unter bestimmten Betriebsführungsbedingungen häufig zur Bildung freier Gasblasen.

Folgen sind z.B. die Unterbrechung der Zirkulation für einzelne Abnehmer oder der Ausfall von Pumpen. Hohe Anteile an freien Gasen sind meist mit Geräuschbelästigungen verbunden. Die Nutzungsqualität für die jeweiligen Bewohner wird teilweise erheblich eingeschränkt.

Als störende Gase kommen nicht nur die Hauptbestandteile der Luft, wie Sauerstoff O_2 , Stickstoff N_2 und Kohlendioxid CO_2 in Frage. Aus chemischen Reaktionen im Netzwasser können auch Methan CH_4 , Wasserstoff H_2 und Schwefelwasserstoff H_2S entstehen (Bild 1).

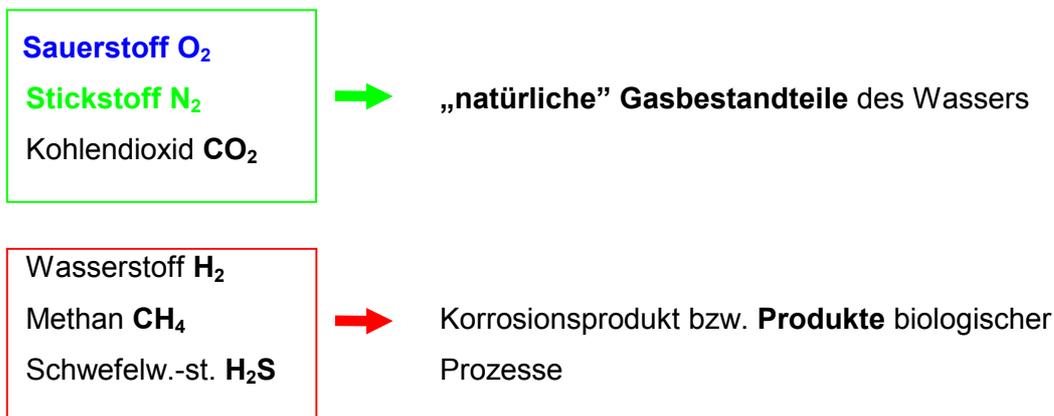


Bild 1 Mögliche Gaskomponenten des Fernwärmewassers

Es hat sich gezeigt, daß kaum Untersuchungen zum Gehalt an diesen Gasen in der Praxis existieren. Lediglich der Sauerstoffgehalt wird kontrolliert, da er maßgeblich die Korrosion bestimmt.

Insbesondere der Einfluß des Stickstoffs wird unterschätzt. Er ist als Inertgas nur schwer nachweisbar.

Ziel der Untersuchungen der TU Dresden in den letzten 2 Jahren war es deshalb, die Mechanismen des Gaseintrags in das Inhaltswasser von Fernwärmesystemen zu beurteilen und die Wirkungen im System zu quantifizieren.

Dazu wurden theoretische Untersuchungen angestellt. Die Überprüfung der Ergebnisse erfolgte in der ersten Phase am Fernwärme-Versuchsstand der TU Dresden. Dort können praxisnahe Verhältnisse simuliert werden.

Zur praktischen Kontrolle wurden in mehr als 50 ausgewählten Fernwärmenetzen Deutschlands Feldmessungen durchgeführt. Die untersuchten Netze unterschieden sich bezüglich Größe, thermischen und hydraulischen Parametern sowie Art der Druckhaltung.

Bei älteren Netzen sind häufig kleine, mit Heizungswasser benetzte Materialübergangsstellen (Fittinge, Ventilspindel,...) äußeres Anzeichen eines beginnenden Verschleißes. Im allgemeinen ist dann an dieser Stelle ständiger Kontakt zwischen Heizungsinhaltswasser und umgebender Gasatmosphäre; der direkte Zutritt von Luft bzw. Luftbestandteilen über Diffusionsmechanismen ist eigentlich ständig gegeben. Unterdruckbildung führt zusätzlich zu den oben beschriebenen Gaseinbrüchen in das Heiznetz. Die Problematik der Diffusion von Gasen über permeable Bauteile ist im Zusammenhang mit der Einführung der Fußbodenheizung und dem so schlagartig steigenden Anteil an Kunststoffrohren ins Blickfeld des Interesses gerückt.

Von den im System befindlichen Gasen werden je nach Werkstoffkombination bestimmte Anteile durch korrosive Vorgänge in den Korrosionsprodukten gebunden. Die verbleibenden freien Gasanteile müssen mittels geeigneter Anlagenkomponenten abgeführt werden.

Ziel der Untersuchungen ist es, auf der Basis einer sorgfältigen Systemanalyse zunächst die Mechanismen des Eintrags von Gasen in Heiznetze kleiner bis mittlerer Leistungsgröße darzustellen, Verfahren und Anlagen zur Bindung bzw. zum Austrag freier Gasanteile in Heizungsanlagen zu analysieren sowie insbesondere Verfahren zur Druckentgasung zu vergleichen.

2 Gasbildung und Gaseintrag in Heizungsanlagen

2.1 Theorie der Diffusion von Gasen und HENRY'sches Gesetz

Triebkraft aller Diffusionsvorgänge ist das Vorliegen einer Differenz des **chemischen Potentials** μ_i für mindestens eine Gaskomponente i . Das chemische Potential ist folgendermaßen definiert

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad , \quad (2.1)$$

wobei für die Gasmischungen im Gasraum $a_i = \frac{p_i^*}{p^0} = \frac{p_i \cdot \gamma_i}{p^0}$ und

für hochverdünnte Lösungen (Wasser) $a_i = \bar{x}_i \cdot \gamma_i$ gilt.

- $\mu_i^0(T)$ - Standardpotential des Gases bei Standardzustand und der Temperatur T (im Standardzustand $a_i = 1$)
- R - ideale Gaskonstante
- T - absolute Temperatur des Gases/ der Flüssigkeit
- p - Gesamtdruck der Gasmischung oder Lösung
- p^0 - Druck im Standardzustand
- p_i^* - Fugazität des Gases i
- p_i - Partialdruck des Gases i im Gasraum
- γ_i - Fugazitätskoeffizient des Gases i bzw. Aktivitätskoeffizient in der Lösung
- a_i - Aktivität
- \bar{x}_i - Molanteil des Gases i je kg reinem Lösungsmittel (hier Wasser)

Der Fugazitätskoeffizient γ_i eines Gases i stellt eigentlich einen korrigierten Gesamtdruck dar und kann mit Hilfe der Gleichung

$$\log \gamma_i = \frac{1}{2,3 \cdot R \cdot T} \left(B \cdot p + \frac{1}{2} \cdot C \cdot p^2 \right) \quad (2.2)$$

bestimmt werden. Die sogenannten Virialkoeffizienten B und C sind dabei für jedes Gas i anhand der zum Beispiel in /1,2/ angegebenen Wertepaare in Abhängigkeit von p und T bestimmbar.

Wendet man diese Ansätze nun auf das Gleichgewicht zwischen Gasraum G und Wasser W an, so ergibt sich, daß im Gleichgewichtszustand gelten muß:

$$\mu_G - \mu_W = 0 \quad (2.3)$$

Nimmt man an, daß Gasraum und Wasser - wie in Bild 2 dargestellt - die gleiche Temperatur T besitzen und dem gleichen Gesamtdruck p ausgesetzt sind, so ergibt sich nachfolgende Gleichung.

$$\mu_G^0 - \mu_W^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{p_i^*}{p^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i} = -R \cdot T \cdot \ln h_i \quad (2.4)$$

Der so gefundene HENRY'sche Löslichkeitskoeffizient h für das Gas i stellt den im Wasser beim Gesamtdruck p und der Temperatur T gelösten Mol- oder Volumenanteil des Gases i dar. Anstelle des HENRY-Koeffizienten wird häufig der einfacher handhabbare technische Löslichkeitskoeffizient λ_L verwendet.

Der technische Löslichkeitskoeffizient eines Gases i ist definiert als Verhältnis des im Lösungsmittel L gelösten Gasvolumens $V_{i,L,N}$ in Normkubikmetern, bezogen auf die Masse des Lösungsmittels (Wasser) m_L und den Partialdruck des Gases i im Gasraum p_i .

$$\lambda_{L,i} = \frac{V_{i,L,N}}{m_L \cdot p_i} \quad (2.5)$$

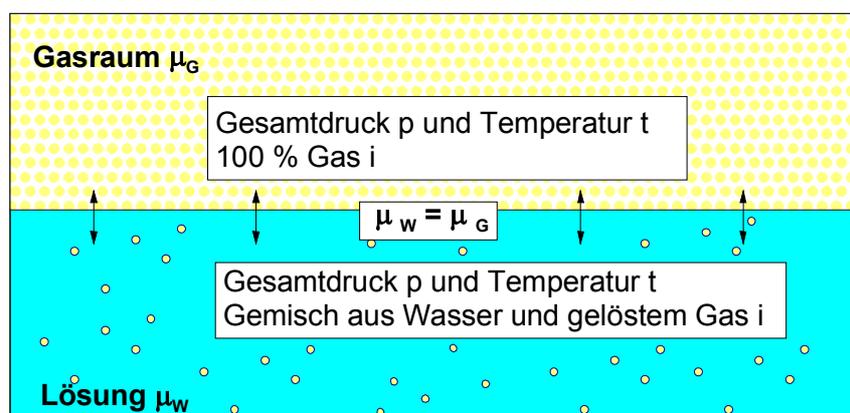


Bild 2 Gleichgewicht zwischen Lösung und reiner gasförmiger Phase

Über die Beziehung

$$\bar{m}_i = \frac{m_{i,L}}{m_L} = \lambda_{L,i} \cdot p_i \cdot \rho_{i,N} \quad (2.6)$$

$\rho_{i,N}$ - Dichte des Gases i im Normzustand

kann dann sofort auf die im stationären Zustand pro Masseinheit Wasser gelöste Gasmasse \bar{m}_i geschlossen werden.

Auf der Basis der in /2/ tabellierten technischen Löslichkeitskoeffizienten wurden die an der Bildung freier Gasblasen in Fernwärmenetzen beteiligten Gase Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid näher betrachtet. Bild 3 zeigt die Abhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten von der Temperatur.

Diese technischen Löslichkeitskoeffizienten sind unter der Voraussetzung gültig, daß der Teildruck des jeweiligen Gases im Gasraum 1 bar beträgt. Mit Hilfe der Gleichung 2.6 kann die maximale Löslichkeit \bar{m}_i von diesen Gasen für jede Temperatur und jeden Partialdruck bestimmt werden.

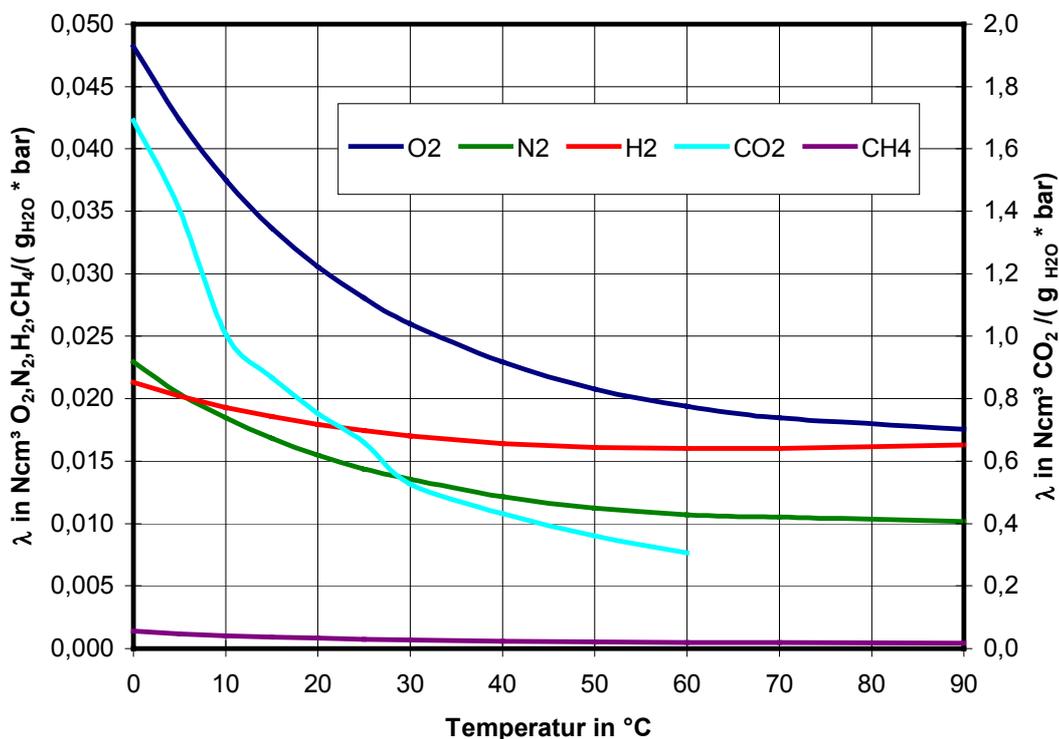


Bild 3 Technische Löslichkeitskoeffizienten ausgewählter Gase nach /2/

Der Partialdruck einer Gaskomponente p_i ist definiert als Produkt von Volumen- oder Molanteil der Gaskomponente x_i und Gesamtdruck p im Gasraum.

$$p_i = x_i \cdot p \quad (2.7)$$

Häufig wird auch vom Partialdruck in der Lösung gesprochen. Das ist eigentlich nicht korrekt, da in der Lösung streng genommen nur die Molzahl der gelösten Teilchen definiert ist. Der Einfachheit halber soll aber bei praxisnahen Erläuterungen und der Auswertung der Versuche der Begriff Partial- oder Lösungsdruck in der Flüssigkeit als zulässig betrachtet werden.

Bei der Berechnung des Partialdruckes des Gases ist darauf zu achten, ob die Volumenanteile x_i des Gases die Zusammensetzung trocken oder feucht (also unter Berücksichtigung des Wasserdampfanteils) angeben. Bei Angabe in Vol.-% trocken muß der Wasserdampfpartialdruck p_s gemäß Gleichung 2.7 a berücksichtigt werden.

$$p_i = x_{i,tr} \cdot (p - p_s) \quad (2.7 a)$$

Die Anlagen 1 bis 5 enthalten die graphischen Darstellungen der im Wasser maximal gelösten Gasmengen für die Gase Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid im Lösungsgleichgewichtszustand von Gas- und Wasserraum bei einem Absolutdruck von 1 bar (absolut), wobei der Gasraum nur mit dem Gas i gefüllt ist und lediglich der Wasserdampfpartialdruck berücksichtigt wurde.

Dem Techniker erscheinen die Darstellungen im Anhang 1 bis 5 nicht immer praktikabel, da kaum Gleichgewichte zwischen Lösung und reiner Gasphase auftreten. Vielmehr muß bei Gleichgewicht zwischen Gasgemischen und Lösung zunächst der Gesamtdruck p mit den Volumenanteilen der Gase im Gasraum x_i nach Gleichung 2.7 bzw. 2.7a multipliziert werden. Mit dem sich ergebenden Partialdruck ist dann aus den Darstellungen im Anhang 1 bis 5 die maximale Löslichkeit der Gaskomponente \bar{m}_i bei der Temperatur t und dem Druck p_i abzulesen.

Bekannter sind Darstellungen bei denen das Wasser im Gleichgewicht mit einem luftgefüllten Gasraum, also einem Gasgemisch steht und dementsprechend die x_i für alle Gaskomponenten i schon berücksichtigt sind.

Setzt man für die Zusammensetzung der trockenen Luft die in Tabelle 1 angeführten Werte ein und berücksichtigt den Wasserdampfpartialdruck über den Siededruck in Abhängigkeit von der Temperatur nach [3], so können maximale Löslichkeiten von Gasen bei Lösungsgleichgewichtszustand mit Luftatmosphäre verschiedener Absolutdrücke abgeleitet werden.

Tabelle 1 Zusammensetzung der trockenen Luft am Erdboden nach /2/

Gas	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	He	Kr	Xe	H ₂
Vol.-%	78,09	20,95	0,93	0,03	0,0018	0,0005	0,001	8 E-06	5 E-0,5
Masse-%	75,52	23,15	1,28	0,05	0,0013	7 E-05	0,003	4 E-05	4 E-06

Die Bilder 4 und 5 zeigen diese maximalen Löslichkeiten für O₂ bzw. N₂ im Druckbereich von 0 bis 10 bar_{abs} mit Parameterlinien für die Temperatur. (s.a. Anlagen 6,7)

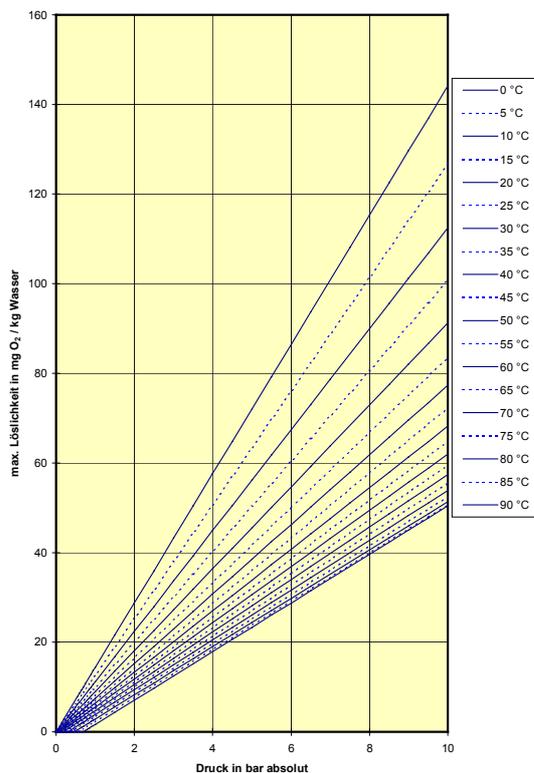


Bild 4 max. Löslichkeit von O₂ aus Luftatmosphäre

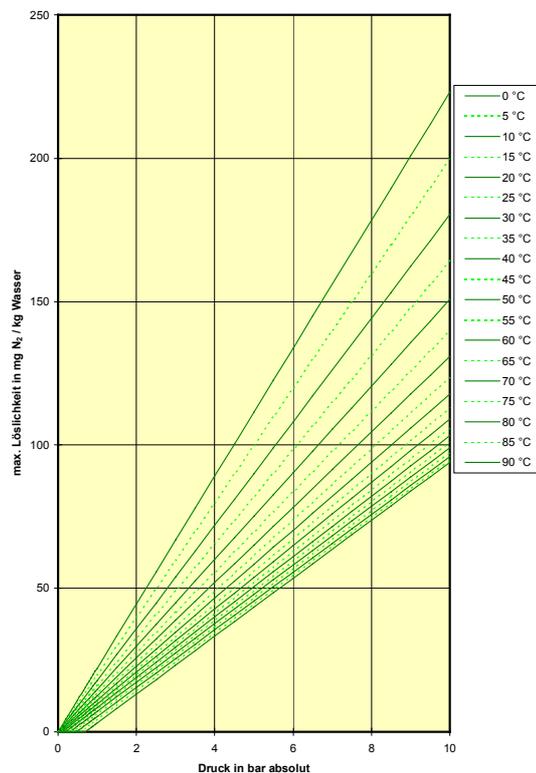


Bild 5 max. Löslichkeit von N₂ aus Luftatmosphäre

In der Fernwärmetechnik waren bis vor kurzem nur Gesamtdarstellungen von Luft üblich.

Vergleicht man die für praktische Untersuchungen in der Heizungstechnik wichtigsten Gase Sauerstoff und Stickstoff, so wird deutlich, daß der Löslichkeitskoeffizient von Sauerstoff wesentlich größer ist als der von Stickstoff.

Zum Beispiel sind bei Umgebungsbedingungen von 1,01325 bar und 20 °C bei Ansatz der Volumenanteile gemäß Tabelle 1 folgende Gasmengen \bar{m}_i gelöst:

$$\bar{m}_{iO_2} = 9,1 \text{ mg/kg}$$

$$\bar{m}_{iN_2} = 14,9 \text{ mg/kg}$$

Vergleicht man nun die Masseanteile Sauerstoff und Stickstoff in der Luft bzw. im Wasser,

$$\xi_{O_2, \text{Wasser}} = 0,378 \quad \xi_{O_2, \text{Luft}} = 0,232$$

$$\xi_{N_2, \text{Wasser}} = 0,622 \quad \xi_{N_2, \text{Luft}} = 0,755$$

so ergibt sich, daß aus Tabellen oder Diagrammen, die die sogenannte „Luftlöslichkeit“ darstellen, nicht ohne weiteres auf die gelösten Mengen an Stickstoff oder Sauerstoff geschlossen werden kann. Dem Nutzer sind meist nur die Masse- bzw. Volumenanteile von N_2 oder O_2 in der Luft geläufig. Es besteht somit die Gefahr, daß bei Gleichgewichtszustand die Menge an gelöstem Sauerstoff unterschätzt und die an Stickstoff überschätzt wird.

2.2 Diffusion-Permeation-Selektivität

Für die Untersuchungen zur Gasdiffusion in Heizwassernetzen ist zu differenzieren nach Bereichen, in denen Gase direkt mit dem Netzinhaltswasser in Kontakt stehen (Entgasungsbehälter, Leckstellen, ...) und solchen, in denen es durch mehr oder weniger gasdurchlässige Werkstoffe von Gasen getrennt ist (z. B. Dichtungselemente, Membranen in Ausdehnungsgefäßen). Hinzu kommen in Membranbehältern Bereiche, in denen Gasräume unterschiedlicher Gaszusammensetzung über feste, aber permeable Werkstoffe miteinander im Gasaustausch stehen (Gasraum von Entgasungsbehältern mit Membranen).

Grundsätzlich besitzen feste Werkstoffe eine Permeabilität (Gasdurchlässigkeit), die auf dem verbleibenden Lückenvolumen zwischen den Molekularstrukturen beruht und eine Diffusion von freien Gasen ermöglicht. Während diese Vorgänge bei metallischen Werkstoffen infolge des geringen Lückenvolumens im hier untersuchten Temperatur- und Druckbereich eigentlich keinerlei Bedeutung besitzen, sind sie bei Kunststoffen zu beachten. Die nachfolgenden Betrachtungen sollen sich der Übersichtlichkeit halber auf die Gase Stickstoff und Sauerstoff beschränken.

Zur Verdeutlichung der Zusammenhänge zwischen

Permeabilität	Gasdurchlässigkeit des Kunststoffs
Selektivität	Fähigkeit des Kunststoffs zwischen den Gaskomponenten zu unterscheiden
Diffusion	Gasaustausch entsprechend der Differenz des chemischen Potentials der einzelnen Gaskomponenten

seien die Vorgänge anhand des Bildes 6 erläutert.

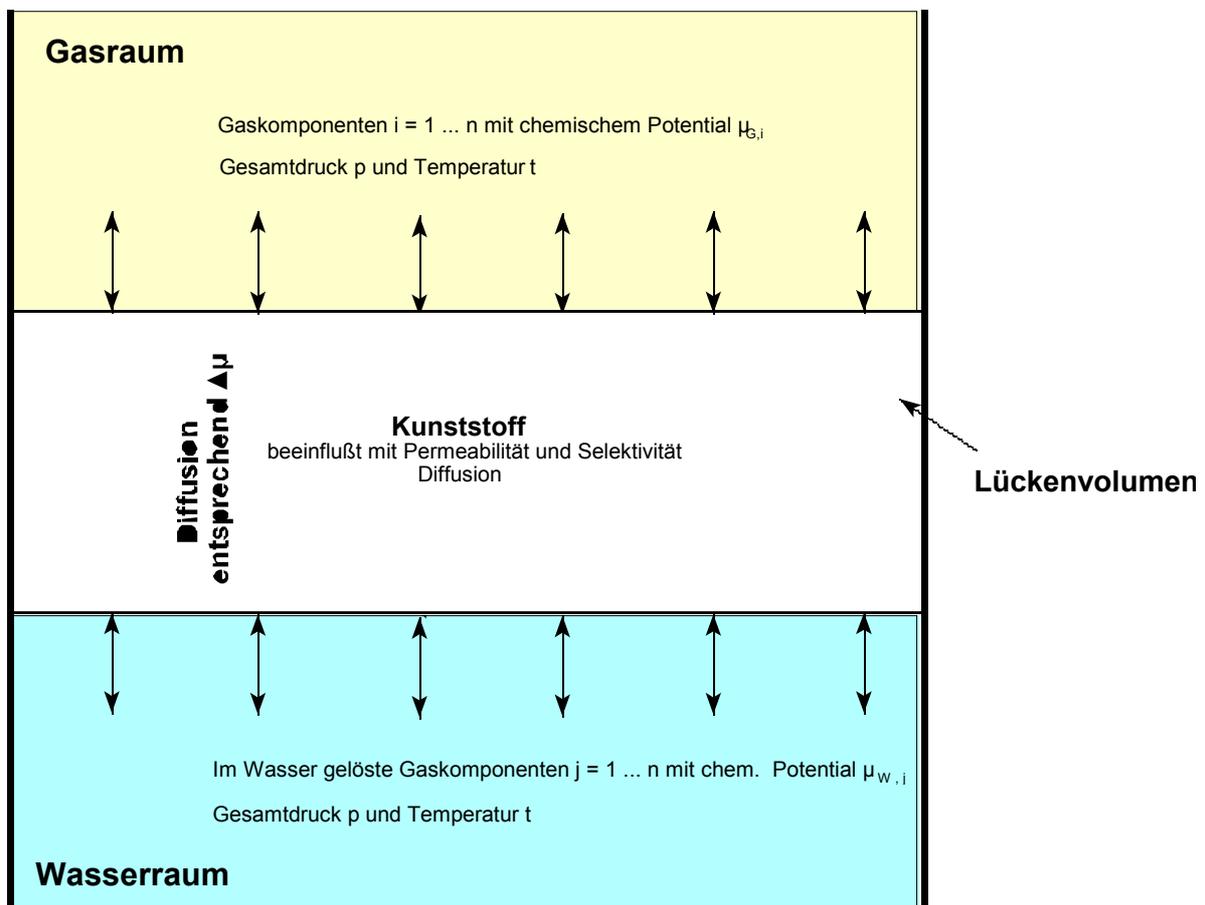


Bild 6 Diffusion - Permeation durch Kunststoffe

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, wird die **Diffusion** eines Gases i in eine Flüssigkeit maßgeblich von der Differenz zwischen Partialdruck des Gases im Gasraum und Molanteil des bereits in der Flüssigkeit gelösten Gases i bestimmt.

Dabei ist unerheblich, ob Gas und/oder Lösung durch ein permeables Bauteil getrennt sind oder nicht. Bei der Diffusion vom Gasraum in die Lösung ist die wirksame Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu = \mu_{G,i} - \mu_{W,i}$ entscheidend. Als Grenze fungiert in diesem Fall die maximale Gaslöslichkeit beim Druck p und der Temperatur t der Lösung.

Die Zeitdauer bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes wird bei Vorhandensein eines gasdurchlässigen Bauteils zusätzlich durch den **Permeationskoeffizienten** bestimmt. Die Ursache der molekularen Diffusion von Gasen durch Kunststoffe - und von diesen ist ja hier im engeren Sinne nur die Rede - ist die Wärmebewegung der Moleküle, die es den fremden Gasmolekülen gestattet, sich entsprechend der Potentialdifferenz durch die Zwischenräume (Lücken) zu bewegen.

Der Permeationskoeffizient und damit die Diffusionsgeschwindigkeit ist nicht nur eine stoffspezifische Kenngröße bezüglich des Kunststoffes in Abhängigkeit von der Größe der Lücken, sondern ebenso von der Größe der diffundierenden Gasmoleküle abhängig. Dementsprechend können sich größere Moleküle langsamer durch das Lückenvolumen bewegen; sehr große Moleküle unter Umständen gar nicht. Es wird klar, daß die Größe der Lücken selbst die **Selektivität** bezüglich der einzelnen Gasanteile bestimmt.

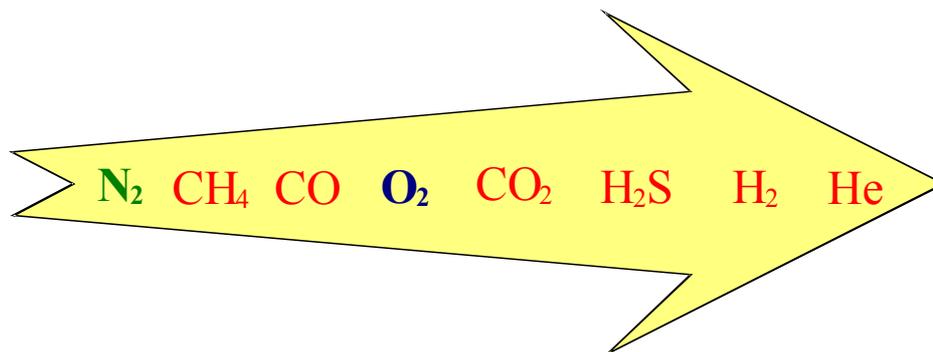


Bild 7 Transportgeschwindigkeit von Gasen in Polymeren /4/

Zu beachten ist, daß sich die Lückenvolumina in Abhängigkeit von der Temperatur ändern, Selektivität und Permeabilität also temperaturabhängige Größen sind.

Grundsätzlich kann die in Bild 7 dargestellte Rangfolge der Diffusion bestimmter Gasmoleküle als nahezu stoffunabhängig betrachtet werden. /4, 5/

Der Permeationskoeffizient P_m beschreibt, welches Volumen eines Gases V_i durch einen festen Stoff, z.B. Kunststoff ¹ bei durch die Kennzahl K_F beschriebenen Geometrie und in Abhängigkeit von der Partialdruckdifferenz Δp_i pro Zeiteinheit τ bei einer fixierten Temperatur diffundieren kann.

$$P_m = \frac{V_i}{\tau \cdot \Delta p_i} \cdot \frac{1}{K_F} \quad (2.8)$$

Der Ansatz beinhaltet die Vereinfachung, daß bei Betrachtung von Permeationsvorgängen in Gas-Wasser-Systemen der scheinbare Partialdruck des Gases im Wasser gegen Null geht, d.h. die Partialdruckdifferenz Δp_i dem Partialdruck p_i im Gasraum entspricht.

In der Literatur finden sich tabellierte Permeationskoeffizienten /6 bis 10/. Bei der Anwendung der Koeffizienten auf die Bestimmung diffundierter bzw. permeierter Gasvolumina ist unbedingt auf die Bedingungen zu achten, unter denen der Permeationskoeffizient bestimmt wurde. In /9/ und /10/ wird offensichtlich von Permeationskoeffizienten für Gas-Gas-Systeme gesprochen, während in /7/ und /8/ von Gas-Wasser-Systemen die Rede ist.

Das für Gas-Gas-Systeme ermittelte Daten nicht einfach auf Gas-Wasser-Systeme übertragbar sind, liegt u.a. im unterschiedlichen Lösungsverhalten der einzelnen Gaskomponenten im Wasser begründet.²

Die Permeationskoeffizienten für ausgewählte Kunststoffe in Rohrleitungen von Gas-Wasser-Systemen bzgl. O_2 aus /6/ enthält die Tabelle in Anlage 8.

Unterschiedlich wird in den einzelnen Quellen der Faktor K_F angesetzt. Die nach der DIN 53 536 /26/ ermittelten Permeationskoeffizienten sind streng genommen nur auf Gas-Gas-Systeme anwendbar, da vereinfachend auf den Ansatz für zwei durch eine ebene, planparallele Membran getrennte Gasräume zurückgegriffen wird. Der Permeationskoeffizient wird in der Einheit $[P_m] = m^2/(Pa \cdot s)$ angegeben und K_F ergibt sich nach folgender Gleichung.

¹ Im folgenden seien nur die für Kunststoffe im Temperaturbereich von 0 bis 70 °C relevanten Aussagen und Ansätze diskutiert.

² siehe hierzu auch Abschnitt 2.1

$$K_F = \frac{A}{b} = \frac{\text{Oberfläche Kunststoff}}{\text{Dicke Kunststoff}}$$

Offensichtlich sind auch die in /10/ dargestellten Permeationskoeffizienten bzgl. K_F so zu interpretieren. Der Versuch der Nachrechnung der Ergebnisse von /11/ mit den in /10/ gemachten Ansätzen führte nicht zu sinnvollen Ergebnissen. Wahrscheinlich erfolgte die Berücksichtigung des Oberflächen/Volumenverhältnisses ungenügend. Die in /10/ angesetzte Druckdifferenz negiert die Wirkung der Differenz des chemischen Potentials oder vereinfacht gesagt der Partialdruckdifferenz. Die grundsätzliche Aussage, daß über EPDM bei sonst gleichen äußeren Bedingungen eine größere Gasmenge diffundiert als durch Butylmembranen ist jedoch richtig. Nachdem jahrelang nur die Firma PNEUMATEX ihre Druckhaltegefäße mit Butylmembranen ausrüstete, gehen inzwischen alle namhaften deutschen Hersteller zum Einsatz von Butylmembranen über.

Die Permeationskoeffizienten aus /6/ bilden K_F über die mittlere logarithmische Fläche nach

$$K_F = \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\ln(b/a)}$$

und sind in der Einheit $[P_m] = \mu\text{g} \cdot \text{cm}^2 / (\text{l} \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$ angegeben. Kruse schlägt in /8/ die wahrscheinlich sinnvollste Definition von K_F für technische Anwendungen in Rohrnetzen vor. K_F wird als Verhältnis von äußerer Rohroberfläche zu vom Rohr eingeschlossenen Wasservolumen definiert.

$$K_F = \frac{d}{(0,5 \cdot d - s)^2} \cdot \frac{1}{s}$$

d - Außendurchmesser Rohr

s - Wandstärke Rohr

Der Permeationskoeffizient würde folglich sowohl die Diffusionsvorgänge Gas/Wasser entsprechend der Differenz des chemischen Potentials als auch die Permeation durch die Rohrfläche beinhalten. Leider sind keine so ermittelten Permeationskoeffizienten mit der Einheit $[P_m] = \mu\text{g} \cdot \text{mm}^2 / (\text{l} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ tabelliert, obwohl eine Apparatur zur Ermittlung beschrieben wird. Der ebenfalls von Kruse verfaßte Artikel /5/ führt zwar Permeationskoeffizienten für VPE (vernetztes, hochmolekulares Polyethylen) bezüglich Sauerstoff an, die Quellenangabe fehlt jedoch. Nachrechnungen der Angaben in /5/ mit o.g. Ansatz für K_F ergaben gute Übereinstimmung.

Generell ist die **Anwendung** der oben beschriebenen **Permeationskoeffizienten** auf die in Heizungssysteme eindiffundierenden Gasmengen nur eingeschränkt möglich. Inwiefern für Gas-Gas-Systeme ermittelte Permeationskoeffizienten auch auf Gas-Wasser-Systeme anwendbar sind und vor allem in welchen Zeiträumen sich die Diffusions-, Permeations- und Lösungsvorgänge tatsächlich vollziehen, kann kaum vorausberechnet werden.

Verfolgt man z.B. die Versuche im Rahmen der Prüfung von Membran-Druckausdehnungsgefäßen in /11/, so wird klar, daß neben dem chemischen Potential und der Permeabilität ohne weiteres auch die Komponenten **Gas- bzw. Wassergeschwindigkeit** sowie das **Verhältnis permeable Oberfläche zu Lösungsmittel** eine Rolle spielen können.

In der in /11/ beschriebenen Versuchsanordnung vollzieht sich die Diffusion von O₂ unter Atmosphärenbedingungen über eine Membran in den mit N₂ gefüllten Gasraum eines Behälters und dessen anschließende Diffusion in das Netzwasser so langsam, daß nach 300 h kein Anstieg der O₂-Konzentration im Netzwasser nachweisbar war, obwohl mit den Ansätzen von Kruse in /8/ wenigstens ein Anstieg auf ca. 0,2 mg/l hätte verzeichnet werden müssen. In /8/ wird zur Bestimmung von P_m das Ruhen des Mediums vorausgesetzt.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Theoriewerte könnte sein, daß experimentell ermittelte Permeationskoeffizienten nur bedingt auf andere Verhältnisse von permeabler Oberfläche zu Volumen des Lösungsmittels Wasser übertragbar sind. Bei Behältern stellt sich vielleicht ähnlich dem Effekt der Temperaturschichtung in Warmwasserspeichern eine O₂-Konzentrationsschichtung ein.

Der gleiche Versuch unter an der Außenseite der Membran ständig durchströmender Druckluft von 3,2 bar zeigte in /11/ einen sofortigen Anstieg der O₂-Konzentration im Netzwasser /11/. Leider erfolgte bei den Versuchen keine Bestimmung der Gaszusammensetzung im Gasraum des Behälters. Es bleibt zu vermuten, daß die im „Druckluftversuch“ aufgeprägte Geschwindigkeit eine schnellere Permeation des Sauerstoffs durch die Membran bewirkt. Interessant ist, daß auch im Druckluftversuch der Grenzwert der O₂-Löslichkeit von 29 mg/l (20 °C) nach 150 h noch nicht erreicht ist. Der Ansatz von P_m entsprechend /8/ liefert viel zu niedrige Werte. Bei Nachrechnung mit den in /10/ angeschriebenen Beziehungen für EPDM-Membranen wird der im Versuch ermittelte Wert der O₂-Sättigung auch weit unterschritten. Wird jedoch der wirkliche Preßluftdruck an der Außenseite der Membran angesetzt, so liegen die Werte beim 3 bis 4fachen des tatsächlich gemessenen; Sättigung bezüglich O₂ hätte fast erreicht werden müssen.

In /7/ werden von Orbisphere die Möglichkeiten zur Leckortung in O₂-Meßstrecken beschrieben. Es wird gezeigt, daß bei vorhandenen Leckagen - also der Möglichkeit der Sauerstoff

diffusion - kleine Strömungsgeschwindigkeiten große O_2 -Konzentrationen ausweisen, während bei großen Geschwindigkeiten kleine O_2 -Konzentrationen gemessen werden. Da die Größe der Leckage konstant bleibt läßt sich schlußfolgern, daß hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Rohr das Eindringen von Gasen behindern. Erklärbar wäre das, wenn man sich sinnbildlich vorstellt, daß der diffundierende Gasstrom von der Wassergeschwindigkeit quasi „abgeschnitten“ wird.

Faßt man die Betrachtungen zum Permeationskoeffizienten und dessen praktische Anwendung zusammen, so wird klar, daß die Anwendung auf praktische Systeme äußerst schwierig ist. Man kann folgende Hypothesen aufstellen.

1. Eine aufgeprägte Gasgeschwindigkeit bei ruhendem Wasser befördert die Diffusionsraten
2. Eine ruhendes Gas bei strömendem Wasser führt zu niedrigeren Diffusionsraten.
3. Ist das Wasservolumen im Verhältnis zur permeablen Oberfläche sehr klein, so wird die Diffusion behindert.
4. Bei einer im Verhältnis zum Wasservolumen großen permeablen Oberfläche ist die Diffusion von Gasen vergleichsweise hoch.

2.3 Einfluß von Kunststoffen und anderen permeablen Bauteilen

2.3.1 Grundlagen

Die größten Kunststoffoberflächen außerhalb des Rohrnetzes bilden **Membranen**. Der Begriff Membran wird in unterschiedlichen Technikzweigen mit differenzierten Anforderungskriterien versehen. So werden z.B. für Gastrennverfahren Membranen mit hoher Selektivität bezüglich des zu separierenden Gases bei gleichzeitig möglichst großer Permeabilität benötigt. Hohe Permeabilität ist jedoch oft mit geringer Selektivität gekoppelt. Die Permeabilität sinkt mit steigender Membrandicke $\Delta\sigma$ immer. Betrachtet man die in Bild 8 dargestellten Membrantypen und die dazugehörigen Transportmechanismen der Gaspermeation, so wird klar, daß für den technischen Einsatz in Heiznetzen nur porenfreie Membranen sinnvoll sind, deren Permeabilität mit Hilfe von Lösungs- und Diffusionsmechanismen beschrieben und durch Realisierung großer Schichtdicken $\Delta\sigma$ gering gehalten werden kann. Gleiche Forderungen müssen bezüglich der Eigenschaften aller anderen Kunststoffe erhoben werden.

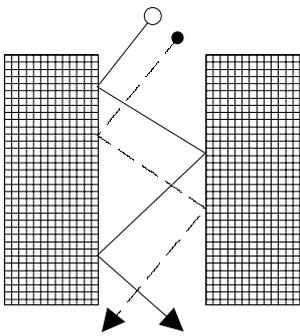
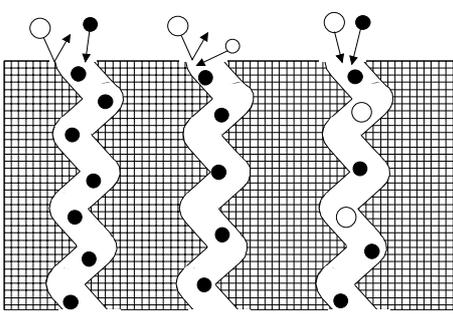
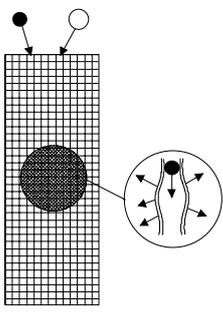
 <p style="text-align: center;">Feed</p> <p style="text-align: center;">Permeat</p>	 <p style="text-align: center;">Feed</p> <p style="text-align: center;">Permeat</p>	 <p style="text-align: center;">Feed</p> <p style="text-align: center;">Permeat</p>
<p><u>Porenmembran</u></p> <p>Knudsen effekt, basiert auf der Dominanz von Gas/Wand-Stößen</p>	<p><u>Ultramikroporöse Membran</u></p> <p>Molsieb-trennung, beruht auf unterschiedlicher Diffusion verschieden großer Moleküle sowie Adsorptions- effekten</p>	<p><u>Porenfreie Membran</u></p> <p>Lösungs-Diffusions- Mechanismus, basiert auf unterschied- lichen Lösungs- und Diffusionspotentialen</p>

Bild 8 Membrantypen und Transportmechanismen in der Gaspermeation /4/

Dieser Aspekt fand bei der Einführung der **Kunststoffrohre** in der Heizungsinstallation wenig Beachtung. Der Permeationskoeffizient der Kunststoffrohre der 1. Generation war etwa fünfzig mal höher als der heute nach DIN 4726 zulässige Wert von 0,1 mg pro Liter Inhaltswasser und Tag und bewirkte Gasdiffusionen, die bezüglich des Sauerstoffeintrags dem Neubefüllen der Anlage aller 3 Tage entsprechen hätte /12/. Korrosions- und Erosionsprozesse bis hin zur Funktionsbeeinträchtigung von Bauteilen sind so vorprogrammiert. Ohne spezielle Entlüftungszyklen oder die jetzt praktizierte Trennung von Netzteilen mit Kunststoffrohren vom eigentlichen Kesselkreislauf über Edelstahl-Plattenwärmeübertrager ist ein störungsfreier Betrieb eigentlich nicht möglich. Durch den Übergang zu Kunststoffrohren mit Metallspererschicht (wegen der geforderten Plastizität und Elastizität meist Aluminium) sind heute die Diffusionsmengen bezüglich Sauerstoff nach DIN 4726 auf 0,1 g/(m³d) begrenzt. Aber selbst bei Einhaltung der Grenzwerte nach DIN 4726 können im Gegensatz zu den rein metallischen Rohrinstallationen noch Gasmengen diffundieren.

Nimmt man z.B. eine Fußbodenheizung mit ca. 800 m Rohrlänge und einem Rohrdurchmesser von 17 mm bei 2,5 mm Wandstärke, so diffundieren bei Annahme von 0,1 g/(m³d) jährlich immer noch ca. 3,3 g O₂. Diese O₂-Menge nimmt als freies Gas bei dieser Rohrdimensionierung und 20 °C noch eine Länge von 24,2 m, also immerhin 3 % der Rohrlänge ein.

Ohnehin erweist es sich als äußerst schwierig, eine geschlossene Betrachtung aller permeablen Bauteile zumindestens bezüglich der relevanten Gase O₂ und N₂ durchzuführen, da

- für Membranen nur Permeabilitätskoeffizienten bezüglich N₂ bestimmt werden (DIN 4807),
- für Kunststoffrohre nur Permeationskoeffizienten bezüglich O₂ betrachtet werden und
- für Dichtungsmaterialien fast keine bekannt sind.

Als Anhaltspunkt kann nur die aus der Molekülgröße resultierende Rangfolge der Permeationskoeffizienten bei Betrachtung ein und desselben Materials bei gleicher Schichtdicke $\Delta\sigma$ entsprechend Bild 7 herangezogen werden.

2.3.2 Abschätzung des praktischen Diffusionspotentials

Eine **Abschätzung des praktischen Diffusionspotentials** ist entsprechend der im Abschnitt 2.2 geschilderten Vielzahl der Einflußfaktoren auf reale Systeme äußerst schwierig. Trotzdem soll im Sinne einer Maximalbetrachtung das denkbare Diffusionspotential abgeschätzt werden, ohne das die erarbeiteten Aussagen Verbindlichkeitscharakter besitzen. Sie sollen vielmehr Anregung zu Diskussionen und weiteren Tests unter praxisnahen Bedingungen sein.

Ausgangspunkt der Betrachtungen sei der in /13, S. 704/ veröffentlichte durchschnittliche Wasserinhalt von Zentralheizungsanlagen in Abhängigkeit von der Nennwärmeleistung der Anlage Q_{th} . Geht man von der groben Vereinfachung aus, daß folgende Mittelwerte gelten:

Leistung eines Heizkörpers	P_{th}	=	1	kW
Wasserinhalt von Plattenheizkörpern	V_{PI}	=	6	l / kW _{th}
Wasserinhalt Gußradiatoren	V_{GR}	=	9	l / kW _{th}
Wasserinhalt Heizkessel + Ausdehnungsgefäß	V_{K+A}	=	2	l / kW _{th}

ergibt sich, daß der Wasserinhalt der Rohrleitungen pro kW_{th} Werte entsprechend Tabelle 2 annimmt. Bei Ansatz des durchschnittlichen Wasserinhalts pro Meter Rohrleitung für die

gängigsten Rohrdimensionen von 18/1 für Kupferrohr bzw. NW 15 Gewinderohr kann so auf die durchschnittliche Rohrlänge pro kW_{th} (Tabelle 2) geschlossen werden. Für Kunststoffrohre wurde die Dimension 16 x 2 gewählt.

Ein Diffusionspotential besteht in Heizungsanlagen durch partielle Unterdruckbildung bzw. an permeablen Bauteilen. Permeable Bauteile sind neben den Kunststoffrohren in Fußbodenheizungen eigentlich im wesentlichen die Dichtungen.

Tabelle 2 Mittelwerte für Rohrleitungen bei Anlagen mit verschiedenen Heizkörpern

Heizkörperart	mittlerer Wasserinhalt Rohrleitungen in $\text{l} / \text{kW}_{\text{th}}$	mittlere Rohrlänge in $\text{m} / \text{kW}_{\text{th}}$
Gußradiatoren	1,0	5
Plattenheizkörper	0,8 ... 1	4 ... 5
Fußbodenheizungen	16	100

Vernachlässigt man zunächst die Unterdruckbildung und nimmt:

- 2 Dichtstellen pro 5 m Stahl / Kupfer á 1 mm Breite und Rohrwandstärke,
- 2 Dichtstellen pro 100 m Kunststoffrohr á 2 mm Breite und Rohrwandstärke,
- 6 Dichtstellen pro konventionellem Heizkörper á 1 mm Breite und Rohrwandstärke,
- 1 cm^2 Dichtfläche pro kW_{th} am Heizkessel und Ausdehnungsgefäß

und den nach DIN zulässigen Höchstwert für von 0,1 mg O_2 pro Liter und Tag sowie den Sauerstoff-Permeationskoeffizienten für VPE aus /5/ an, kann die als Diskussionsgrundlage gedachte Abhängigkeit der täglich diffundierenden Sauerstoffmenge entsprechend Bild 9 berechnet werden.

Um der Argumentation von Herstellern der Kunststoffrohre mit Metallspererschicht Rechnung zu tragen, die besagen, daß die tatsächliche Sauerstoffdiffusion 2 bis 3 10er-Potenzen unter dem Normwert von 0,1 $\text{mg} / (\text{l} \cdot \text{d})$ liegt, wurde in die Darstellung auch eine Auswertung bei einer zulässigen Diffusionsrate von 0,001 $\text{mg} / (\text{l} \cdot \text{d})$ aufgenommen.

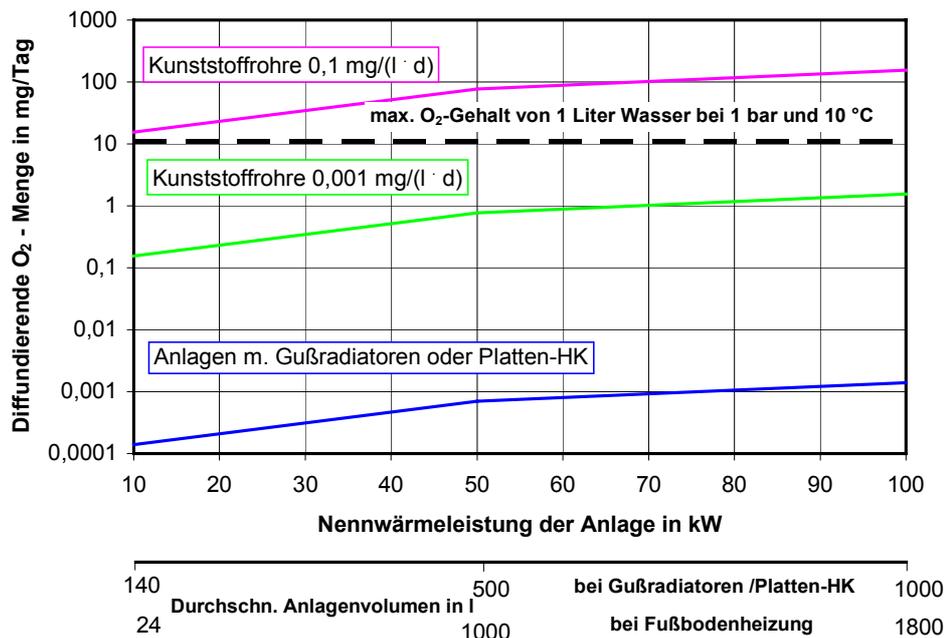


Bild 9 Abschätzung diffundierender Gasmengen in Abhängigkeit von der thermischen Leistung der Anlage

Trotzdem wird deutlich, daß die Gefahr des Eindiffundierens von Gasen in konventionelle Heizungsanlagen in Kupfer oder Edelstahlausführung wesentlich geringer ist, als bei Fußbodenheizungen in Kunststoffausführung.

Die mit Hilfe dieses stark vereinfachten Ansatzes berechneten Gasdiffusionsmengen für Heiznetze in Stahl- oder Kupferausführung mit Radiatoren oder Plattenheizkörpern sind jedoch so niedrig, daß sie unmöglich Ursache der z.T. doch erheblichen Betriebsführungsprobleme sein können.

Als weitere Diffusionsquelle kommen nur locker gepackte **Hanfdichtungen** in Frage, die zumindest partiell einen direkten Kontakt zwischen Umgebungsluft und Netzinhaltswasser ermöglichen. Simuliert man durch Annahme einer Dicke der Dichtung von $0,01 \mu\text{m}$ den Fall, daß sämtliche Dichtstellen in Hanf und noch dazu sehr schlecht ausgeführt wären, so könnte das im Extremfall bei einer 50 kW-Anlage zu einer Sauerstoffdiffusion von ca. 100 mg/Tag. Das wären dann Gasmengen, die erhebliche Probleme verursachen könnten. Diese Hypothese bedarf jedoch einer praktisch-wissenschaftlichen Nachprüfung bei Wahrung der Systemähnlichkeit.

2.4 Einfluß des Füll- und Nachspeisewassers

Einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf die absoluten Gasgehalte im Heiznetzwasser hat die Qualität des verwendeten Füll- und Nachspeisewassers.

Häufig findet man den Trugschluß, daß das Netzwasser immer mit den, dem Betriebsdruck p und der Betriebstemperatur t entsprechenden maximal löslichen Menge an Stickstoff und Sauerstoff beladen ist. Wie die im Kapitel 4 diskutierten Ergebnisse umfangreicher Feldmessungen belegen, ist dieser Ansatz falsch.

Eigentlich wird aber das System mit Wasser gespeist, das bezüglich Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur gesättigt ist. Bei 10°C und $0,101\text{ MPa}$ sind das $18,1\text{ mg N}_2/\text{l}$ bzw. $11,2\text{ mg O}_2/\text{l}$.

Wie Bild 10 exemplarisch zeigt, entspricht dieser Ansatz recht gut der tatsächlichen Gasbeladung des Trinkwassers.

Hersteller von Druckentspannungsanlagen gehen meist davon aus, daß durch die Druckerhöhung im System automatisch die Gasbeladung steigt und die Sättigungswerte entsprechend Systemdruck und Temperatur im Netzwasser vorliegen. Das kann nur eintreten, wenn das System nicht wirklich geschlossen ist.

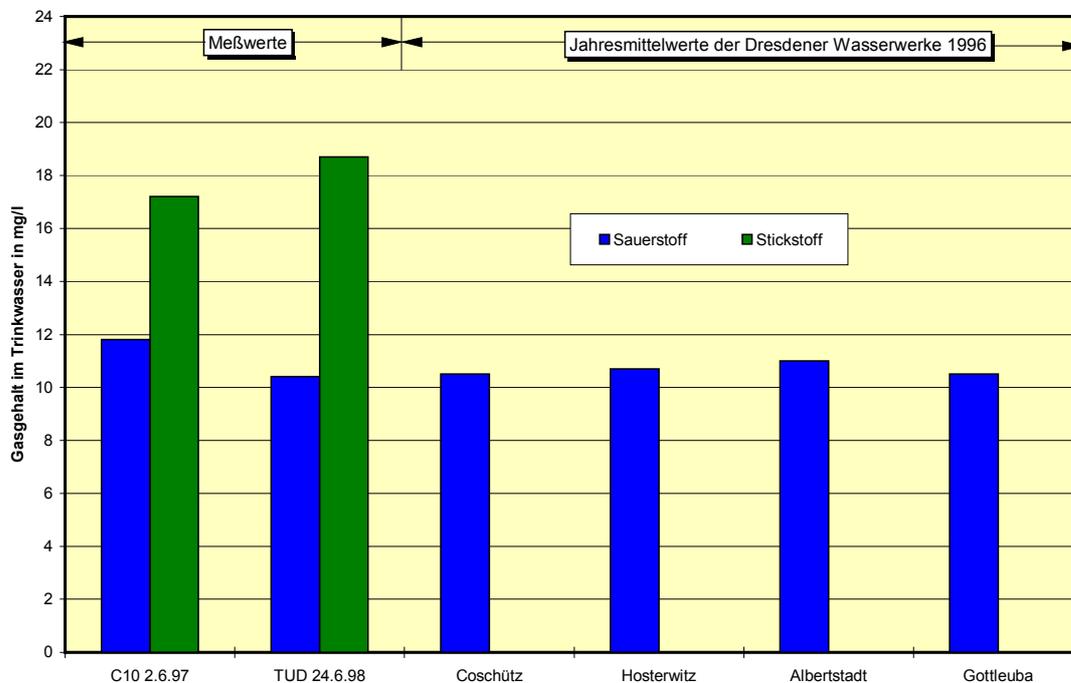


Bild 10 Gasbeladung von Trinkwasser

In realen Systemen wäre das dann der Fall, wenn Möglichkeiten zur Gasdiffusion, Unterdruckbildung etc. bestehen. Ein Erreichen des Maximalwertes der Löslichkeit von z.B. 64 mg N₂/l bzw. 37 mg O₂/l im System bei t_R-Niveau (50°C) und am Druckstutzen der Pumpe (0,6 MPa) für das gesamte Inhaltswasser ist eher unwahrscheinlich. Wieviel wirklich eindiffundieren bzw. durch Unterdruck angesaugt werden kann, ist kaum vorausberechenbar. Im Rahmen der in Kapitel 4 näher dargestellten Feldmessungen konnte in keinem der Netze eine derartige Gasbeladung gemessen werden.

Diskutiert man ein **System ohne Diffusion und Unterdruckbildung**, also eigentlich ein gasdichtes, so ergeben sich bei Annahme folgender Randbedingungen

- Vorlauf-/Rücklauftemperatur = 70 / 50 °C
- Einbindung der Entspannungsentgasung im Rücklauf
- Punkt mit niedrigstem Druck im System bei p = 0,15 MPa³

die im Bild 11 für N₂ beispielhaft dargestellten Verhältnisse.

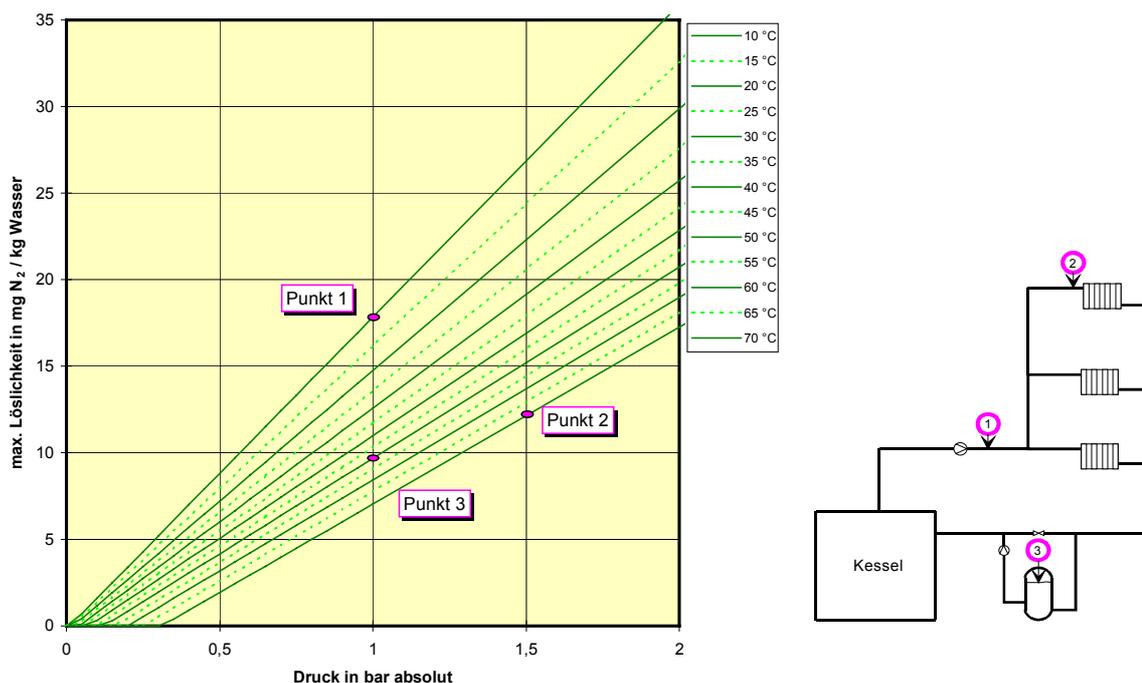


Bild 11 Beispiel für Stickstofflöslichkeit aus Luftatmosphäre nach idealem Füllvorgang in einem theoretisch gasdichten System

³ Alle nachfolgenden Angaben von Drücken stellen Absolutdrücke dar.

Punkt 1 (Füllen der Anlage): Ins System gelangt an Luftatmosphäre gesättigtes Wasser von 10 °C und 1 bar, also mit 17,9 mg/l Stickstoff (11,1 mg O₂/l)

Da das System gasdicht sein soll, erhöht sich die gelöste Gasmenge bei der Druckerhöhung in der Pumpe auf angenommen 6 bar nicht. Im Gegenteil bei Erreichen des Hochpunktes wird bezüglich der maximalen Gaslöslichkeit der Punkt 2 erreicht.

Punkt 2 (Hochpunkt): Angenommener Druck 1,5 bar und 70 °C Vorlauftemperatur
max. Gaslöslichkeit: 12,2 mg N₂ / l (6,6 mg O₂/l)

Auch wenn in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit ein Teil der freien Gase mitgerissen werden kann, wird das System bestrebt sein, die Differenzmenge zwischen Zustand 1 und 2, also 5,7 mg N₂/l am Hochpunkt auszuscheiden.

Bei den idealisierten Bedingungen wäre der somit erreichte Zustand der stationäre Gasbeladungszustand für Stickstoff bei Systemen mit geschlossenen Membranausdehnungsgefäßen. Bezüglich Sauerstoff erfolgt in Systemen mit Werkstoffen, die ein Korrosionspotential besitzen, eine Bindung des Sauerstoffs in den Korrosionsprodukten.

Systeme, die dynamische Pumpendruckhaltung mit Membran-Auffangbehälter besitzen bzw. zur gezielten Entgasung das Netzwasser periodisch in Behälter bei atmosphärischen Druck führen, ist der im Bild 11 gezeigte Punkt 3 interessant.

Punkt 3 Druck 1 bar und 50 °C Rücklauftemperatur
max. Gaslöslichkeit: 9,7 mg N₂ / l (5,5 mg O₂/l)

Theoretisch kann im atmosphärischen Behälter mindestens die der Löslichkeitsdifferenz zwischen den Punkten 2 und 3 entsprechende Gasmenge ausgeschieden werden, maximal jedoch die der Differenz zwischen den Punkten 1 und 3 entsprechende. Im gewählten Beispiel wären das 8,2 mg N₂/l Netzinhaltswasser. In praxi ist das Netzinhaltswasser der Systeme bei funktionierender Druckhaltung entweder durch thermische Entgasung oder durch korrosive Effekte nahezu sauerstofffrei. Es muß deshalb gewährleistet sein, daß derartige Behälter in allen Betriebszuständen sicher gegen den direkten Zutritt von Luft geschützt sind.

Die Unterlagen vieler Hersteller gehen noch immer davon aus, daß am Punkt 3 die Differenz zur Maximalbeladung bei t_R- Niveau (50°C) und Druck am Druckstutzen der Pumpe (6 bar) mit maximaler Löslichkeit von 58,2 mg N₂ / l (36,9 mg O₂/l) , also 48,5 mg N₂ / l, ausgetrieben würden. Für dieses Beispiel wäre die tatsächlich Entgasungsleistung nur ca. 1/6 der von einigen Herstellern gemachten Angaben.

Bezüglich des Sauerstoffs würde die theoretische Gasmenge von dann 31,4 mg/l ohnehin um die in der Anlage durch Korrosion verbrauchte Menge reduziert.

Es wird deutlich, daß eine genaue Vorausberechnung der mittels Druckentspannung auf Atmosphärenniveau aus dem Netzinhaltswasser austreibbaren Gasmengen äußerst schwierig ist.

2.5 Einfluß der verwendeten Werkstoffe, Gasbildung durch Korrosion

2.5.1 Grundlagen

Im wesentlichen lassen sich die in Heizungsanlagen eingebauten Werkstoffe den folgenden vier Hauptgruppen zuordnen:

- Eisenhaltige Werkstoffe
- kupferhaltige Werkstoffe
- Aluminium
- Kunststoffe

Zur Beurteilung des Einflusses der einzelnen Werkstoffe bzw. deren Kombinationen auf die Problematik der Gase in Heizungsanlagen ist es notwendig, folgende Fragestellungen zu beantworten:

1. Welche Gasarten können in welcher Menge und unter welchen Bedingungen über den Werkstoff in das Heizungswasser diffundieren?
2. Welche Reaktionen zwischen Werkstoff und Inhaltswasser sind für die Bildung bzw. den Abbau von Gasen verantwortlich?

Einmal in das Heiznetz gelangte Gase liegen entweder in gelöster oder freier Form vor. In freier Form treten sie jedoch nur dann auf, wenn an dem betreffenden Netzabschnitt die im Kapitel 2.1 herausgearbeitete Löslichkeitsgrenze überschritten wird.

Stickstoff gehört zu der Gruppe der Inertgase und reagiert dementsprechend nicht mit den Anlagenwerkstoffen. Zu Betriebsführungsproblemen kommt es nur an den Anlagenpunkten und an exponierten Bauteilen wie Kesselheizflächen, Pumpen und Reglern an denen sich durch Überschreiten der Löslichkeitsgrenze freier Stickstoff bildet. Da Stickstoff im System selbst nicht chemisch oder elektrochemisch abgebaut werden kann, müssen geeignete Entgasungsverfahren (siehe Kapitel 3) eingesetzt werden.

Wesentlich differenzierter ist die Beurteilung der Reaktionen Werkstoff-Netzwasser bei Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff. Der Gehalt an Sauerstoff bestimmt maßgeblich die Korrosion. Von Interesse für die Lebensdauer und Betriebsführung von Heizanlagen sind die Korrosionserscheinungen dann, wenn daraus unmittelbare und mittelbare Korrosionsschäden entstehen. Kruse betont in /14/, daß nicht die Korrosion als solches und in erster Instanz auch nicht die Korrosionserscheinung negativ zu bewerten ist. Vielmehr gilt es, nur das Maß an und die Art von Korrosion zuzulassen, die sicher Korrosionsschäden vermeidet.

2.5.2 Edeltähle-Kunststoffe-Kupfer

Edeltähle und Kunststoffe reagieren mit Sauerstoff gar nicht oder geringfügig und sind dementsprechend gegen Korrosion beständig. Edeltähle bilden zwar über Korrosion mikroporöse Schutzschichten sehr geringer Dicke, die jedoch nur im pH-Wertbereich weit unter 7 merklich zerstört werden können.

Kupfer bildet Oxidschichten, die insbesondere dann durch chemische und elektrochemische Reaktionen aufgelöst werden, wenn neben gelöstem Sauerstoff ($> 20 \mu\text{g/l}$) auch freie Kohlensäure (pH-Wert $> 9,3$), Schwefelwasserstoff oder Ammoniak (pH-Wert < 7) anwesend sind. /15,16/

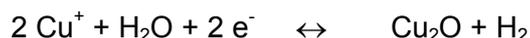
Grundsätzlich bilden sich im Wasser unter Anwesenheit von Sauerstoff auf Kupfer zweischichtige Oxidschichten. Die sogenannte topotaktische Unterschicht wird über die anodische Reaktion

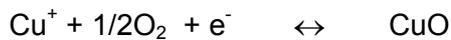
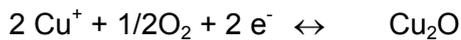
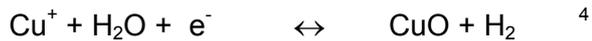


bei gleichzeitiger anodischer Kupferauflösung über



gebildet und besteht dementsprechend aus Cu_2O . Die durch anodische Kupferauflösung entstandenen Ionen gelangen durch die Poren der topotaktischen Schicht an die wasserseitige Oberfläche und werden dort vom Wasserstrom mitgerissen bzw. bilden durch katodische Abscheidung die aus Cu_2O und CuO bestehende - mit der topotaktischen Schicht verwachsene-epitaktische Deckschicht. Diesem Vorgang liegen folgende Reaktionen zugrunde





Die Cu_2O -Schichten sind nur bedingt als Schutzschicht anzusehen. Vor allem durch Erosion bei lokalen Strömungsgeschwindigkeiten über 2 m/s kann es zur Zerstörung der Oxidschicht und Mitführen von Cu_2O -Partikeln im Netzwasser kommen. Die in der Praxis häufig anzutreffende Überdimensionierung von Pumpen befördert selbstverständlich derartige Oxidschichtzerstörungen.

Bei Systemen, die aus kupfer- und eisenhaltigen Werkstoffen bestehen, kann es neben einer Cu_2O -Schlammablagerung an strömungsberuhigten Stellen auch zur Einlagerung des Cu_2O in an den Eisenwerkstoffen gebildeten Magnetitschichten kommen. /18/

2.5.3 Eisenhaltige Werkstoffe

Eisenhaltige Werkstoffe setzen nach dem Kupfer ähnlichen Mechanismen über chemische und elektrochemische Vorgänge erhebliche Mengen an gelöstem Sauerstoff durch Metallauflösung in Korrosionsprodukte um /19, 20/. In *Anwesenheit von Sauerstoff* können prinzipiell folgende Korrosionsprodukte entstehen:

$\gamma\text{-FeOOH}$	-	Lepidokrokit
$\alpha\text{-FeOOH}$	-	Goethit
Fe_3O_4	-	Magnetit
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	Hämatit
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	Maghämit

Diese Korrosionsprodukte unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer Entstehung als auch der elektronenleitenden Eigenschaften. Insbesondere das nicht oder nur geringfügig elektronenleitende Maghämit wird nicht über die nachfolgend beschriebenen Mechanismen der Korrosion in Wasser/Eisen-Systemen gebildet, sondern entsteht bei der sogenannten atmosphärischen Korrosion /20/ durch Afoxidation vorhandener Magnetitschichten zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

⁴ Ohne das diese Reaktion explizit erwähnt wird, liegt diesem Ansatz die Annahme zugrunde, daß gleichzeitig die Reaktion $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{++} + \text{e}^-$ in der epitaktischen Schicht abläuft.

Bei der Beurteilung des Korrosionsverhaltens eisenhaltiger Werkstoffe in Wasser/Eisen-Systemen ist zu unterscheiden in anodische und katodische Eisenauflösung.

Das Anodenpotential E_A wird gebildet durch die Auflösungsreaktion des Eisens nach



Das Katodenpotential bestimmen folgende 3 Reaktionen:



In *ABWESENHEIT* von Sauerstoff erfolgt die anodische Eisenauflösung, da das Anodenpotential E_A größer ist als das Katodenpotential E_K , so daß sich entsprechend der vereinfacht summarisch dargestellten Reaktion ein $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bildet.



Man geht heute davon aus, daß sich anschließend eine Umwandlung der Eisen(II)-Hydroxid-Schicht nach der Schikorr-Reaktion in Magnetit vollzieht.



Besonders die Schikorr-Reaktion gehört zu den nach wie vor nicht vollständig geklärten Phänomenen. /15,17/

In *ANWESENHEIT* von Sauerstoff überwiegt das Katodenpotential und es vollzieht sich zunächst ebenfalls die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aber zusätzlich auch die katodische Sauerstoffreduktion entsprechend

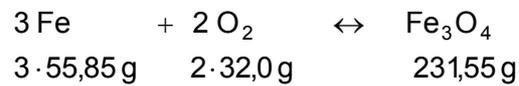


so daß im allgemeinen von einer katodischen Eisenauflösung gesprochen wird.

Unter spezifischen Bedingungen erfolgt die Umbildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. Fe_3O_4 in andere Arten von Korrosionsprodukten. Nach z.B. /17, S.27 ff; 19 S. 406 ff./ werden bei relativem Sauerstoffüberschuß die primären Korrosionsprodukte zu Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) und im begrenzten Umfang zu Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) aufoxidiert. Während Lepidokrokit bis 100 °C stabil ist, erfolgt im Bereich von 110 150 °C eine Umwandlung in Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) und ab 200 °C in Hämatit. Eigentlich nur unter Bedingungen der atmosphärischen Sauerstoffkorro

sion ist der Sauerstoffüberschuß hoch genug, so daß eine Umwandlung von Magnetit in Maghämmit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) eintreten kann.

In der Heizungstechnik ist es nach üblich, die sekundären Umwandlungsreaktionen zu vernachlässigen und die gebildete Menge an Korrosionsprodukten nach den für die Bildung von Fe_3O_4 geltenden Stoffumsätze zu berechnen.



Es kann also gesagt werden, daß aus 1 mg Sauerstoff unter Auflösung von 2,6 mg Eisen 3,6 mg Magnetit entstehen. Im System selbst verbleiben jedoch - je nach den Bedingungen, unter denen ein Gaseintrag stattgefunden hat - 1,5 ... 1,8 mg Stickstoff.

2.5.4 Aluminium

Als äußerst kritisch erweist sich der Einsatz von **Aluminium**. Werden nicht schon im Produktionsprozeß auf der Wasserseite durch Chromatieren gleichmäßige Schichten hoher Schutzwirkung erzeugt, so ist von Inbetriebnahme an die gezielte Bildung und Erhaltung einer **geschlossenen** Oxid- bzw. Hydroxiddeckschicht zwingend erforderlich.

Diese Deckschicht ist nur bis zu einem pH-Wert von 8,5 stabil. Systeme mit eisenhaltige Werkstoff sollten jedoch mit pH-Werten über 8,5 gefahren werden. Außerdem erfolgt eine Zerstörung der Deckschichten bei Strömungsgeschwindigkeiten über 1 m/s. /18-20/

Häufig anzutreffende Mischinstallationen erweisen sich deshalb gehäuft als Problemanlagen. Eigentlich wird von der Mischinstallation abgeraten, da es im praktischen Betrieb kaum zu realisieren ist, daß keinerlei Sauerstoffzutritt während des Betriebs erfolgt. /18-20/

In /19/ wurden mit einer Probenahme, die eine Desorption von Gasen bei 1 bar und die Bestimmung der pro m^3 Wasser desorbierten Gasmenge erlaubt, in einem Problemnetz mit Aluminiumheizkörpern folgende Gaszusammensetzung bestimmt:

x_{N_2}	=	5,4	Vol.-%
x_{O_2}	=	<0,2	Vol.-%
x_{H_2}	=	84,2	Vol.-%
x_{CH_4}	=	9,0	Vol.-%
x_{CO}	=	0,4	Vol.-%

Die freie Gasmenge bei 48 °C betrug 65 l Gas/m³ Wasser. Das sind immerhin 2,23 mg freier Wasserstoff pro Liter Netzwasser. Hinzu kommt der noch im Wasser gelöste Wasserstoff. Bei Ansatz o.g. Volumenprozent in die im Anhang 4 dargestellten Ansätze ergibt sich, daß noch etwa 1 mg Wasserstoff/l gelöst ist. In Summe war ein Liter Inhaltswasser also mit 3,23 mg Wasserstoff beladen. Auch in /19/ wird eingeschätzt, daß diese Wasserstoffmengen Anzeichen für stark erhöhte Korrosion ist.

2.6 Gasbildende Inhaltsstoffe

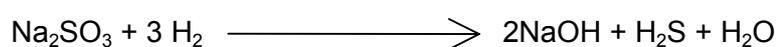
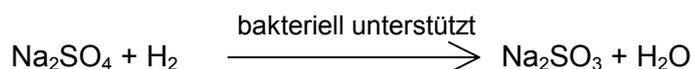
Gasbildende Inhaltsstoffe sind im wesentlichen Bakterien und Faulgase bildende Inhaltsstoffe, die mit dem Füllwasser eingetragen werden bzw. durch falsche Lagerung oder unsaubere Montagebedingungen in das Innere der Heizungsanlage gelangen.

Meist ist der faulgasartige Geruch des CH₄ äußeres Anzeichen für das Vorhandensein von gasbildenden Inhaltsstoffen. Ab einem gewissen CH₄-Gehalt kann an Entlüftungsstellen auch durch Entzündungstest die Anwesenheit nachgewiesen werden.

In /21/ wurde die Schichtbildung durch Bakterien und deren Einfluß auf den Kraftwerksbetrieb untersucht. Bei Verwendung von Oberflächenwasser kommt es danach zu einer regelrechten Biofilm-Bildung, die eine Dicke von 40 ... 500 µm und einen Wärmeleitkoeffizienten von ca. 0,6 W/(m · K) besitzt. Im Vergleich dazu weisen Magnetitschichten einen Wärmeleitkoeffizienten von ca. 3 W/(m · K) auf.

Bei Verwendung von Trinkwasser bzw. aufbereitetem Wasser als Füllwasser können eigentlich nur Unsauberkeiten bei der Installation der Heizung die Ursache für Faulgasbildungen sein. Schafft ein einfaches Spülen der Anlage keine Abhilfe, so haben Untersuchungen in /22/ gezeigt, daß ein Spülen der Anlage mit CuSO₄-Lösung die Probleme beseitigen kann.

Von entscheidender Bedeutung sind außerdem sulfatreduzierende Bakterien. Früher war man der Meinung, daß sie nur bis ca. 60 °C existieren. Neuere Untersuchungen /19,20/ zeigen, daß sulfatreduzierende Bakterien bis zu ca. 130 °C existieren. In /19/ wird damit die Bildung von H₂S über nachstehende Reaktionskette erklärt.



In /20/ wird den sulfatreduzierenden Bakterien die Zersetzung der im System durch die Montage vorhandenen Fette und Öle zugeschrieben. Unter Bindung des Wasserstoffs aus der Korrosion erfolgt die Methanbildung. Ab einem gewissen CH_4 -Gehalt kann an Entlüftungsstellen auch durch Entzündungstest die Anwesenheit von CH_4 nachgewiesen werden.

3 Technikumsversuche, Meßmethode, Demonstrationsanlage

3.1 Technikumsversuche

In Fernwärmesystemen und Kälteanlagen beeinflußt der Gehalt an Gasen die Betriebsführung teilweise erheblich.

Treten die Gase an allen Punkten der Wasserkreisläufe in gelöster Form auf, bereiten sie nur dann Probleme, wenn Sie chemische bzw. elektrochemische Reaktionen mit den Werkstoffen der Heizungsanlage eingehen und dadurch Reaktionsprodukte entstehen, die die Funktion der Anlage beeinträchtigen. Dies gilt wie schon dargestellt für das Gas Sauerstoff und die sekundären Reaktionsprodukte Wasserstoff H_2 , Schwefelwasserstoff H_2S und Methan CH_4 .

Gibt es in den Anlagen Stellen, an denen partiell die Löslichkeitsgrenze mindestens einer Gaskomponente unterschritten wird, so bilden sich freie Gase und es ist mit Strömungsgeräuschen, erhöhter Erosion bis hin zu Zirkulationsproblemen zu rechnen.

Der praktische Betrieb hat gezeigt, daß in kleinen und mittleren Netzen sowohl Probleme mit festen Korrosionsprodukten als auch mit freien Gasblasen zu verzeichnen sind. Für die Netzbetreiber gab es häufig Erklärungsbedarf, da diese Probleme auftraten, obwohl meßtechnisch keine nennenswerten Mengen an Sauerstoff nachweisbar waren. Diese Netzverhältnisse wurden am Versuchsstand der TU Dresden nachgebildet. (Bild 12)



Bild 12 Foto Versuchsaufbau Test Entgasungsanlagen

Dazu wurde dem Netzwasser des Fernwärme-Versuchsstandes (Prinzipaufbau siehe Anl. 9) künstlich Preßluft zugesetzt und der Sauerstoffabbau beobachtet (Bild 13). Nach wenigen Stunden war der Sauerstoffgehalt durch Korrosion weitestgehend verbraucht (Versuch 1.1).

Strömungsgeräusche und Probenahmen zeigten, daß der mit der Preßluft eingetragene Stickstoff sich noch im Netz befand. Die Probe war bei Entspannung auf Umgebungsbedingungen regelrecht milchig. (Bild 14)

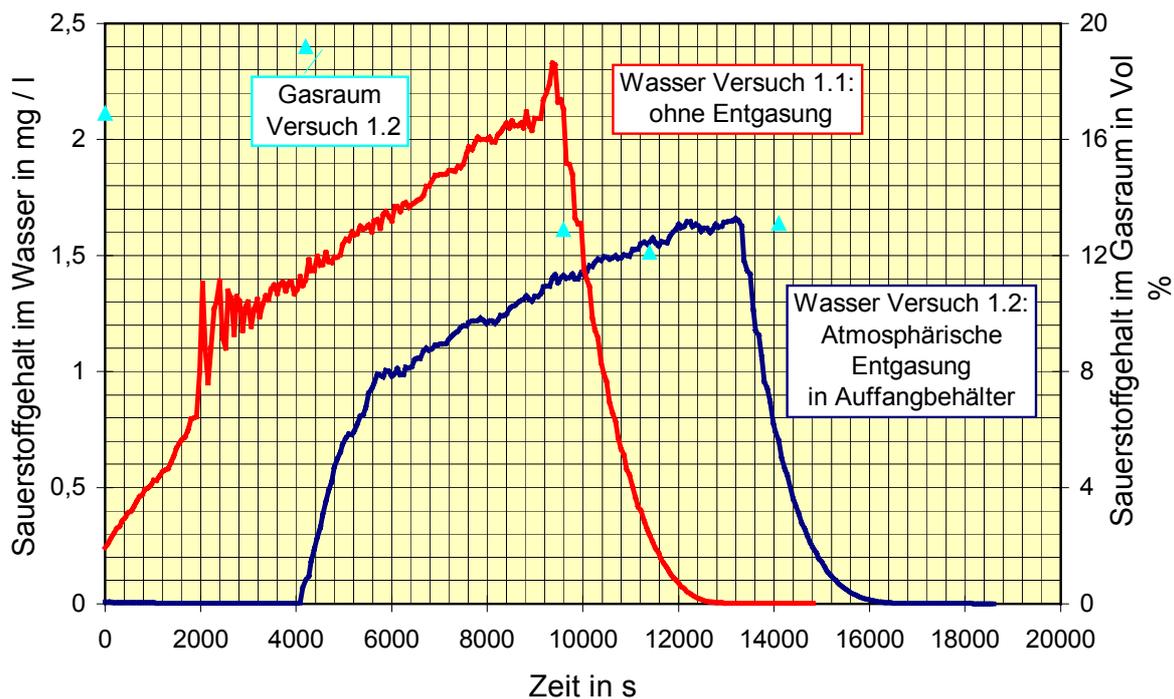


Bild 13 Begasung mit Preßluft und O₂-Abbau im Netz

Zu diesem Zeitpunkt stand noch kein praktikables Meßverfahren für die Bestimmung des Stickstoffes zur Verfügung. Deshalb wurden in einem unter atmosphärischem Druck stehenden Membranbehälter (79 Vol% N₂, 21 Vol% O₂) die freien Gase desorbiert (Versuch 1.2).

Am Ende des O₂-Abbaus lagen im Gasraum des Behälters 88 Vol% Stickstoff vor. Bild 15 zeigt die Probe aus Bild 14 etwa 30 s nach dem sie Atmosphärenbedingungen ausgesetzt war.

**Bild 14**

Stickstoffreiche Probe direkt nach
Entnahme aus dem System

Bild 15

Stickstoffreiche Probe 30 s nach
Entnahme aus dem System



Nach weiteren 90 Sekunden war die Probe, wie im Bild 16 ersichtlich, fast klar. Eine Desorption der Gase in Behältern, die unter atmosphärischen Druck stehen, findet also entsprechend der in Kapitel 2.4 getroffenen theoretischen Annahmen statt.



Bild 16 Probe ca. 120 s nach Entnahme
aus dem System

Die weiteren Ergebnisse dieser Forschungen sind ausführlich in /23/ beschrieben. Eine der wesentlichen Schlußfolgerungen aus dieser vorbereitenden Arbeit war die Feststellung, daß ohne ein praktikables Meßverfahren für die Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff keine Quantifizierung der in Praxi auftretenden Gasbeladungen des Netzwassers vorgenommen werden kann und eine Bewertung der Wirksamkeit von am Markt befindlichen Entgasungsverfahren nicht möglich ist.

Deshalb wurde gemeinsam mit dem Institut Fresenius Dresden ein Verfahren entwickelt, das die Bestimmung von freien und gelösten Gasen im Fernwärmewasser, insbesondere von Stickstoff, ermöglicht.

3.2 Meßmethode

Die gemeinsam vom Institut Fresenius, Dresden und der TU Dresden entwickelte und in etwa 350 Feldmessungen erprobte Meßmethode basiert bei Bestimmung von Stickstoff, Sauerstoff und Methan auf einem zweistufigen Verfahren.

1. Aufbau einer Entnahmestrecke mit integrierter Sauerstoffmessung vor Ort und speziellem Probenahmebehälter
2. Analyse von gegen den Partialdruck Null desorbierten Gasen mit Hilfe der Gaschromatographie

Der Prinzipaufbau der Meßstrecke ist in Bild 17 dargestellt ist.

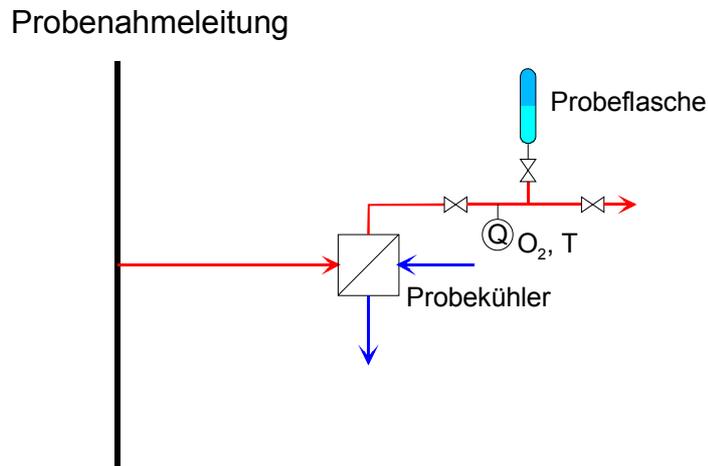


Bild 17 Prinzipaufbau Meßstrecke bei Bestimmung O_2 , N_2 , CH_4

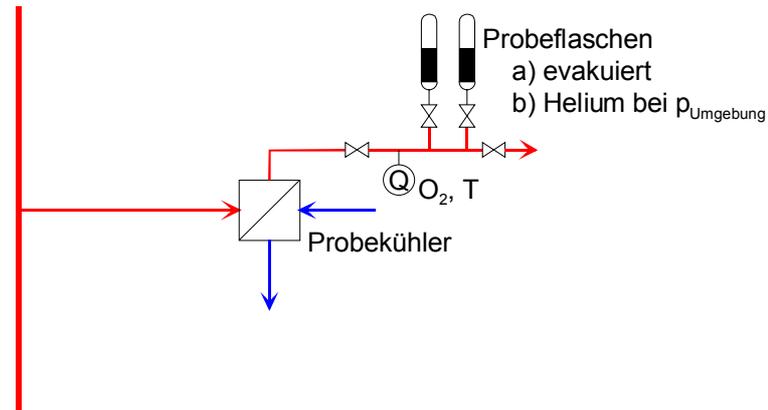
Die Probeflasche ist dabei mit Helium gefüllt. Zunächst wird die Probenahmeleitung mit auf ca. 30 bis 40 °C abgekühltem Netzwasser gründlich gespült. Bei Volumenströmen von 50 bis 100 ml/min wird das Einstellen eines stabilen Sauerstoffmeßwertes (orbisphere-Sauerstoff-Meßsystem Moca II) abgewartet. Danach erfolgt zu untersuchenden Medium zu etwa 35 bis 50 %. Die im Wasser enthaltenen Gase können in den verbleibenden Gasraum gegen den Partialdruck Null entweichen. Die Bestimmung der Gasgehalte erfolgt dann mittels eines gaschromatographischen Verfahrens im Labor.

Wird neben Stickstoff, Methan und Sauerstoff auch Wasserstoff vermutet, so erfolgt die Messung des Gehaltes an freien und gelösten Gasen in 3 Stufen:

1. Messung des Sauerstoffgehaltes mit dem Meßgerät Orbisphere
2. Entnahme einer Gasprobe in mit Helium (Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur) gefüllte Probenahmebehälter zur anschließenden gaschromatographischen Bestimmung des Stickstoff- und Methangehaltes
3. Entnahme einer Gasprobe in evakuierte Probenahmebehälter zur anschließenden gaschromatographischen Bestimmung des Wasserstoffgehaltes

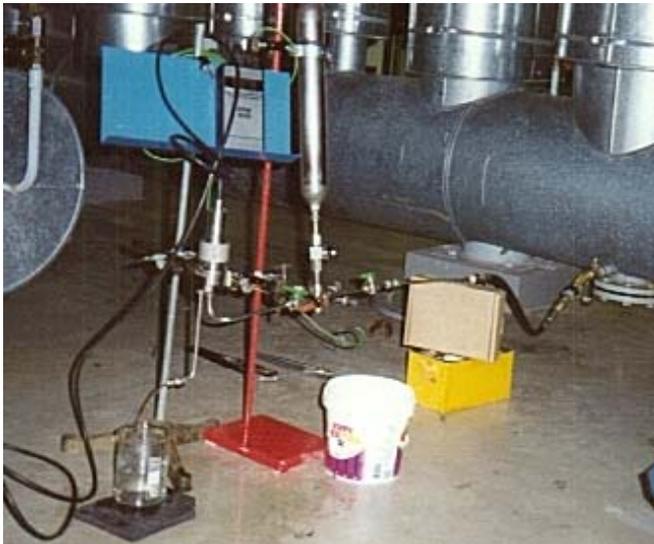
Diesen Prinzipaufbau der Probenahme zeigt Bild 18.

Probenahmeleitung

**Bild 18**Prinzipaufbau Probenahme bei Bestimmung O_2 , N_2 , CH_4 , H_2

Alle relevanten Daten der untersuchten Systeme wurden vor Ort registriert und zur Interpretation der Meßwerte genutzt.

Die Anpassung der Probenahmetechnik an die stets differenzierten örtlichen Bedingungen war sehr zeitaufwendig. Die Bilder 19 bis 21 vermitteln zumindest einen Teileindruck.

**Bild 19**

Probenahme Flughafen

Frankfurt/ a. Main

Bild 20 Probenahme WÜST Poststraße,
EV Halle

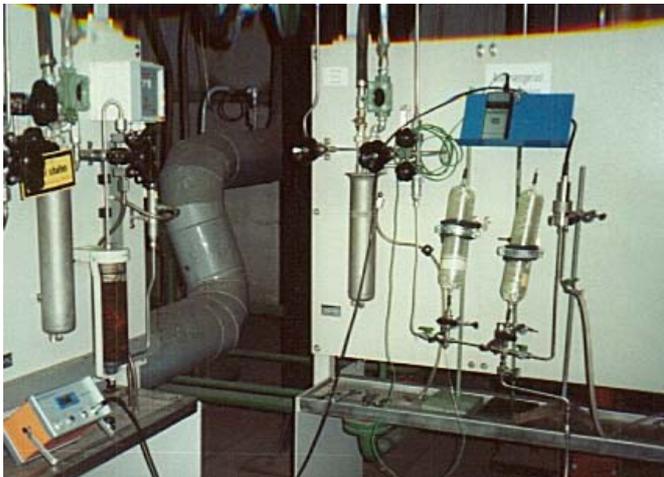


Bild 21
Probenahme Bewag Berlin
HKW Klingenberg

3.3 Demonstrationsanlage

Trotz aller versuchten Anschaulichkeit bei der Darstellung des Absorptions- und Desorptionsverhaltens in Abschnitt 2 des Berichtes und in vielen Fachveröffentlichungen fällt es dem mit der Thematik nicht so vertrauten Techniker sehr schwer, sich in die Spezifik der Gas- und Luftpfeinschlüsse in Heizungsanlagen hinein zu versetzen. Die Untersuchungen in /23/ hatten gezeigt, daß der Schritt zur Lösung des Gasproblems in Richtung effektiver, bezahlbarer Vakuumentgasungstechnik gehen muß. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit

beider Forschungsstellen eine Demonstrationsanlage konzipiert, die die Vorgänge bei statischer und dynamischer Entgasung im Vakuumbereich veranschaulichen kann.

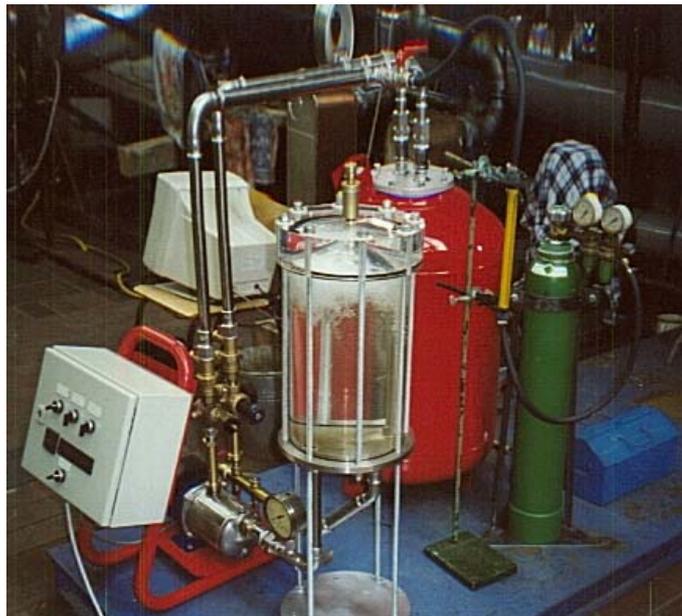
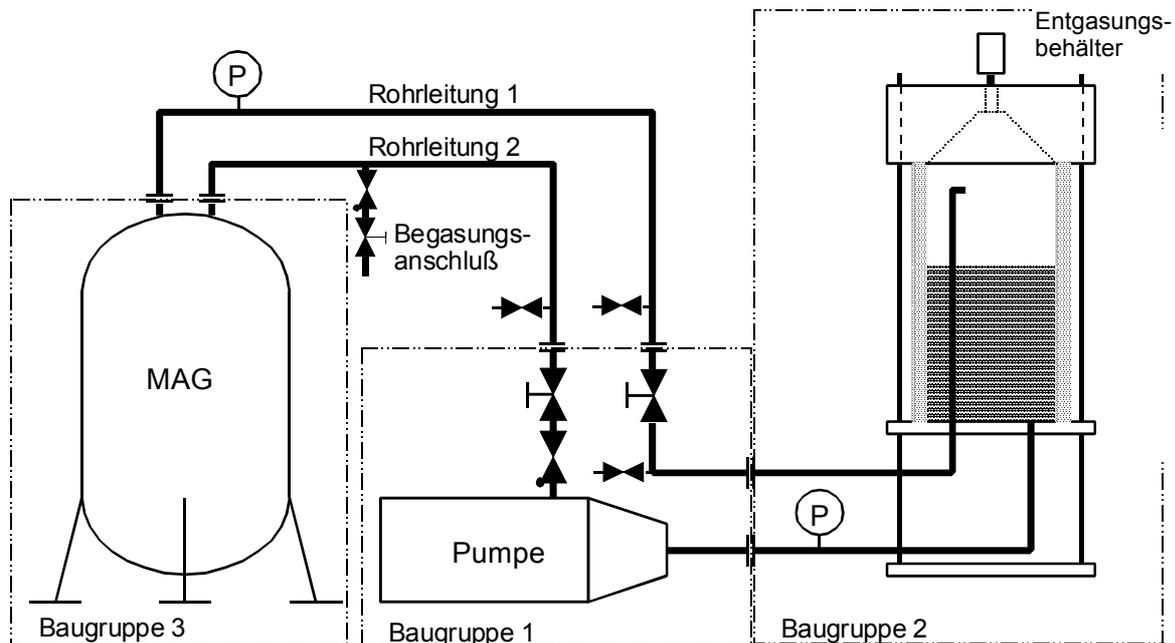


Bild 22 Demonstrationsanlage statische und dynamische Vakuumentgasung

Dem Inhaltswasser wird dabei stets eine kleine Menge Stickstoff zugeführt, um immer wieder genügend Gas zur Demonstration des Entgasungseffektes zur Verfügung zu haben. Bild 22 zeigt den Prinzipaufbau sowie die Demonstrationsanlage selbst. Die Anlage wurde gemeinsam von beiden Forschungsstellen erstmals auf der AGFW-Messe in Essen 1998 /24/

präsentiert und hat reges Interesse an den Forschungen hervorgerufen. Die in Kapitel 5 vorgestellten Problemanlagen zeigen eine Auswahl der u. a. daraufhin näher untersuchten Netze.

Den Unterschied zwischen statischer und dynamischer Entgasung zeigen die folgenden Bilder recht deutlich.



Bild 23 statische Vakuumentgasung



Bild 24 dynamische Vakuumentgasung

4 Feldmessungen in Fernwärmenetzen

Die theoretischen Überlegungen ließen erwarten, daß die Art der Druckhaltung sowie die Qualität des Nachspeisewassers erheblichen Einfluß auf den Gasgehalt der Fernwärmenetze hat. Deshalb wurden in Netzen von Energieversorgern und Sekundärnetzbetreibern gezielt Proben in Netzen mit unterschiedlichen Druckhaltungen untersucht.

Zugänglich waren Netze mit:

1. Trinkwassernachspeisung
 - Offenes Ausdehnungsgefäß
 - Kompressor-Druckhaltung ohne Membran
 - Kompressor-Druckhaltung mit Membran
 - Pumpendruckhaltung
2. Überspeisung aus dem Primärnetz
 - Kompressor-Druckhaltung mit Membran
 - Pumpendruckhaltung

Keines der untersuchten Netze war mit einer zentralen Entgasungsanlage ausgerüstet. Die Untersuchungsergebnisse wurden ausführlich in den Vorträgen /24,28/ dargestellt und in /29/ diskutiert.

Bild 25 zeigt ausgewählte Meßergebnisse der Feldmessungen bezüglich der Sauerstoffgehalte. Es wird deutlich, daß der Sauerstoffgehalt in keinem der untersuchten Netze den Grenzwert der VDI 20 35 überschreitet /25/.

Für Stickstoff gibt es einen derartigen Grenzwert bisher nicht. Aus Bild 26 ist abzulesen, daß mit Ausnahme des offenen Ausdehnungsgefäßes alle Netze im realen Betrieb eine Stickstoffbeladung aufweisen, die über der des Füllwassers, also meist der natürlichen Beladung des Trinkwassers von ca. 18 mg/l, liegt.

Das gilt auch für Netze mit Primärüberspeisung (Wasser zentral in thermischer Entgasung behandelt) Für Primärnetze sind an der Überspeisestelle Stickstoffgehalte von 4 bis 9 mg/l gemessen worden obwohl am Erzeuger 0,3 bis 1,5 mg/l anlagen. Die Netze sind reine Stahl-Kupfer-Netze. Nenneswerte Diffusion von Gasen ist somit auszuschließen.

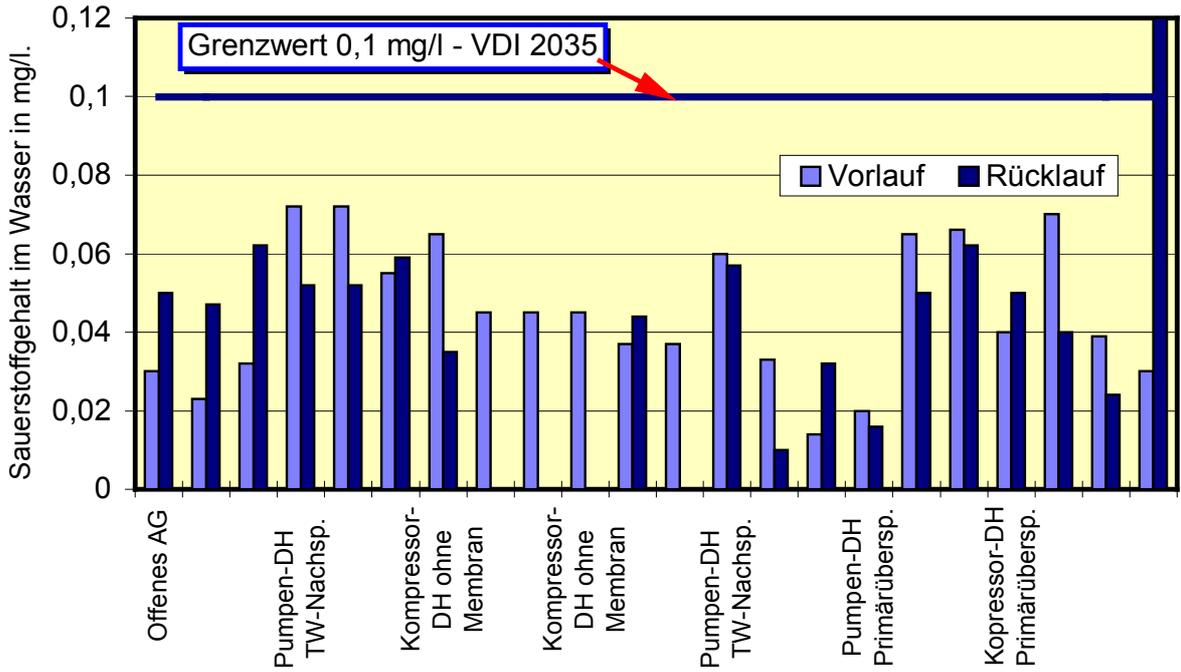


Bild 25 Feldmessungen Sauerstoffgehalt bei verschiedenen Druckhaltesystemen

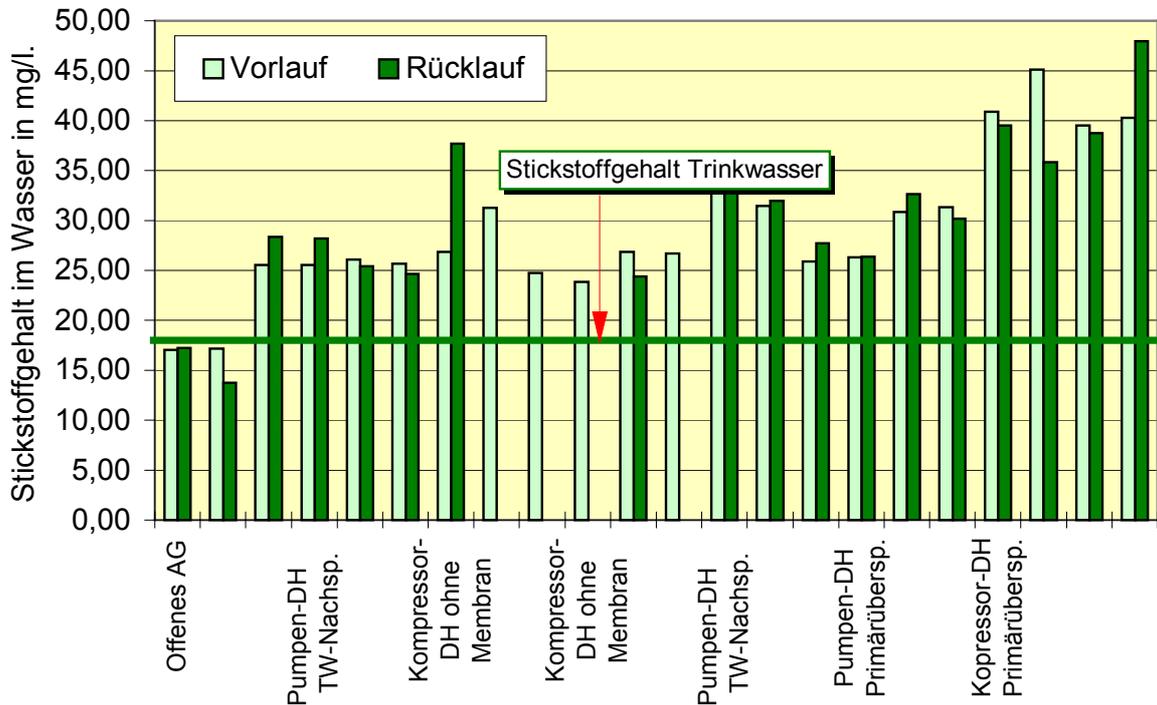


Bild 26 Feldmessungen Stickstoffgehalt bei verschiedenen Druckhaltesystemen

Als Ursachen für diese erhöhten Stickstoffgehalte kommen in Frage:

- Unterdruckbildung durch schlecht funktionierende Druckhaltungen
- Einschluß von Gasblasen beim Füllen der Anlagen und teilweisem Wiederbefüllen von Anlagenteilen nach Reparaturen

Die Gefahr der Bildung freier Gasblasen besteht vor allen Dingen an den sogenannten Hochpunkten der Netze. Das sind meist die Verbraucher auf der größten geodätischen Höhe. Am Hochpunkt herrscht der niedrigste Überdruck im System.

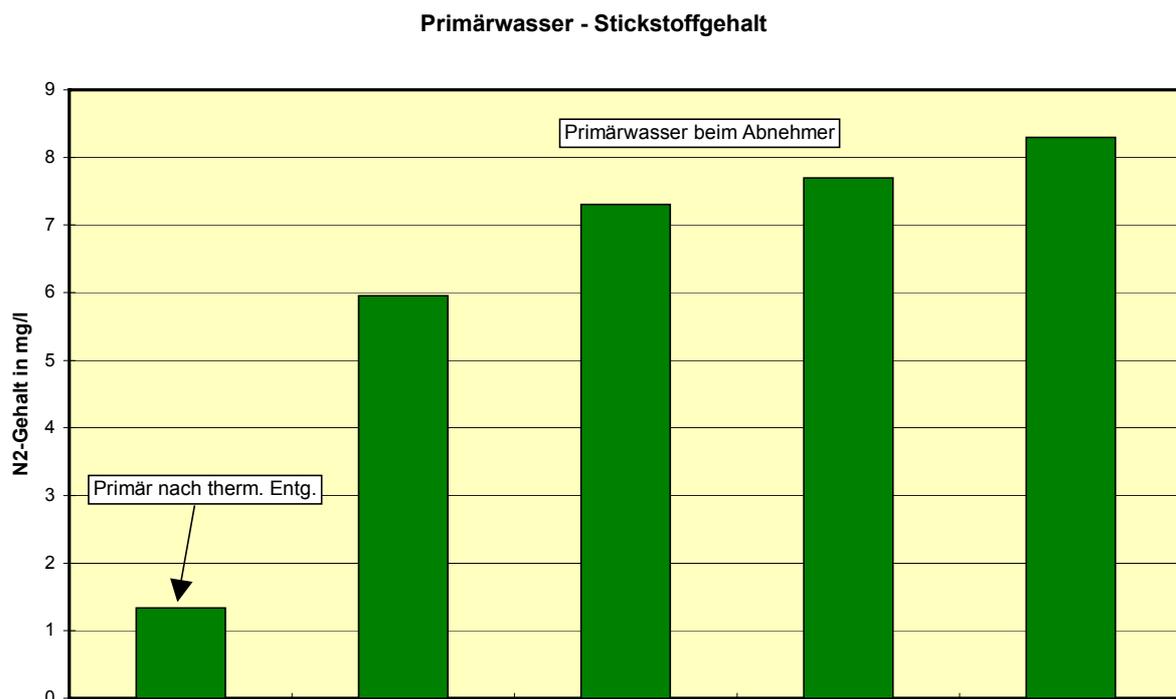


Bild 27 Beispiele für Stickstoffbeladung von Primärwasser bei Erzeuger und Abnehmer

Die untersuchten Netze weisen Überdrücke am Hochpunkt auf, die zwischen 0,3 bar und 2 bar liegen. Im Bild 28 sind den gemessenen Stickstoffwerten die Sättigungswerte am Hochpunkt (HP) zugeordnet. Dabei wurde die Sättigung einmal bezogen auf Gasatmosphäre angegeben (Luftsättigung). Da jedoch im Inhaltswasser keine relevanten Sauerstoffmengen mehr enthalten sind (siehe Bild 25), werden sich bildende freie Gasblasen zu fast 100 % aus N₂ bestehen können. Deshalb wurde auch der Wert 100% N₂-Sättigung eingetragen.

Die Untersuchungen haben eindeutig belegt, daß genau die Fernwärmenetze, bei denen die Sättigungswerte am Hochpunkt überschritten werden, erhebliche Probleme bei der Betriebsführung hatten.

Die Empfehlung der Hersteller von Druckhaltungen besagt, daß am Hochpunkt einer Anlage mindestens 0,3 bis 0,5 bar Überdruck herrschen sollen. Aus Bild 5 bzw. Anlage 7 läßt sich somit ableiten, daß für den sicheren Betrieb von Heiznetzen bezüglich des Stickstoffgehaltes ein Wert von 12 bis 15 mg/l nicht überschritten werden sollte. Bei Einhaltung dieses Grenzwertes dürfte an keinem Punkt des Netzes freier Stickstoff auftreten.

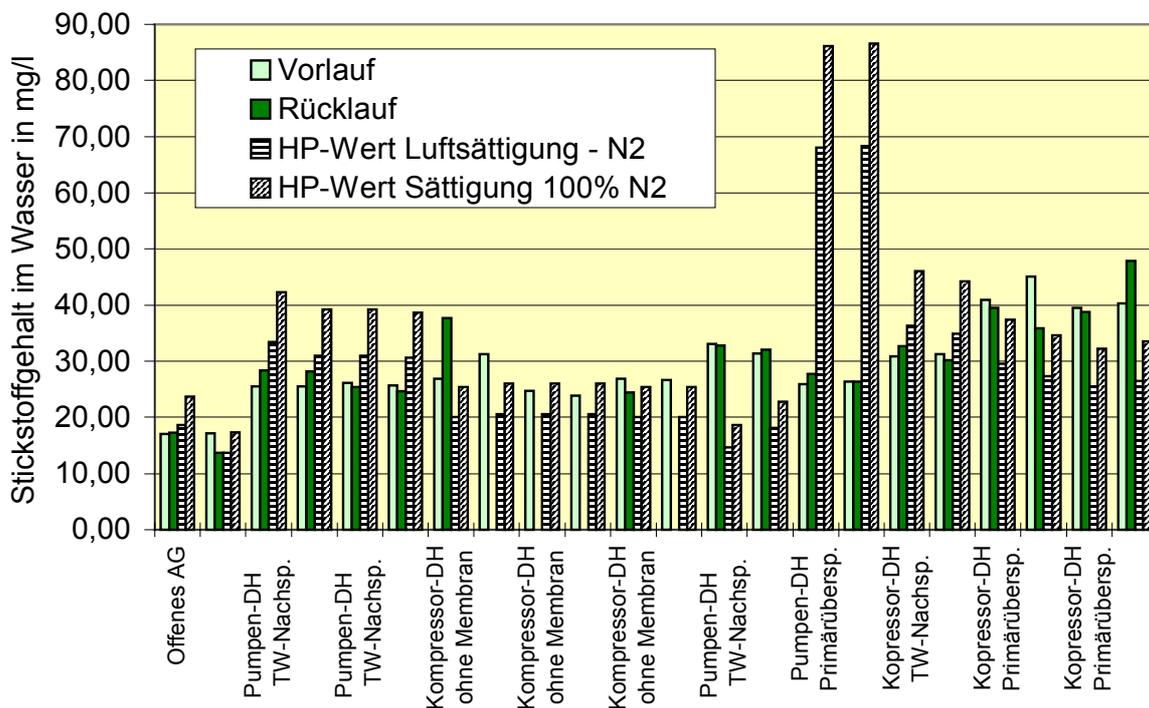


Bild 28 Feldmessungen - Stickstoffgehalt bei verschiedenen Druckhaltungssystemen mit theoretischen N_2 -Sättigungswerten am Hochpunkt (HP)

Die ausführliche Darstellung der Meßwerte der Feldmessungen für die einzelnen Netze enthält Anlage 10. Bezüglich Stickstoff wurde jedoch kein reales Netz gefunden, das Stickstoffkonzentrationen aufwies, die über der maximalen Löslichkeit bei Systemdruck- und Temperatur am Pumpendruckstutzen lagen.

5 Pilotanlage Vakuumentgasung

5.1 Funktionsprinzip der Pilotanlage

Ziel der neuartigen Entgasungsanlage ist es, den Gasgehalt des Wassers, insbesondere bezüglich der Hauptgaskomponenten Sauerstoff und Stickstoff soweit zu senken, daß eine Bildung freier Gase durch Desorption im Wasserkreislauf vermieden und der Gehalt an Gasen mit reaktiven Eigenschaften reduziert werden kann.

Dabei soll die Pilotanlage in Wassernetzen zum Einsatz kommen, für die der mit hohen Kosten verbundene Einsatz einer zentralen Wasseraufbereitung mit integrierter thermischer Entgasung nicht sinnvoll ist und die trotzdem hohe Anforderungen an die Reduzierung des Sauerstoffgehalts des Füll- und Nachspeisewassers vor Eintritt in die Anlage stellen.

Bisher bekannte Verfahren zur Entgasung von Wasser in Heizungsanlagen nutzen den Entgasungseffekt bei atmosphärischem Druckniveau. Einzelne Verfahren auch bei Drücken von $p < 0,1$ MPa absolut (Unterdruck).

Die Pilotanlage (Bild 29) nutzt gleichzeitig den Effekt der Druckentspannung und Versprühung über Düsen sowie der anschließenden Flüssigkeitsfilmbildung in einem unter einem Druck kleiner 0,1 MPa stehenden Gasraum. Der Unterdruck wird durch eine kontinuierlich fördernde Flüssigkeitspumpe erzeugt. Der Entgasungseffekt korrespondiert dabei sowohl mit dem Absolutdruck im Gasraum als auch mit der aus dem vorgeschalteten Netz resultierenden Temperatur des einströmenden Wassers. Zur Optimierung des Entgasungseffektes wird eine Volumenstromdifferenz in der Form $\dot{V}_{zu} < \dot{V}_{ab}$ genutzt.

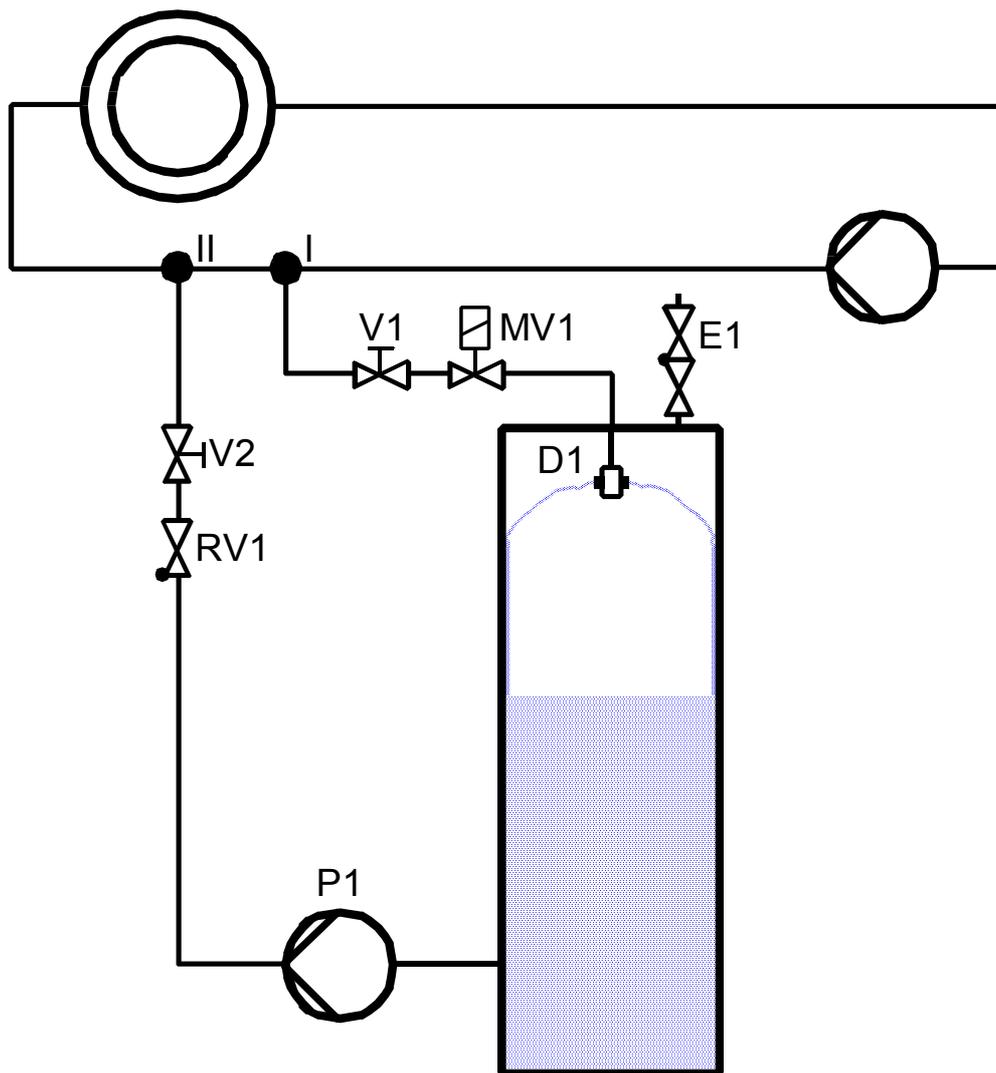


Bild 29

Grundschemata Pilotanlage

Die Entgasung kann maximal so lange kontinuierlich erfolgen, bis sich im Gasraum das für die einzelnen Gaskomponenten gültige Gleichgewicht des chemischen Potentials eingestellt hat.

Das gesättigte Gasvolumen muß dann über die Ausschubeinheit ausgeschoben werden; der Zyklus beginnt erneut. Der Behälter gewährleistet durch seine Geometrie und seine definierte Differenz zwischen Zu- und Ablaufvolumenstrom eine genügend lange Zykluszeit.

Startpunkt

Startpunkt der Entgasung ist eine vollkommen mit Wasser gefüllte Anlage. Das Ventil MV1 ist geschlossen. Die Ventile V1 und V2 sind geöffnet. Die Pumpe P1 fördert bei geschlossenem Magnetventil MV1 einen Volumenstrom zum Punkt II und erzeugt somit einen Gasraum im Behälter.

Entgasung

Bei sonst gleichen Bedingungen wird das Magnetventil MV1 geöffnet. Das zu entgasende Wasser aus dem Wasserkreislauf strömt dem Behälter über eine Düsen D1 zu. Die Düsen D1 sind dabei so ausgelegt, daß eine Druckentspannung bis auf das von der Pumpe P1 realisierte Druckniveau kleiner 0,1 MPa in einem Zug bei gleichzeitiger Versprühung und Tröpfchenbildung erfolgt. Die mit hoher Geschwindigkeit auf die Wandung des Behälters auftreffenden Wassertröpfchen bilden an der Wand des Behälters einen Flüssigkeitsfilm. Die Kombination beider Effekte ermöglicht eine lange Verweilzeit im bezüglich der auszutreibenden Gaskomponente ungesättigten Gasraum und somit einen Entgasungseffekt. Die Quasikontinuität des Entgasungsprozesses wird dadurch gewährleistet, daß der am Punkt I entnommene Volumenstrom über V1 so gedrosselt wird, daß der von der Pumpe P1 ins System zurückgeförderte geringfügig größer ist. Somit kann der Wasserspiegel im Behälter fallen und zusätzliches Entgasungsvolumen schaffen.

Gasausschub

Spätestens bei Erreichen der minimalen Zulaufhöhe der Pumpe P1 wird der Entgasungsvorgang unterbrochen. Die Pumpe P1 wird ausgeschaltet. Alle anderen Schaltstellungen bleiben erhalten. Wasser kann aus dem Wasserkreislauf infolge der Druckdifferenz in den Behälter strömen. Das Gasvolumen im Behälter wird verdichtet und über die Entgasungseinheit E1 ausgeschoben.

5.2 Test der Pilotanlage an der Fernwärmeversuchsanlage

Die Pilotanlage wurde auf die hydraulischen und thermischen Bedingungen in der WKS 1 im 4.WK der EV Halle zugeschnitten, bei der Firma OTTO HEAT gebaut und im Zeitraum 21.08. bis 10.09.1997 an der TU Dresden getestet und voreingestellt. Bild zeigt beispielhaft die Einbausituation in Wärmekomplexstationen (WKS) der Energieversorgung Halle (EV Halle).

Hauptdaten der Pilotanlage:

Nenndruck	PN 10
Temperatur t_{\max}	95 °C
Volumenstrom $\dot{V}_{p,\max}$	5 m ³ /h bei $\Delta p = 7$ bar
Druck Druckstutzen $p_{DS,\max}$	6 bar _ü

Um die in Halle vorliegenden Verhältnisse praxisnah zu simulieren wurden 2 Versuchsreihen gefahren.

1. Begasung des Sekundärkreises der Fernwärmeversuchsanlage mit **Preßluft** und anschließende Entgasung mittels der Pilotanlage - **VERSUCH 1**
1. Begasung des Sekundärkreises der Fernwärmeversuchsanlage mit **Stickstoff** und anschließende Entgasung mittels der Pilotanlage - **VERSUCH 2**



Bilder 29 + 30 Einbausituationen der Pilotanlage im Versorgungsbereich der EV Halle

5.3 Begasungsversuche

5.3.1 Versuch 1 - Begasung mit Preßluft

Der Sekundärkreis der FW-Versuchsanlage wurde vor Beginn des Tests ca. 2 h mit Preßluft begast. Die Sauerstoffmeßpunkte lagen am Ein- und Austritt der Entgasungsanlage.

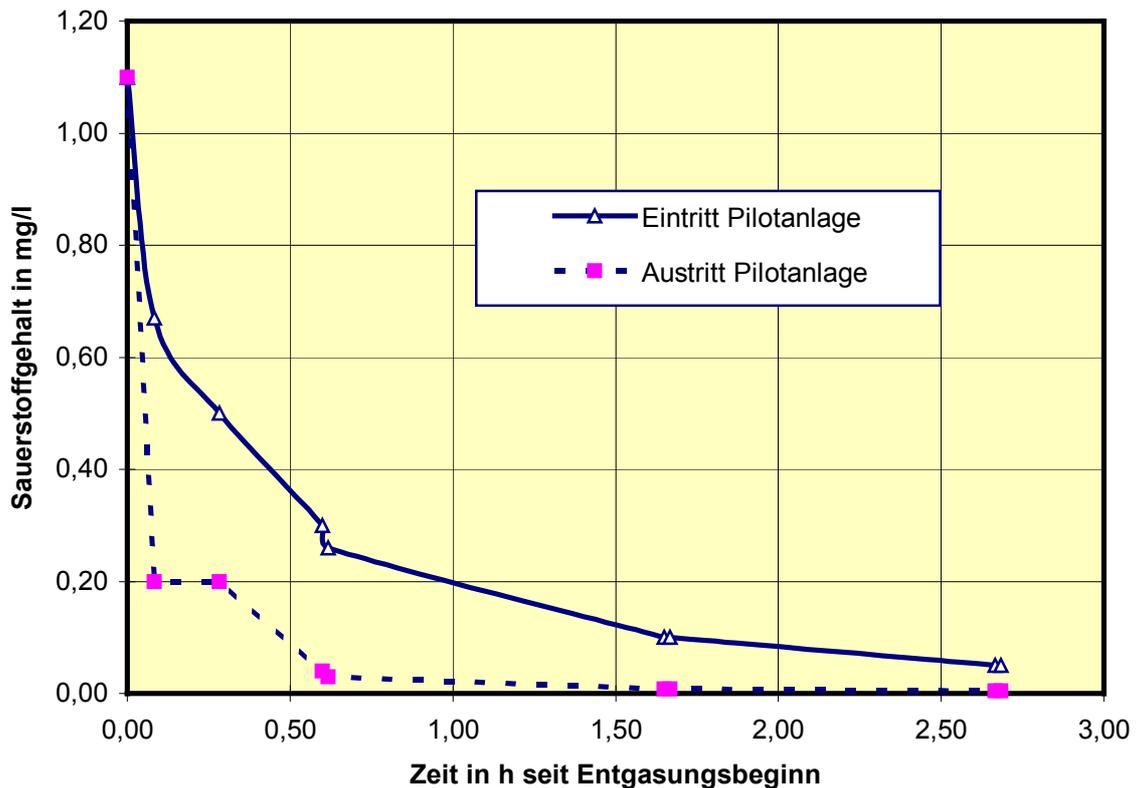


Bild 31 Test Pilotanlage nach Preßluftbegasung - Sauerstoffabbau

Mit dem im Kapitel 4 beschriebenen Meßverfahren erfolgte eine punktuelle Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Bild 31 zeigt den Sauerstoffabbau, Bild 32 den Stickstoffabbau im Versuchsverlauf. Die Anlage besteht aus Stahl. Begasungs- und Meßpunkt lagen räumlich getrennt. Dementsprechend war mit Korrosion zu rechnen. Am Meßpunkt Eintritt in die Entgasungsanlage konnte bezüglich Sauerstoff eine Aufladung auf $1,3 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$ simuliert werden.

Bezüglich Stickstoff ist eine wesentlich höhere Aufladung zu verzeichnen, so daß Sauerstoffabbau durch Korrosion stattgefunden haben muß. Auch während der Entgasung über die Pilotanlage überlagern sich bezüglich Sauerstoff in nur schwer zu quantifizierender Weise Entgasung und Korrosionsvorgänge.

Der Stickstoffabbau durch die Entgasungsanlage wird in Bild 32 gezeigt. Es wird deutlich, daß die Entgasungsleistung - wie erwartet - bei hohen Stickstoffgehalten deutlich höher ist als bei kleinen Stickstoffgehalten. Zu Beginn des Versuches wurden in einem Zug ca. 32 mg_{N2} /l entgast, am Ende des Versuches nur noch ca. 3 mg/l.

Die Entgasungsanlage entnimmt stets nur einen Teilstrom aus dem Sekundärnetz. Setzt man das durch die Pilotanlage entgaste Netzvolumen ins Verhältnis zum gesamten Netzvolumen, so wird deutlich, daß zur Halbierung des Ausgangswertes das Anlagenvolumen etwa 3 mal die Entgasungsanlage durchlaufen mußte. Nach 3,5 Durchläufen ist der im Kapitel 4 als unkritisch herausgearbeitete Grenzwert von 10 mg_{N2} /l unterschritten.

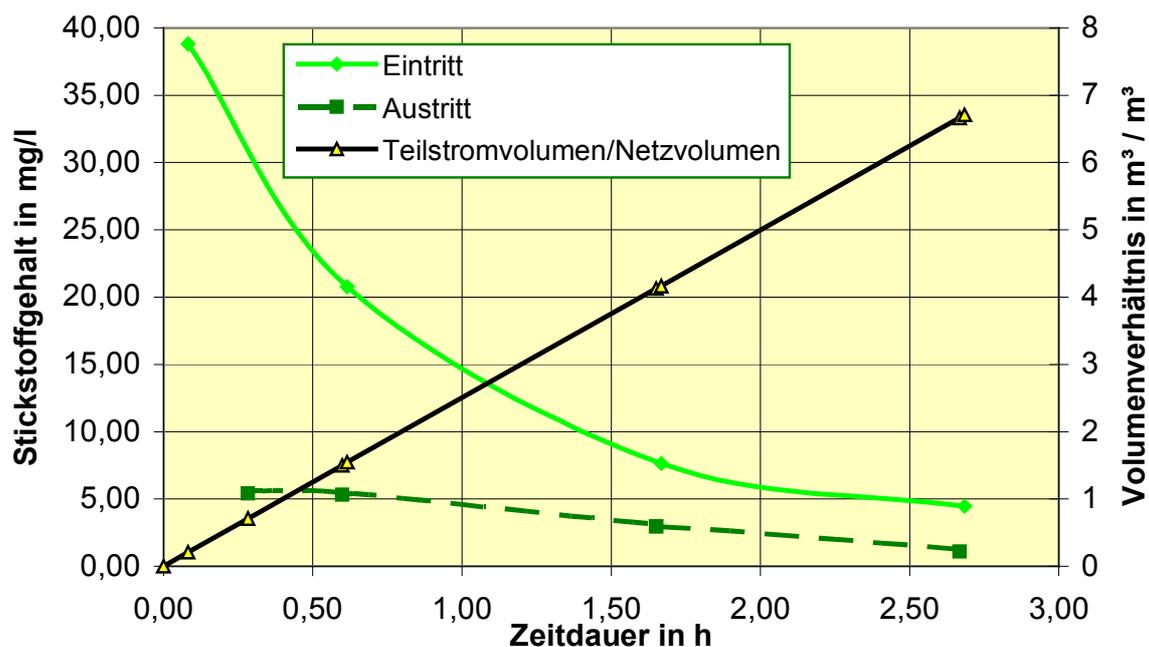


Bild 32 Test Pilotanlage nach Preßluftbegasung - Stickstoffabbau

5.3.2 Versuch 2 - Begasung mit Stickstoff

Um das Verhalten der in realen Netzen dominanten Gaskomponente Stickstoff zu prüfen, wurde als Ausgangspunkt für den Versuch 2 die Fernwärmeversuchsanlage 1 Stunde mit Stickstoff begast. Die Sauerstoffkonzentration sollte bei diesem Versuch bewußt keine Rolle spielen. Im Sekundärnetz stellte sich eine Stickstoffkonzentration von 69 mg/l ein (Bild 33).

Diese hohe Stickstoffbeladung konnte bisher in praxi noch nicht nachgewiesen werden. Bei den spezifischen Bedingungen der Fernwärmeversuchsanlage mußte das Netzinhaltswasser 3,5 mal die Entgasungsanlage durchlaufen, um den Ausgangswert zu halbieren. Nach 5 Durchläufen lag der Stickstoffgehalt unter 10 mg/l.

Da die simulierte Stickstoffkonzentration deutlich über allen bisher gemessenen Praxisdaten lag, ist nicht auszuschließen, daß sich an Hochpunkten der Versuchsanlage Stickstoffblasen bilden konnten. Eine direkte Vergleichbarkeit mit Versuch 1 ist nur bedingt gegeben.

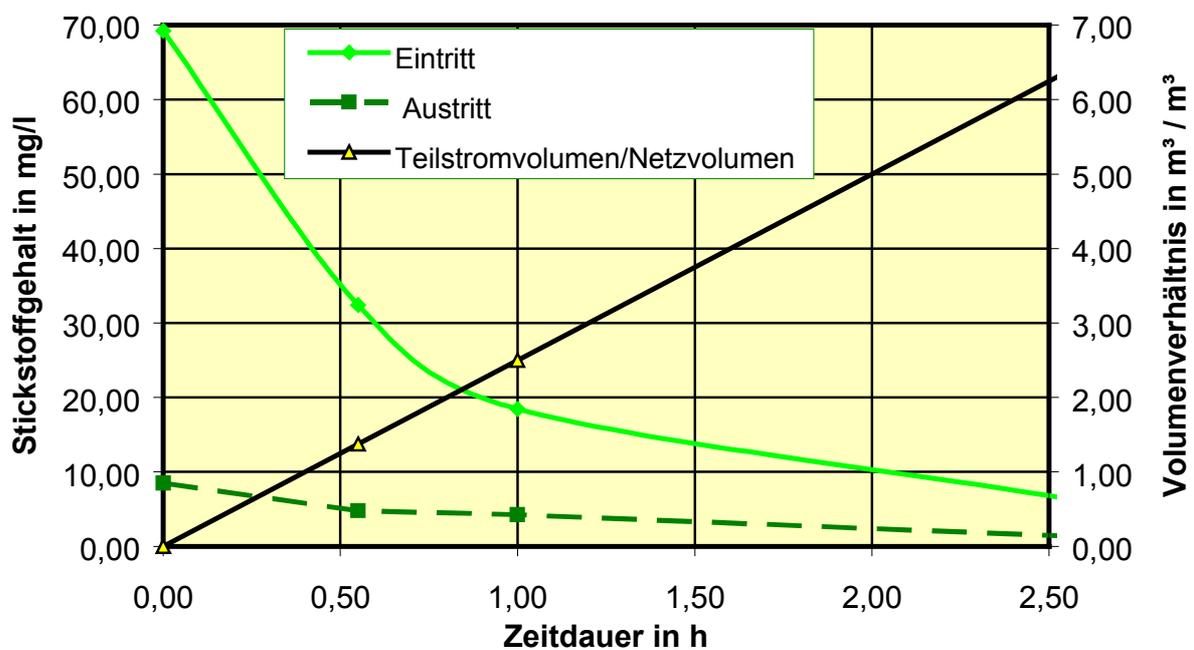


Bild 33 Test Pilotanlage nach Stickstoffbegasung - Stickstoffabbau

5.4 Vergleich der Versuche

Die Versuche 1 und 2 wurden mit identischen Druck-, Temperatur- und Volumenstrombedingungen bei gleichen Entgasungszyklen gefahren. Im Versuch 1 wurde der als unkritisch anzusehende Grenzwert von 10 mg/l nach nur 3,5 Durchläufen des gesamten Netzinhalts

durch die Pilotanlage erreicht. Im Versuch 2 wurden dazu 5 Durchläufe benötigt, wobei zu beachten ist, daß der Ausgangsgehalt an Stickstoff im Versuch 2 das 1,8fache betrug, jedoch nur das 1,4fache an Entgasungszyklen benötigt wurde.

Tabelle 3 Vergleich der absoluten Entgasungsleistung

Volumenverhältnis Teilstrom- / Netzvolumen	spezifische Entgasungsleistung Netz in mg _{N2} /l Netzvolumen	
	Versuch 1	Versuch 2
1	17	28
3	26	52
5	32	59

Absolut gesehen liegt, wie in Tabelle 3 dargestellt, die höhere Entgasungsleistung im Versuch 2. Das entspricht dem Theorieansatz, daß bei hoher Potentialdifferenz zwischen „stickstoffreichem“ Netzwasser und „stickstoffarmen“ Gasraum eine hohe spezifische Entgasungsleistung pro durchgesetzter Volumeneinheit Netzwasser zu erreichen ist.

5.5 Praxistest in der WKS 1 im 4. WK

5.5.1 Messungen vor Einbau der Pilotanlage

In den Monaten Juli bis September erfolgen in den Netzen erfahrungsgemäß häufig Instandsetzungs- und Reparaturarbeiten. Deshalb waren auftragsgemäß die Sauerstoff- und Stickstoffwerte an von der EV Halle festgelegten Probenahmepunkten im August und vor Inbetriebnahme der Pilotanlage zu erfassen. Die eventuelle Differenz zwischen den beiden Messungen sollte den Einfluß dieser Arbeiten auf den Gasgehalt des Netzinhaltswassers quantifizieren. Erwartet wurde keine nennenswerte Änderung des Sauerstoff-, sondern des Stickstoffgehaltes. Folgende Probenahmepunkte wurden durch die EV Halle zur Verfügung gestellt bzw. an der Pilotanlage installiert.

1. SRL - Sekundärrücklauf - sogenannter „kalter Vorlauf“, also auf Druckseite der Pumpe und vor dem Wärmeübertrager
2. SVL - Sekundärvorlauf - am Austritt des Wärmeübertragers 2
3. PRL - Primärrücklauf
4. APL - Austritt Pilotanlage

Die konkreten Meßtage waren der 07. August 1997 bzw. der 06. Oktober 1997. Tabelle 4 zeigt die Netzparameter und die gefundenen Gasgehalte. Das Inhaltswasser des Sekundärnetzes war an beiden Tagen sehr milchig und bildete mit den aufsteigenden Gasbläschen eine leicht schaumige, fast ölige Wasseroberfläche.

Tabelle 4 Meßergebnisse der Voruntersuchungen

Größe	Einheit	SRL	SVL	PRL
		Meßtag 07.08.1997		
p	bar	(4,3)	5,8	3,3
t	°C	64	74	68
O ₂	µg/l	24 ± 2	39 ± 2	23 ± 2
N ₂	mg/l	36,3 ± 2	35,5 ± 2	7,8 ± 0,5
		Meßtag 06.10.1997		
p	bar	(4,3)	6,0	3,4
t	t	55	84	62
O ₂	µg/l	120 ± 10	23 ± 3	15 ± 1
N ₂	mg/l	46,8 ± 3	39,3 ± 2	7,5 ± 0,5

Bei Vergleich beider Meßtage wird deutlich:

- Das Primärnetzwater erfüllt die VDI-Richtlinie bzgl. des O_2 -Wertes und zeigt zwischen beiden Meßtagen keine signifikante Änderung des Stickstoffgehaltes.
- Der N_2 -Gehalt im Sekundärnetz ist deutlich angestiegen.
- Der Sauerstoffmeßwert am Meßpunkt SRL liegt über dem Grenzwert

Letzteres kann ohne weiters durch die relativ lange Entleerungsleitung bedingt sein. Der Fehler kann durch Bildung von Gasblasen in der Entleerungsleitung verursacht werden. Das könnte auch den deutlich höheren N_2 -Wert gegenüber dem Meßwert SVL erklären. Andererseits wurde zur Interpretation der Werte aus den Betriebsunterlagen der Station die Nachspeisemengen Primärwater übernommen und in Bild 34 dargestellt. Da unmittelbar vor dem 6.10.1997 deutlich erhöhte Primärnachspeisung zu verzeichnen ist, kommen auch die bekannten Probleme bei der in Halle angewendeten Technologie zum Füllen von Einrohrheizungen in Betracht.

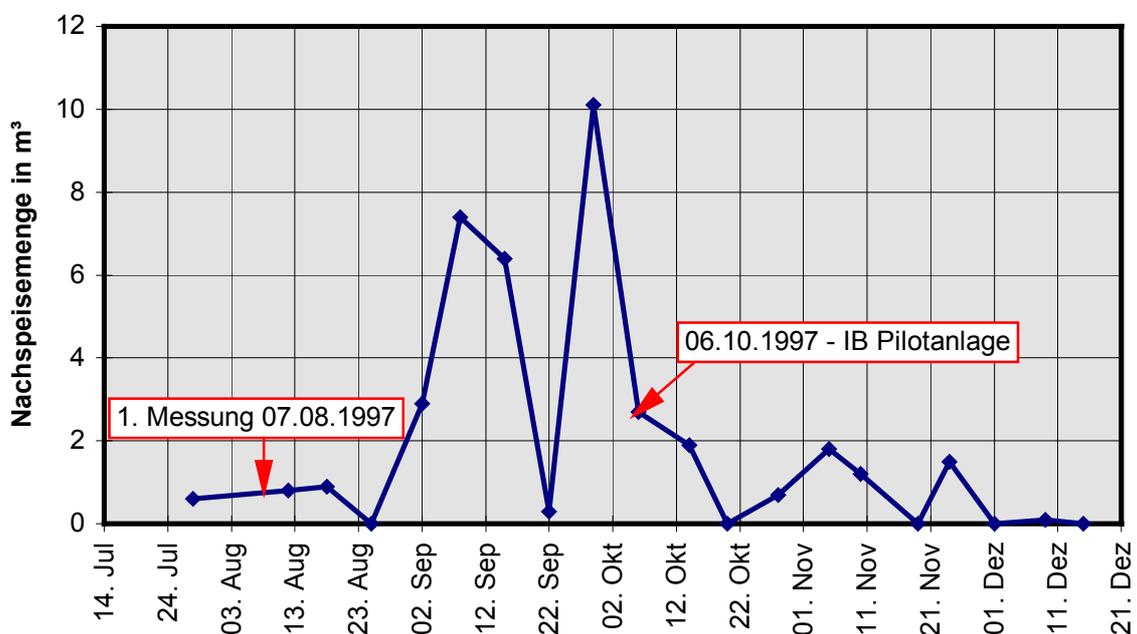


Bild 34

Nachspeisemengen WKS 1 im 4.WK der EV Halle

Vergleicht man die Stickstoffkonzentrationen am 6.10.97 für den Punkt SVL (40 mg /l) mit der maximalen Löslichkeit in Stickstoffatmosphäre nach HENRY von 35,2 mg /l bei 70 °C und 1 bar_ü, so ist das Inhaltswasser bei Bedingungen am Hochpunkt leicht übersättigt.

5.5.2 Betrieb der Pilotanlage

Am 6.10.1997 erfolgte die Inbetriebnahme der Pilotanlage zur Entgasung von Heizwasser des Sekundärnetzes der WKS 1. Sie wurde an dem in Anlage 1 gekennzeichneten Netzabschnitt integriert. Die unmittelbare Inbetriebnahmephase wurde durch punktuelle Messungen am Ein- und Austritt der Entgasungsanlage begleitet, wobei die Meßwerte am Eintritt in diesem Fall den aktuellen Gasgehalt im Sekundärnetz widerspiegeln.

Bild 35 dokumentiert den Stickstoffabbau. Sofort nach Inbetriebnahme der Anlage konnten austrittsseitig N₂-Konzentrationen < 5 mg/l gemessen werden. Nach weniger als 2 Tagen wies das gesamte Netzinhaltswasser N₂-Gehalte < 10 mg/ l auf. Die Leistungsfähigkeit der Pilotanlage kann somit auch unter Praxisbedingungen als nachgewiesen gelten.

Parallel zur N₂-Gehaltsmessung diente ein normaler Gaszähler zur quantitativen Erfassung der ausgeschobenen Gasmenge. Wählt man die ausgeschobene Gasmenge in den ersten 24 h als Bezug so wird mit der ausgeschobenen 1,32 m³ Gasvolumen folgende Sinnfälligkeitsprüfung möglich.

$$x_{N_2} = \frac{V_{\text{Netz}} \cdot x_{N_2,1} - V_{\text{Gas},1,2} \cdot \frac{1}{v_{N_2}(30^\circ \text{C}, 1\text{bar})}}{V_{\text{Netz}}}$$

$$x_{N_2} = \frac{102 \text{ m}^3_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 40 \text{ mg}_{\text{N}_2} / \text{l}_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1320 \text{ l}_{\text{N}_2}}{0,899 \text{ g}_{\text{N}_2} / \text{l}_{\text{N}_2}}}{102 \text{ m}^3_{\text{H}_2\text{O}}} = 25,6 \text{ mg}_{\text{N}_2,24} / \text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Vergleicht man den so ermittelten Wert mit dem Meßwert 24,7 mg/l am Eintritt nach 13 Stunden, so wird die Entgasungsleistung der Pilotanlage nochmals bestätigt. Bild 38 zeigt die erreichte Wasserqualität.

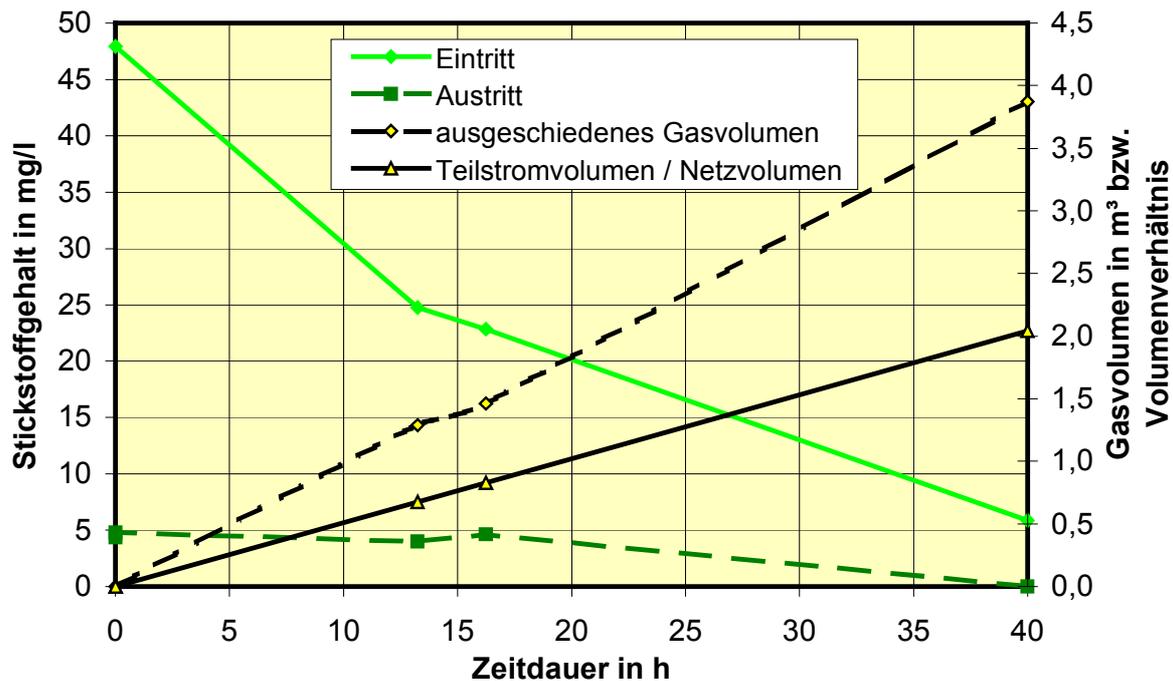


Bild 35 Stickstoffabbau durch Pilotanlage in der WKS1 im 4. WK der EV Halle

Die Anlage lief im kontinuierlichen Entgasungsbetrieb bis zum 07.11.1997. Tabelle 5 enthält die Werte der Kontrollmessung an diesem Tag.

**Bild 36**

Wasserprobe

aus dem Heiznetz nach 13 Stunden Betrieb der Pilotanlage

5.5.3 Verhalten der Anlage nach Außerbetriebsetzung der Pilotanlage

Die Pilotanlage war in der WKS 1 einen Monat in Betrieb. Die Differenz der N_2 -Gehalte zwischen Ein- und Austritt kann Indiz dafür sein, daß ständiger Gaseintrag in das System stattfindet. Deshalb erfolgte am 7.11.1997 nach der Kontrollmessung die Außerbetriebsetzung, um die zu erwartende Wiederbeladung des Netzes mit Gasen praktisch zu untersuchen.

Tabelle 5 Meßergebnisse Wiederbeladung Netz der WKS 1 im 4.WK

GöÙe	Einheit	SRL	SVL
		Meßtag 07.11.1997	
p	bar	(4,1)	5,8
t	°C	57	57 (80)
O ₂	µg/l	67 ± 5	30 ± 5
N ₂	mg/l	4,8 ± 0,5	3,3 ± 0,5
		Meßtag 15.12.1997	
p	bar	(4,5)	6,0
t	t	66	107
O ₂	µg/l	23 ± 3	25 ± 3
N ₂	mg/l	31,8 ± 2	27,3 ± 2

Die Kontrollmessung vom 15.12.1997 (Tabelle 5) ergab einen deutlichen Anstieg des Stickstoffwertes. Im Bild 37 sind im Gegensatz zu Bild 36 deutlich Gasbläschen zu erkennen. Der Sauerstoffwert veränderte sich erwartungsgemäß kaum, da korrosive Vorgänge an den eisenhaltigen Werkstoffen den Sauerstoff verbrauchen.



Bild 37 Wasserprobe aus dem Heiznetz der WKS 1 im 4.WK am 15.12.1997

5.6 Wertung des Einsatzes der Pilotanlage

Die gemeinsam von der Firma OTTO HEAT und der TU Dresden, Professur Energiewirtschaft entwickelte Pilotanlage zur Entgasung von Wasser hat sowohl im Versuchsbetrieb, als auch im Praxiseinsatz in der WKS 1 im 4.WK der EV Halle bewiesen, daß in kürzester Zeit eine Entgasung des Netzwassers von eintrittsseitig bis zu 70 mg/l Stickstoff auf weniger als 5 mg/l im Gesamtnetz erfolgen kann. Dieser Netzzustand kann stabil gehalten werden.

Das Anlagenkonzept kann die Folgen von Gas (Luft)-Einbrüchen in das Fernwärmenetz bezüglich nicht reaktiver Komponenten wie Stickstoff sicher vermeiden. Die Gaskomponente Sauerstoff ist vor Erreichen der Entgasungsanlage durch korrosive Vorgänge verbraucht und kann somit einer zielgerichteten Entgasung nicht zugeführt werden. In Kunststoff- und Edelstahlsystemen sowie bei der zielgerichteten Entgasung von Nachspeisewasser aus dem Trinkwassernetz wirkt die entwickelte Anlage auch bezüglich der Komponente Sauerstoff.

In der WKS 1 im 4. WK konnte die nach ca. 40 h erreichte N_2 -Konzentration im Netz von < 5 mg/l über 1 Monat stabil gehalten werden, wobei die immer noch verbliebene Entgasungsleistung von ca. $1,5 \text{ mg}_{N_2}/\text{l}$ ein Indiz für ständigen Gaseintrag in das Netzwasser sein kann. Die während der Stillstandsphase 7.11. bis 15.12 1997 eingetretene Wiederbeladung auf ca. $27 \text{ mg}_{N_2}/\text{l}$, also ca. $\frac{3}{4}$ des Ausgangswertes bei Inbetriebnahme der Anlage am 6.10.1997, spricht ebenfalls dafür.

Die N_2 -Werte liegen deutlich über den für Trinkwasser mit 16 ... 20 mg/l üblichen. Der Gasanstieg kann also nicht allein durch bloße Trinkwassernachspeisung im Abnehmerbereich bedingt sein. Einschlüsse von Luft beim Füllvorgang oder nicht bzw. schlecht funktionierende Be- und Entlüfter kommen z. B. als Ursachen in Frage.

6 Ausgewählte Problemanlagen

6.1 Netz mit hohen Wasserstoffgehalten

6.1.1 Ausgangspunkt und Messungen

Die WG Aufbau Dresden hatte festgestellt, daß in mehreren Wärmeversorgungsnetzen teilweise erhebliche Gasgehalte des Heizwassers auftreten, die die Betriebsführung bis hin zum Ausfall von Heizkörpern beeinträchtigen. Zunächst wurde, wie bei der Mehrzahl der Feldmessungen Stickstoff als Ursache vermutet.

Um die Wirksamkeit des Einsatzes der Entgasungsanlage nachzuweisen, wurden mit begleitenden Messungen die Veränderung der wichtigsten im Heizungsinhaltswasser gelösten und freien Gase erfaßt und bewertet.

Im Zeitraum März bis Mai 1998 wurden in folgenden Häusern der WG Aufbau Dresden Proben zur Bestimmung des Gehalts an freien und gelösten Gasen genommen:

- Lauensteiner Straße 43
- Lauensteiner Straße 51
- Hepkestraße 99

Tabelle 6 enthält die Ergebnisse der Messungen, wesentliche Betriebsparameter an den jeweiligen Meßtagen sowie die maximale Gaslöslichkeit am Hochpunkt der Anlage.

Lauensteiner Straße 43

Die 1. Messung in der Lauensteiner Straße 43 erfolgte, weil erhebliche Gasmengen, die Zirkulation in einzelnen Mieterbereichen immer wieder zum Erliegen brachten. Wie die Meßwerte vom 26.3.1998 belegen, ist offensichtlich freier Wasserstoff die Ursache der Zirkulationsprobleme. Geht man davon aus, daß am höchsten Punkt der Anlage (HP) 0,5 bar Überdruck herrschen, so ist immer noch mit der Freisetzung folgender Wasserstoffmengen zu rechnen:

$$\begin{aligned}
 \text{Freier H}_2 \text{ am HP} &= \text{Meßwert H}_2 - \text{Sättigungswert H}_2 \text{ am HP} \\
 &= 2,10 \text{ mg / l} - 1,83 \text{ mg/l} \\
 &= 0,17 \text{ mg / l} \\
 &= \mathbf{1,52 \text{ ml / l}} \quad \quad \quad \mathbf{(bei 51 \text{ }^\circ\text{C und 0,5 bar}_\text{Ü})}
 \end{aligned}$$

Tabelle 6 Meßwerte WG Aufbau Dresden 1998

Wert	Einheit	Lauensteiner 43 26.3.1998	Lauensteiner 43 07.05.98	Lauensteiner 51 17.04.98	Hepkestraße 99 07.05.98
Sauerstoff	µg/l	20	17	3	14
Stickstoff	mg/l	9,00	4,87	24,59	5,74
Wasserstoff	mg/l	2,1	0	1,8	0,3
Methan	mg/l	0	0	0	0
Temp. Probe- nahme	°C	35	35	35	25,4
p_VL	bar	?	?	?	?
t_VL	°C	64,3	48,8	64,3	45,9
p_RL	bar	2,2	2,1	2,2	2
t_RL	°C	37,7	37,2	39	38,8
stat. Höhe in m	m				
Überdr. HP bar	bar Ü	0,5	0,5	0,5	0,5
tv+tr/2	°C	51	43	51,65	42,35
Sättigungswert N ₂ aus Luftatm.	mg/l	16,01	16,86	15,96	16,95
Sättigungswert bei 100 % N ₂	mg/l	20,27	21,34	20,20	21,45
Sättigungswert H ₂ am HP	mg/l	1,83	1,9	1,83	1,9

Herrschen nur noch 0,3 bar Überdruck am Hochpunkt, so ergibt sich folgendes Bild:

Freier H ₂ am HP	=	Meßwert H ₂	-	Sättigungswert H ₂ am HP
	=	2,10 mg / l	-	1,59 mg/l
	=	0,51 mg / l		
	=	5,24 ml / l		(bei 51 °C und 0,3 bar_ü)

Aus 1 m³ Netzinhaltswasser wollen also 1,5 bis 5 Liter Wasserstoff eine freie Gasblase bilden. Diese Mengen sind offensichtlich die Ursache für die aufgetretenen Zirkulationsstörungen. Da keine nennenswerten Mengen an gelöstem Eisen (0,01 mg/l) gefunden wurden, kann Korrosion kaum Ursache für die gefundenen Wasserstoffmengen sein.

In Frage kommen biologische Prozesse, wie z. B. die Zersetzung der Fette der Formstücke des eingesetzten Preßfittingsystems.

Nach Einbindung der Vakuum-Entgasungsanlage- Entgasungsanlage konnte bei der Kontrollmessung am 07.05.1998 kein Wasserstoff mehr nachgewiesen werden. Der Stickstoffgehalt wurde soweit abgesenkt, daß freie Stickstoffblasen im System nicht zu erwarten sind.

Lauensteiner Straße 51

Um abzuklären, ob auch in weiteren Netzen der WG Aufbau der Wasserstoff eine Ursache der Zirkulationsstörungen sein könnte, wurde eine Messung in der Lauensteiner Straße 51 vorgenommen. Auch hier wurde Wasserstoff gefunden, der bei Netzdrücken unter 0,5 bar_ü als freies Gas auftreten kann.

Hepkestraße 99

Nachdem in der Lauensteiner Straße 43 durch Einsatz der Vakuumentgasungsanlage die Zirkulationsunterbrechungen beseitigt werden konnten, wurde die Anlage in die Hepkestraße 99 umgesetzt.

Ein Probenahme vor Inbetriebsetzung der Entgasungsanlage erfolgte hier nicht. Den Netzzustand nach ca. 20-stündigem Betrieb gibt die Messung am 07.05.1998 wieder. Der Stickstoffwert konnte auf einen unbedenklichen Wert abgesenkt werden. Die Wasserstoffbelastung ist bezüglich der Gefahr der Bildung freier Gasblasen als unbedenklich einzuschätzen und dürfte nach weiteren 24 bis 48-stündigem Betrieb wie in der Lauensteiner Straße 43 auf nicht mehr nachweisbare Restmengen zurückgehen.

6.1.2 Wertung des Einsatzes der Entgasungsanlage

Die in den beprobten Netzen der WG Aufbau gefundenen Mengen an Wasserstoff sind als Ursache für die aufgetretenen Zirkulationsprobleme einzuschätzen. Bild 38 stellt die gemessenen Gasgehalte den Sättigungswerten nach HENRY gegenüber. Es wird deutlich, daß der Stickstoff - sonst meist Hauptursache der Zirkulationsprobleme - hier nicht Ursache war.

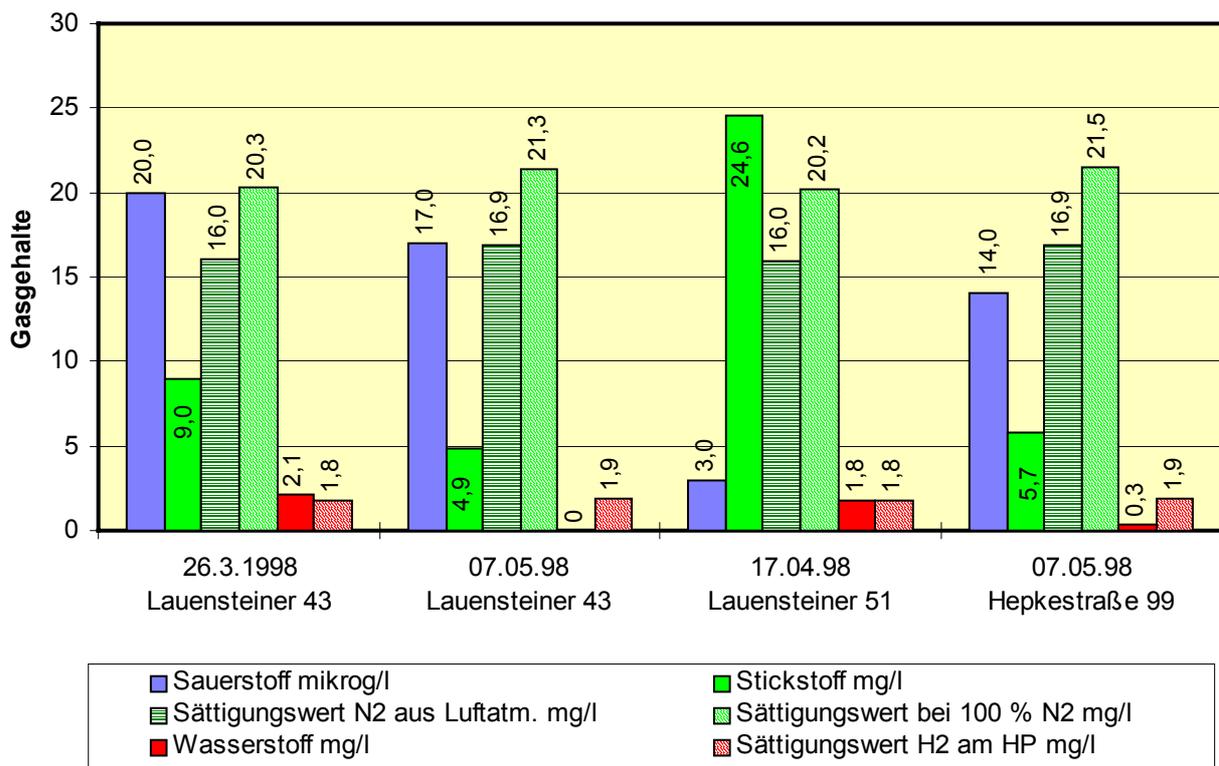


Bild 38

Ergebnisse der Messungen WG Aufbau Dresden

Der Einsatz der Vakuumentgasungsanlage konnte die aufgetretenen Probleme beseitigen. Da die Entgasung mit einer erheblichen Schaumbildung verbunden war, ist jedoch nicht auszuschließen, daß es nach Ausbau der Anlage zu einer Wiederbeladung der Netze infolge Zersetzung noch verbliebener Fette und Öle kommt.

6.2 Netz mit kombiniertem Heiz-Kühl-Betrieb

6.2.1 Grund der Messungen

Im Heiznetz der Lufthansa Basis FRA PL/L Frankfurt am Main kommt es zu teilweise erheblichen Reduzierungen der Leistungsabgabe der Klimakonvektoren (Fan-Coil`s).

Untersuchungen zum Sauerstoffgehalt, vorzugsweise außerhalb der Heizperiode, lagen vor. Zur Unterersetzung dieser Untersuchungen im aktiven Heizbetrieb wurden Messungen des Sauerstoffgehalts O_2 vor Ort vorgenommen, spezielle Proben zur Bestimmung des Stickstoff- N_2 - und Methangehalts CH_4 gezogen sowie eine Probe zur Bestimmung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit, der Anteile an gelöstem und Gesamteisen entnommen.

6.2.2 Meßergebnisse, Beobachtungen

Nachstehende Netzpunkte wurden beprobt:

1. Vorlaufsammler in der Heizzentrale (VL-Sammler) (s. a. Bild 19)
2. Rücklaufsammler in der Heizzentrale (RL-Sammler)
3. Austritt eines Fan-Coil`s (Fan-Coil)

Die folgende Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse.

Bei der bereits am 29.01.1998 erfolgten Besichtigung durch die Fa. OTTO HEAT war bereits festgestellt worden, daß von den beiden Druckhaltegefäßen eines infolge fehlenden Stickstoffpolsters nicht funktioniert. Das zweite Gefäß konnte wegen fehlender Absperrmöglichkeit mit Entleerung im laufenden Betrieb nicht geprüft werden.

Ein sichtbarer Anteil an festen Korrosionsprodukten war nur am Austritt Fan-Coil`s zu verzeichnen. Allein die beobachtete Schichtdicke der Korrosionsprodukte an der Probestelle kann Grund für eine deutliche Reduzierung der Heizleistung der Fan-Coil`s sein.

Tabelle 7 Meßergebnisse Flughafen Frankfurt / a. Main

Meßgröße	Einheit	VL-Sammler	RL-Sammler	Fan-Coil
Temperatur	°C	42,5	35 ...40	40
Druck	bar _ü	4,2	3,2	
Sauerstoff O ₂ vor Ort	mg/l	0,03	<0,02	¹
Stickstoff N ₂ (Sauerstoff O ₂) ²	mg/l	19,2 (<0,2)	17,0 (<0,2)	17,3 (<0,2)
Methan CH ₄ ²	mg/l	0,7	0,7	0,7
Leitfähigkeit	µS/cm	429	428	429
Gesamteisen	mg/l	0,123	0,051	0,085
gelöstes Eisen	mg/l	0,017	0,009	0,013

6.2.3 Auswertung

Der Stickstoffgehalt liegt mit durchschnittlich 17 mg/l in einem Bereich, der bei funktionierender Druckhaltung bis 40 °C keine Bildung nennenswerter freier Gase im System erwarten läßt. Bild 39 zeigt, daß unter den am Meßtag vorgefundenen Bedingungen (ca. 1,2 bar am Hochpunkt der Anlage bei 25 m Höhe und 40 °C) sogar Untersättigung vorliegt. Ab Temperaturen von 50 °C kann es am Hochpunkt zur Bildung freier Gasblasen kommen. Bei ordnungsgemäßer Inbetriebnahme der Anlage auch nach Wartungsarbeiten (Füllen, Hochheizen, Entlüften, Nachfüllen, Entlüften) können diese relativen Übersättigungen abgebaut werden.

¹ Wert am Eintritt Fan-Coil - 0,03 mg/l, bei Messung am Austritt durch Zerstörung Membran des Orbispher-Sauerstoff-Meßgerätes keine Messung möglich

² Ergebnis Fresenius Dresden

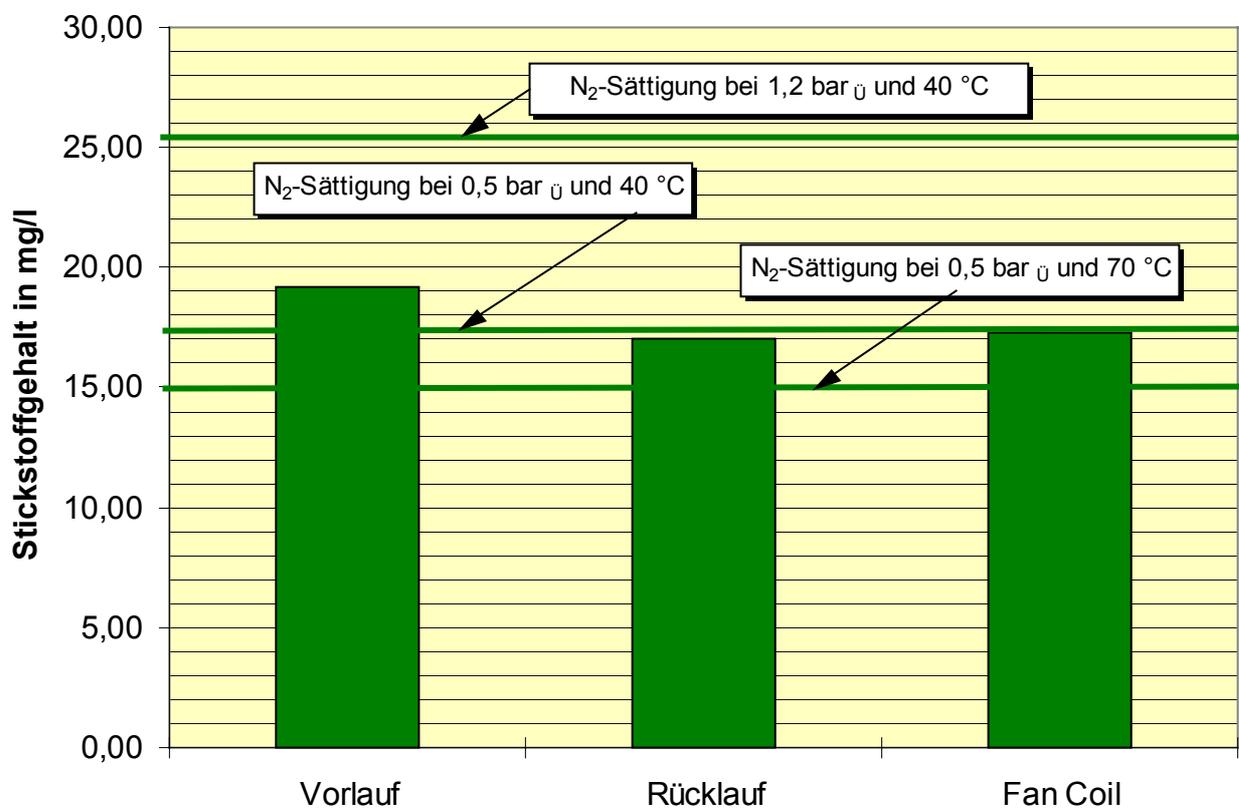


Bild 39 Stickstoffgehalt des Heiznetzwassers am 25.02.1998

Die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen (siehe Bild 40) liegen generell unter dem in der VDI 2035 festgelegten Grenzwert.

Die gemessenen Leitfähigkeitswerte Indiz dafür sind, daß die Anlage ausschließlich mit Trinkwasser gefüllt wird.

Der gefundene Methangehalt kann verschiedene Ursachen haben. Es ist zu prüfen, ob wirklich keinerlei Dosierung von Chemikalien erfolgte oder ob die Erstbefüllung der Anlage mit Glykol-Wasser-Gemisch in der Bauphase zu der von Kruse in /5/ beschriebenen Lokalelementbildung geführt hat. Ansonsten oder im Zusammenwirken mit Resten der Erstfüllung kommen sulfatreduzierende Bakterien als Verursacher in Frage.

Der Gehalt an Gesamteisen und gelöstem Eisen läßt an keiner der beprobten Stellen, also auch nicht an den Fan-Coil`s, auf als bedenklich einzustufende aktive Korrosion schließen.

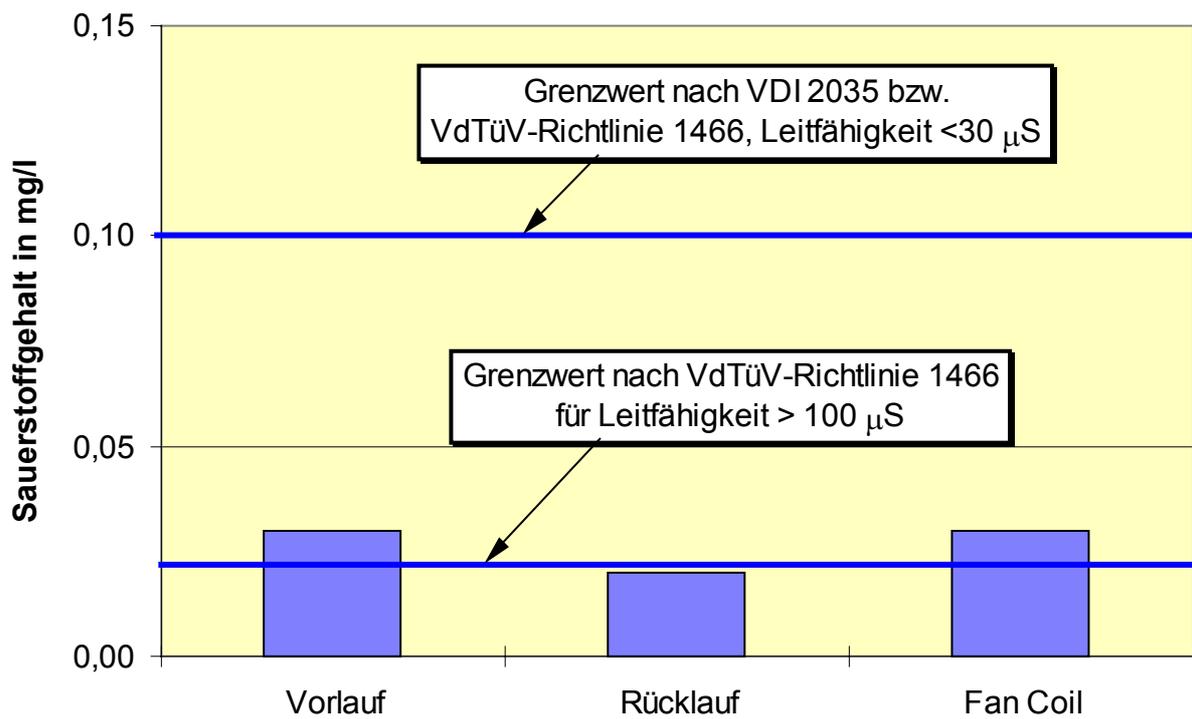


Bild 40 Sauerstoffgehalt des Heiznetzwassers am 25.02.1998

Die Probenahme am Fan-Coil war problematisch, da infolge des Fehlens einer geeigneten Probenahmestelle ein Provisorium gebaut werden mußte. Die kristallinen Korrosionsprodukte zerstörten die Membran des O₂-Sensors vor Ort. Die gewonnene Spezial-Wasserprobe wies bei den Untersuchungen im Institut Fresenius Dresden keine erhöhten Sauerstoffwerte auf, wobei die Nachweisgrenze bzgl. Sauerstoff hier bei 0,2 mg/l liegt.

Im Ergebnis der Messungen wurden dem Betreiber folgende Maßnahmen empfohlen:

1. Überprüfung der Funktion und Dimensionierung der Druckhaltung, eventuell komplette Erneuerung der Druckhaltung
2. Spülen der Fan-Coil`s sowie gegebenenfalls des Verteilungssystems
3. Sofortige Wiederbefüllung der Anlage mit salzarmem, möglichst entgastem Wasser
4. Kein Nachspeisen von Trinkwasser mehr
5. Einbeziehen der Überprüfung der Druckhaltung sowie der Qualität des Heiznetzwassers in die Wartungszyklen
6. Sollte im vorgelagerten Primärnetz keine Entgasungsmöglichkeit bestehen, so sollte die Möglichkeit der Integration einer Vakuumentgasung in die Überspeiseleitung geprüft werden

Eigentlich kann jedoch nur eine Langzeitbeobachtung dieses Netzes Aufschluß geben, die in einem weiteren Forschungsthema erfolgen könnte.

6.3 Netz mit hohen Methangehalten bei gleichzeitiger Dosierung

6.3.1 Grund der Messungen

Seit Inbetriebnahme der Wärme- und Kälteversorgung des Konrad-Zuse-Institutes in Berlin gibt es erhebliche Betriebsführungsprobleme. Sowohl im Heiz- als auch im Kältenetz kam es zum Ausfall von Heizkörpern bzw. Klimatruhen durch Ansammlungen freier Gase.

Beide Netze werden mit enthärtetem aber unentgastem Trinkwasser gefüllt. Außerdem kam der Korrosionsinhibitor Varidos SIS der Fa. Schilling Chemie zum Einsatz. Die Messungen sollten den Istzustand bezüglich der Gasbeladung des Netzes dokumentieren sowie den Einsatz der Vakuum-Entgasungsanlage im Kältenetz kontrollieren.

Am 27.08.1998 wurde in beiden Netzen eine sogenannte Nullmessung durchgeführt. Mitte September 1998 erfolgte der Einbau einer Vakuum-Entgasungsanlage in den Rücklauf des Kältenetzes.

Nach etwa 72-stündigem Dauerbetrieb der Vakuum-Entgasungsanlage im Kältenetz und ca. 1-wöchigem Intervallbetrieb von 8h pro Tag wurde am 22.09.1998 eine erneute Messung durchgeführt. Eine Kontrolle der Gasbeladung des Heiznetzes erfolgte ebenfalls.

Danach wurde die Vakuum-Entgasungsanlage für ca. 18 h in der Betriebsart Dauerentgasung gefahren und die Entgasungsleistung über eine erneute Messung am 23.09.1998 dokumentiert.

6.3.2 Heiznetz

Das Heiznetzwater war und ist bei Betrachtung einer Probe im Becherglas von dunkelgrüner bis brauner Farbe und wies unangenehme Gerüche auf. Eine Analyse der Sonderprobe Nr. 9 vom 27.08.1998 ergab die Werte in Tabelle 8.

Tabelle 8 Sonderprobe Nr. 9 vom 27.08.1998

pH-Wert	10,4	
Leitfähigkeit	1898	µS/cm
Fe gesamt	222	mg/l
Fe gelöst	115	mg/l
Molybdat	n. n.	mg/l

Da kein Molybdat nachgewiesen werden konnte (Bestandteil des Varidos SIS - Inhibitors), ist zu vermuten, daß eine unterstöchiometrische Dosierung vorlag. Demzufolge würde die Schutzschichtbildung nicht homogen erfolgen. Die nicht mit der Schutzschicht bedeckten Oberflächen wären der Korrosion besonders ausgesetzt. Die bedenklich hohen Gehalte an Eisen, vor allen Dingen in gelöster Form lassen auf massive aktive Korrosion schließen. Es sei bemerkt, daß diese Probenahme unbedingt wiederholt werden sollte, da der Transport nach Dresden insbesondere bei pH-Wert und Leitfähigkeit zu Verfälschungen geführt haben kann.

Tabelle 9 faßt die Ergebnisse der Gasgehaltsmessung zusammen. Neben den hohen Übersättigungen an Stickstoff (siehe Bild 41 und 42) wurden erhebliche Mengen Methan gefunden. Bezüglich der Sättigungswerte Stickstoff wurden bewußt zwei getrennte Darstellungen erarbeitet.

Sättigung N_2 aus Luft

Die Darstellung in Bild 41 zeigt die maximalen Gehalte an gelöstem Stickstoff bei Gleichgewicht mit einer „Luftblase“ die Druck und Temperatur am Hochpunkt besitzen würde. Es wird klar, daß sich am Hochpunkt sowohl unter Betriebs- als auch unter Stillstandsbedingungen freier Stickstoff bilden kann. Die Übersättigungen liegen bei diesem Ansatz zwischen 5 und 17 mg/l Stickstoff.

Tabelle 9 Zusammenstellung Meßergebnisse Heiznetz
Konrad-Zuse Institut Berlin

Datum		27. Aug	22. Sep
		*1)	
Meßwert Stickstoff	mg/l	29,40	25,00
Meßwert Sauerstoff	mikrog/l	16,00	26,00
Meßwert Methan	mg/l	5,70	5,40
Grenzwert O ₂	mikrog/l	100,00	100,00
Sättigung N ₂ aus Luft im Betrieb	mg/l	18,0	20,2 *2)
Sättigung N ₂ aus Luft im Stillstand	mg/l	12,9	12,9 *2)
Sättigung N ₂ im Betrieb	mg/l	22,8	25,6 *2)
Sättigung N ₂ im Stillstand	mg/l	16,3	16,3 *2)
t _{VL}	°C	20	46
p _{VL}	bar	2,4	3,2
t _{RL}	°C	20	40
p _{RL}	bar	2,4	2,8
Gebäudehöhe	m	22	22
t _{HP} Betrieb	°C	20	43
p _{HP} Betrieb	bar	0,2	0,8
t _{HP} Stillstand	°C	50	50
p _{HP} Stillstand	bar	0,2	0,2
p _{Druckhaltung}	bar	2,4	2,4

*1) Anlage war außer Betrieb

*2) Sättigungswerte bei Hochpunkt-Bedingungen (HP)

Sättigung N_2

Bild 42 hingegen geht davon aus, daß im Heiznetzwater keine nennenswerten Mengen an Sauerstoff gelöst sind, so daß sich eine Gasblase aus 100 % Stickstoff bilden könnte. Bei diesem theoretischen Ansatz wäre von Übersättigungen von 0 bis 13 mg/l auszugehen. Da jedoch auch das Methan aus dem Wasser desorbieren will, ist dieser Ansatz nur bedingt richtig. Es ist anzunehmen, daß sich vor allem bei Stillstand der Heizungsanlage freie Gasblasen als Gemisch aus Stickstoff und Methan bilden.

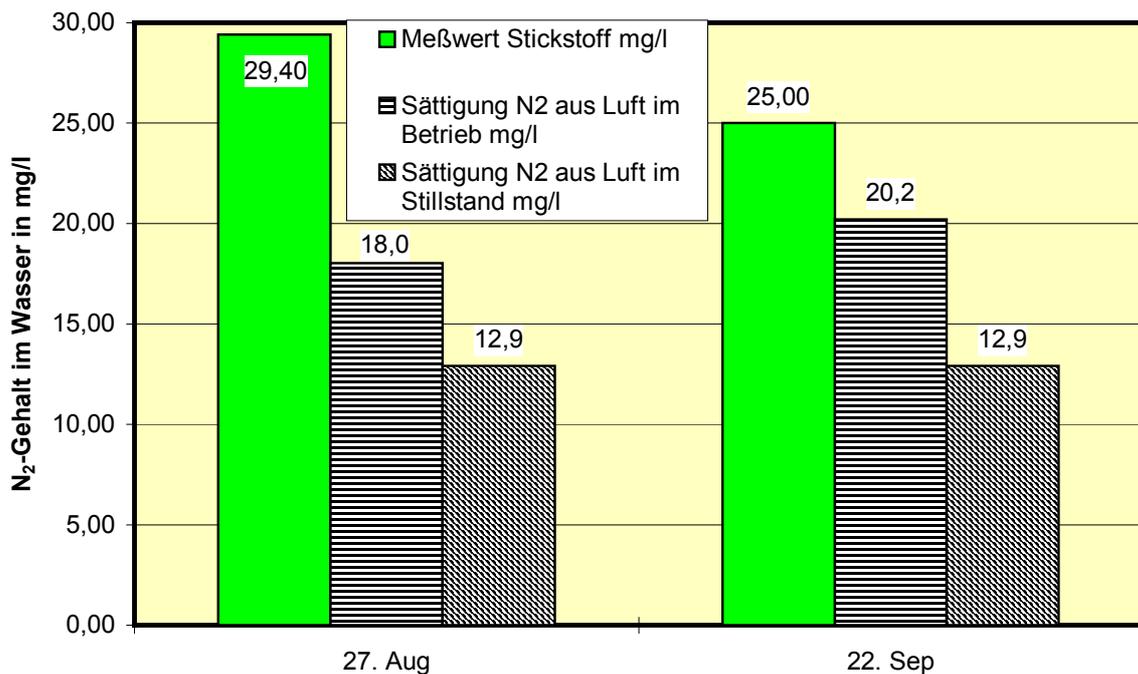


Bild 41 Meßergebnisse Konrad-Zuse-Institut Berlin - Heiznetz - Stickstoff Sättigungswerte in **Luftatmosphäre** bei Hochpunkt-Bedingungen am Meßtag (in Betrieb) sowie bei Stillstand (0,2 bar, 50 °C)

Die an den Meßtagen vorgefundenen Konzentrationen an Sauerstoff und Methan zeigt Bild 43. Der Sauerstoffgrenzwert laut VDI 20 35 wird zwar nicht überschritten. Dies ist jedoch nur der Fall, weil durch aktive Korrosion (siehe Tab. 9) der in das Netz gelangende Sauerstoff sofort durch Korrosion verbraucht wird.

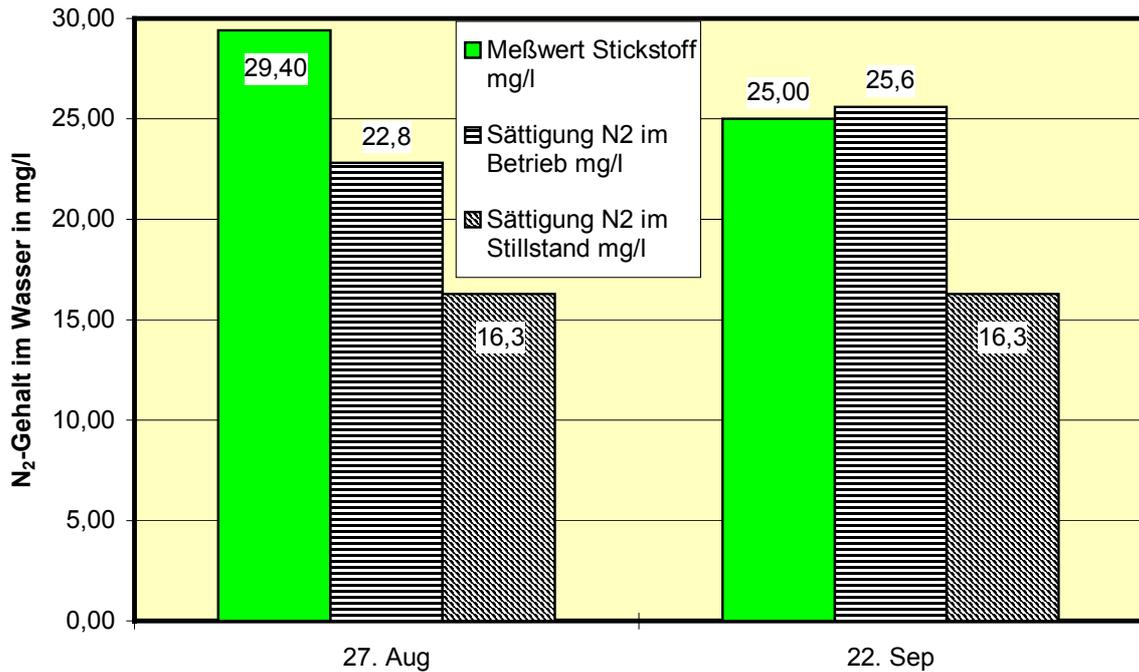


Bild 42 Meßergebnisse Konrad-Zuse-Institut Berlin - Heiznetz - Stickstoff
 Sättigungswerte in **100 % Stickstoff** bei Hochpunkt-Bedingungen am Meßtag (in Betrieb) sowie bei Stillstand (0,2 bar, 50 °C)

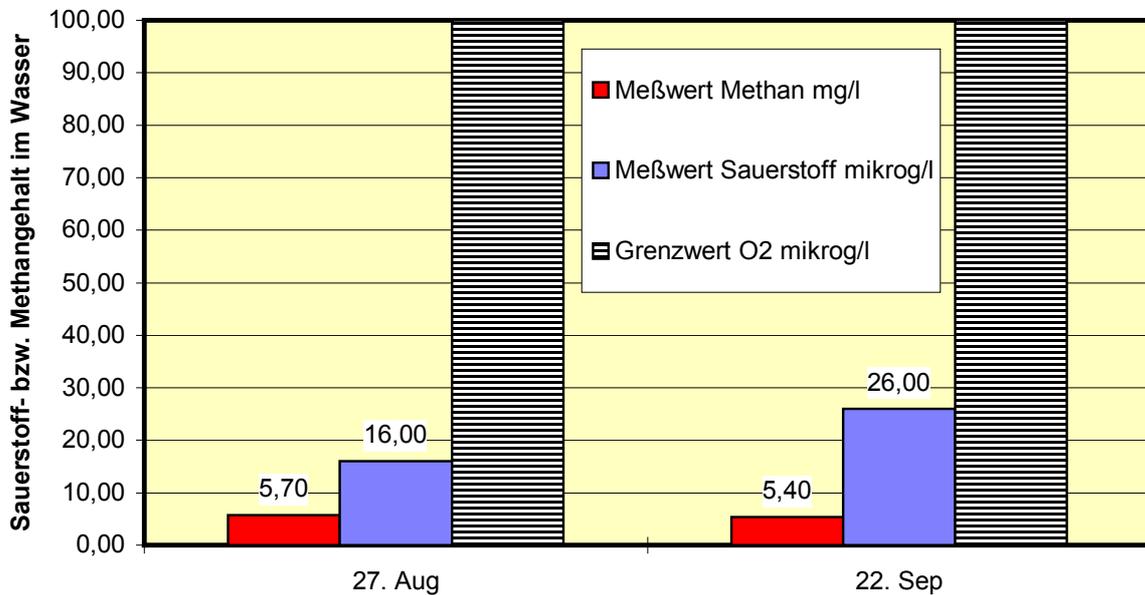


Bild 43 Meßergebnisse Konrad-Zuse-Institut Berlin - Heiznetz
 Methan, Sauerstoff und Grenzwert nach VDI 2035 für Sauerstoff

6.3.3 Kältenetz

Das Kältenetz (30 m³ Inhalt) ist überwiegend in Kunststoff aufgebaut. Als Kunststoffrohr sind u. a. eingesetzt:

Hundhausen PFHD 005, PN10

Dekalan-H PF 80 PN 10 GM 5010 T2

Lediglich der Verteiler im Technikeller sowie die Wärmeübertrager der Kältemaschinen in der Dachzentrale und einige Aggregatanbindungen sind in Stahl ausgeführt. Die Druckhaltung wird über ein flamco Flexcon M-K 600 I realisiert. Die Nachspeisung erfolgt per Hand. Das Wasser des Klimakältenetzes zeigte an allen Meßtagen eine leicht bräunliche Färbung. Eine Analyse der Sonderprobe Nr. 11 vom 27.08.1998 ergab die Werte in Tabelle 10.

Tabelle 10 Sonderprobe Nr. 11 vom 27.08.1998

pH-Wert	9,1	
Leitfähigkeit	1455	µS/cm
Fe gesamt	16	mg/l
Fe gelöst	4,2	mg/l
Molybdat	80	mg/l

Die gemessenen Eisen-Gehalte sind bei dem geringen Anteil an eisenhaltigen Werkstoffen als bedenklich einzuschätzen, da selbst nach Aussagen von Schilling-Chemie in der VARI-DOS SIS - Produktbeschreibung Spaltkorrosion, Erosionskorrosion und Korrosion an Schweißnähten nicht ausgeschlossen wird.

Tabelle 11 faßt die Ergebnisse der Gasgehaltsmessung zusammen. Bezüglich der Sättigungswerte Stickstoff wurden wiederum zwei getrennte Darstellungen erarbeitet (Bild 44 u. 45).

Tabelle 11: Zusammenstellung Meßergebnisse Kältenetz Konrad-Zuse-Institut Berlin
(Mittelwerte der Tagesmessungen)

Datum		27. Aug	22. Sep	23. Sep
Meßwert Stickstoff	mg/l	49,5	35,5	27,1
Meßwert Sauerstoff	mg/l	0,06	0,32	0,24
Grenzwert O ₂	mg/l	0,1	0,1	0,1
Sättigung N ₂ aus Luft im Betrieb	mg/l	34,4	27,3	26,4 *)
Sättigung N ₂ aus Luft im Stillstand	mg/l	18	18	18 *)
Sättigung N ₂ im Betrieb	mg/l	43,6	34,5	33,4 *)
Sättigung N ₂ im Stillstand	mg/l	22,8	22,8	22,8 *)
t _{VL}	°C	8	8	8
p _{VL}	bar	3,8	3	3
t _{RL}	°C	12	15	15
p _{RL}	bar	2,4	2,5	2,4
Gebäudehöhe	m	22	22	22
t _{HP} Betrieb	°C	10	11,5	11,5
p _{HP} Betrieb	bar	0,9	0,55	0,5
t _{HP} Stillstand	°C	20	20	20
p _{HP} Stillstand	bar	0,2	0,2	0,2
p _{Druckhaltung}	bar	2,4	2,4	2,4

HP

Höchster Punkt der Anlage

*)

Sättigungswerte bei Hochpunkt-Bedingungen
(HP)

Sättigung N_2 aus Luft

Die Darstellung in Bild 4 zeigt die maximalen Gehalte an gelöstem Stickstoff bei Gleichgewicht mit einer „Luftblase“ die Druck und Temperatur am Hochpunkt besitzen würde. Es wird klar, daß sich am Hochpunkt sowohl unter Betriebs- als auch unter Stillstandsbedingungen freier Stickstoff bilden kann. Die Übersättigung liegt bei diesem Ansatz vor Inbetriebnahme der Vakuum-Entgasungsanlage bei 15 bzw. 31 mg/l Stickstoff. Probleme mit freien Gasen waren also vorprogrammiert.

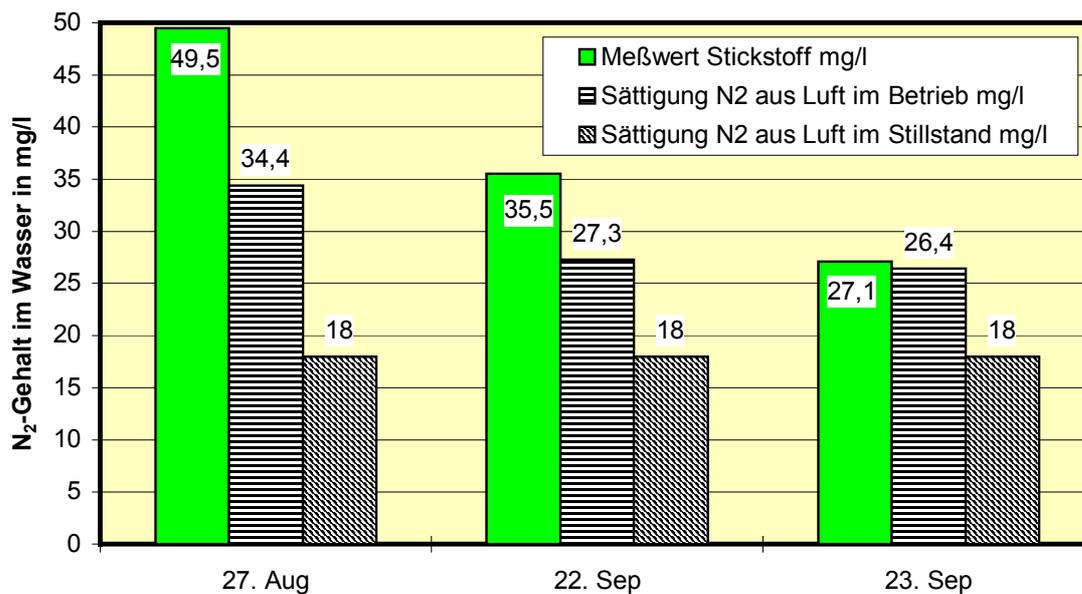


Bild 44 Meßergebnisse Konrad-Zuse-Institut Berlin - Klimakältenetz - Stickstoff Sättigungswerte in *Luftatmosphäre* bei Hochpunkt-Bedingungen am Meßtag (in Betrieb) sowie bei Stillstand (0,2 bar, 20 °C)

Sättigung N_2

Bild 45 hingegen geht wie Bild 42 davon aus, daß im Wasser des Klimakältenetzes keine nennenswerten Mengen an Sauerstoff gelöst sind, so daß sich eine Gasblase aus 100 % Stickstoff bilden könnte. Bei diesem theoretischen Ansatz wäre von Übersättigungen von 6 bis 27 mg/l auszugehen. Da keine nennenswerten weiteren Gase im Wasser gefunden wurden, die freie Gasblasen bilden könnten, ist für das Kältenetz dieser Ansatz sicher sehr praktikabel, da Bild 6 auch keine Sauerstoffkonzentrationen zeigt, die freie Gase zur Folge hätten. Es zeigt sich, daß durch den Dauerbetrieb der Vakuum-Entgasungsanlage über 18 Stunden ein deutlicher N_2 -Abbau zu verzeichnen war.

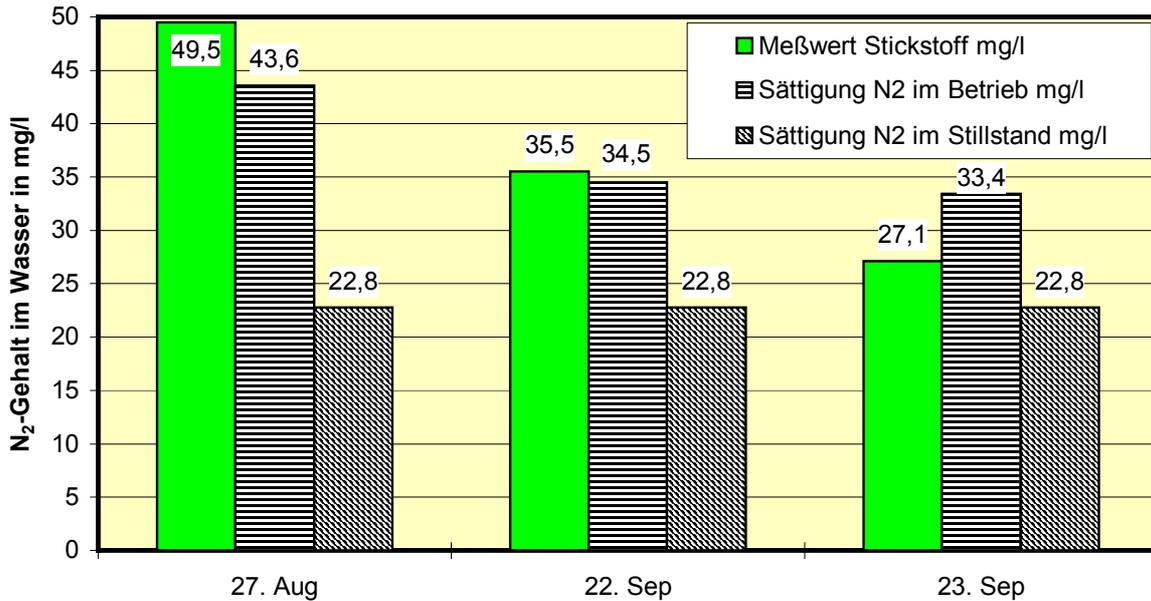
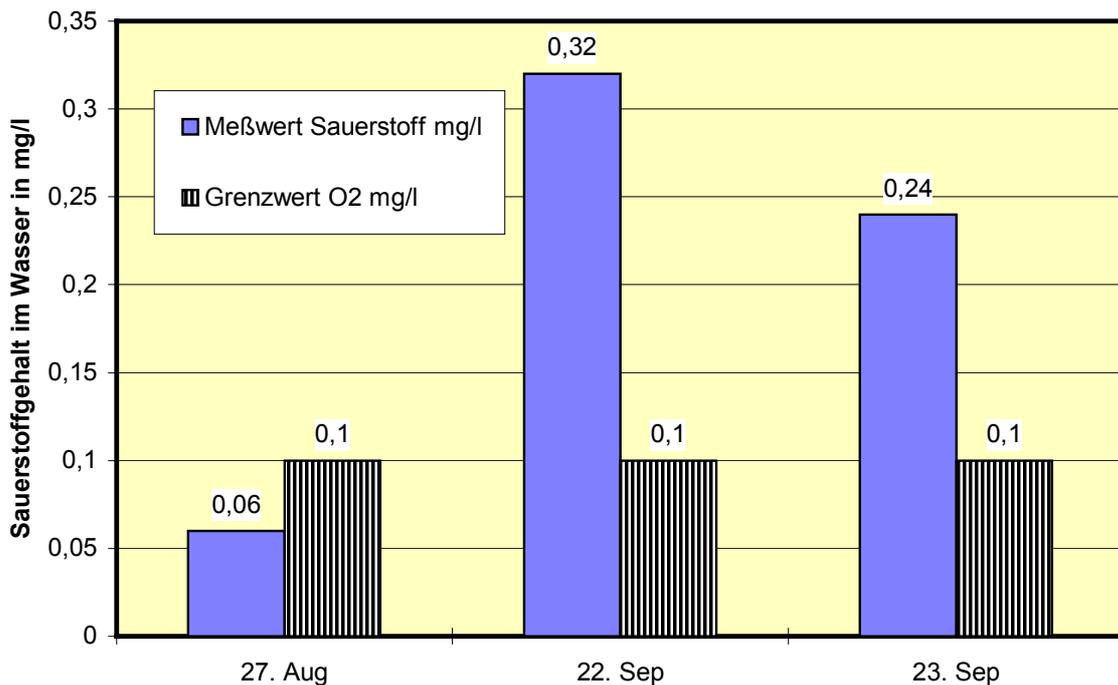


Bild 45 Meßergebnisse Konrad-Zuse-Institut Berlin - Klimakältenetz - Stickstoff Sättigungswerte in **100 % Stickstoff** bei Hochpunkt-Bedingungen am Meßtag (in Betrieb) sowie bei Stillstand (0,2 bar, 20 °C)



Bei der Betrachtung der Sauerstoffgehalte am 22.09. und 23.09.1998 ist zu beachten, daß zwischen dem 27.08. und dem 22.09.1998 ca. 4 m³ unentgastes Wasser mit sicher 10 bis 11 mg/l Sauerstoff nachgespeist wurden. Wegen der geringen Oberfläche der eisenhaltigen Werkstoffe vollzieht sich der O₂-Abbau entsprechend langsam. Inwiefern der Einsatz der

Vakuum-Entgasungsanlage vom 22. zum 23.9. den O₂-Abbau positiv beeinflusst hat, kann aus den ermittelten Meßwerten nur bedingt abgeleitet werden.

6.3.4 Auswertung und Schlußfolgerungen

Sowohl Heiz- als auch Kältenetz sind am Tag der Nullmessung mit erheblichen Mengen an Stickstoff beladen gewesen, die unweigerlich zur Bildung freier Gasblasen und damit zum Ausfall von Heizkörpern, Klimatruhen etc. führen können. Im Heiznetz sind außerdem erhebliche Mengen an Methan ermittelt worden.

Die Ergründung der genauen Zusammenhänge zwischen Werkstoffen, Trinkwasserqualität, chemischen Zusätzen und Gasbildung über netzinterne Reaktionen erfordert eine gründliche Analyse unter Hinzuziehung eines akreditierten Fachlabors Die Gasgehalte sollten dabei stets kontrolliert werden.

In Auswertung der Messungen kann gesagt werden, daß der Einsatz der Vakuum-Entgasungsanlage im Kältenetz bezüglich der Reduzierung des Stickstoffgehaltes als äußerst positiv einzuschätzen ist. Die Nachspeisung des Kältenetzes sollte in Zukunft jedoch ausschließlich über die Vakuum-Entgasungsanlage-Anlage erfolgen, um zumindest eine Reduzierung des Sauerstoffgehaltes auf ca. 1/3 zu erreichen und somit die Belastung der korrosionsgefährdeten Werkstoffe deutlich zu reduzieren.

6.4 Kleines Primärnetz ohne Entgasung

Eine Reihe von mittleren Netzen im Mitteldeutschen Raum wurden in den letzten Jahren von direktem Anschluß der Abnehmer auf indirekten Anschluß umgestellt. Im gleichen Zuge erfolgte häufig der Ersatz meist überdimensionierter Rohbraunkohlekessel durch moderne Gas- und Ölkessel bzw. BHKW-Anlagen.

Leider wurde in diesem Sanierungszug häufig die thermischen Entgasungsanlagen gegen eine rein chemische Sauerstoffbindung über Natriumsulfit u. ä. ersetzt. Nach den ersten Jahren des Betriebs treten nun erhebliche Betriebsführungsprobleme auf, da zwar der Sauerstoff gebunden ist, jedoch der inerte Stickstoff im System verbleibt und sich durch die häufigen Baumaßnahmen und unkontrollierte Füllvorgänge auch noch anreichern kann.

Die Systemkonfiguration der Stadtwerke Flöha ist ein solches Beispiel. Bild 46 zeigt die Meßwerte sowohl im Primär- als auch im Sekundärnetz.

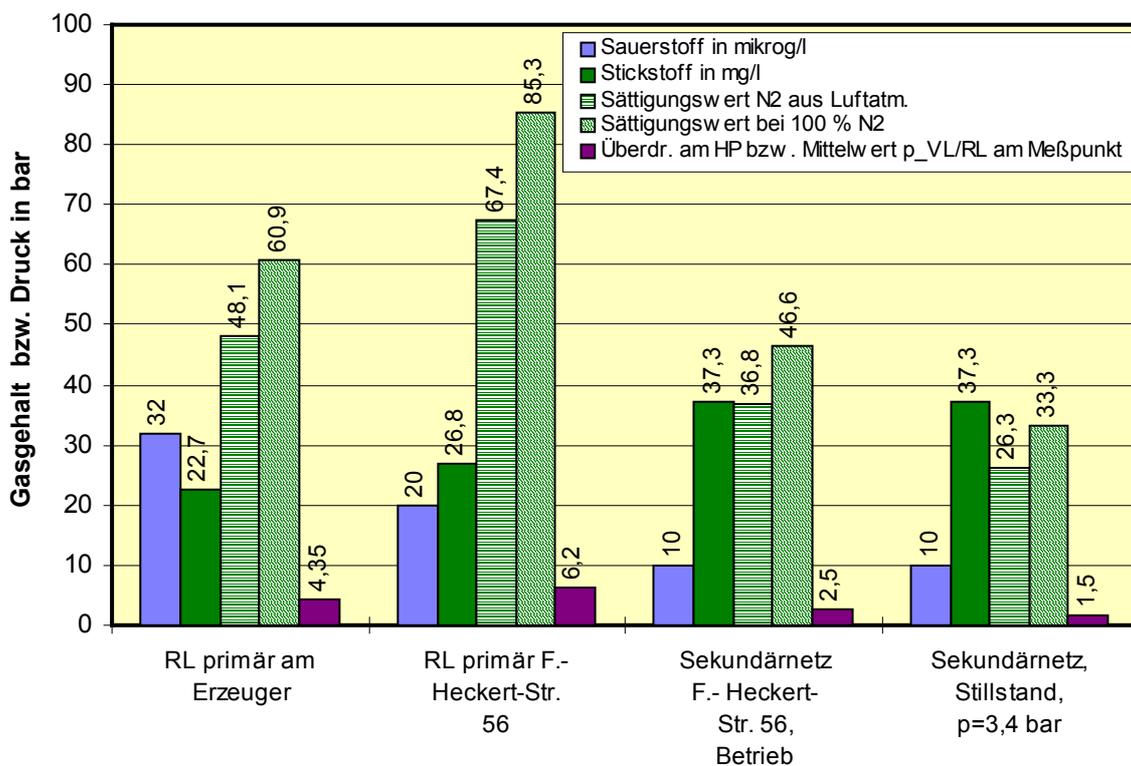


Bild 46 Ergebnisse der Messungen am 13.10.1998

Betrachtet man die Sättigungswerte im Primärnetz (Druckwerte = Mittelwerte Eintritt/Austritt) ist klar, warum die Sekundärnetzbetreiber keine Probleme beim Anlagenbetrieb haben. Kritischer sieht die Situation im Sekundärnetz aus. An exponierten Netzpunkten bilden sich bei Absenken des Drucks in der Hausanschlußstation unter bestimmte Druckwerte ständig freie Gasblasen. Ständiges Nachspeisen - in diesem Fall als Primärüberspeisung aus dem ohnehin stark belasteten Vornetz realisiert - führt offenkundig zur weiteren Aufkonzentration.

Das Netz ist nur eines von vielen bekannten Problemsystemen, wo mit chemischen Sauerstoffbindemitteln bzw. Inhibitoren zwar das Sauerstoffproblem gelöst werden kann, jedoch der Stickstoff erhebliche Betriebsführungsprobleme verursacht.

7 Zusammenfassung und weitere Forschungsziele

Die Betriebserfahrungen zeigen, daß Gase im wesentlichen über folgende Mechanismen in geschlossene Heiznetze gelangen:

- Unterdruckbildung im System,
- Diffusion von Gasen über permeable Bauteile,
- Eintrag mit dem Füll- und Nachspeisewasser sowie
- Gasbildung im System über chemische und biologische Prozesse.

Hauptursache für die Unterdruckbildung im System sind Planungs-, Installations- bzw. Wartungsfehler. Insbesondere die fehlerhafte Integration, falsche Dimensionierung und mangelhafte Wartung von Druckhaltungen sind problematisch.

Grundsätzlich besitzen feste Werkstoffe eine Permeabilität (Gasdurchlässigkeit), die auf dem verbleibenden Lückenvolumen zwischen den Molekularstrukturen beruht und eine Diffusion von freien Gasen ermöglicht. Während diese Vorgänge bei metallischen Werkstoffen infolge des geringen Lückenvolumens im fernwärmetyppischen Temperatur- und Druckbereich eigentlich keinerlei Bedeutung besitzen, sind sie bei Kunststoffen zu beachten.

In der Diskussion mit der Herstellerindustrie hat sich gezeigt, daß über die grundlegenden Mechanismen des **Gasaustausches und der Gaslöslichkeit** nur geringe Kenntnisse existieren. Deshalb wurde auch in öffentlichen Diskussionen und bei der Erarbeitung von /26/ große Sorgfalt auf die praxisnahe Darstellung der Gesetzmäßigkeiten der Diffusion gelegt. Noch zu oft ist in der Praxis ein Gasproblem ein reines Luftproblem. Viel zu wenig wird beachtet, daß jede Gaskomponente eine eigene Löslichkeitsgrenze und ein spezifisches Reaktionsvermögen besitzt. Selbst Luft muß zumindest in ihre Hauptkomponenten Sauerstoff und Stickstoff getrennt werden. Die Gesetze der Gaslöslichkeit wurden auch für Methan, Wasserstoff und CO₂ praxisnahe dargestellt und liegen nun in Form von Diagrammen vor.

Diagramme für die maximal gelöste Gasmenge von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser für ausgewählte Temperatur- und Druckbereiche wurde der Herstellerindustrie für den Gleichgewichtszustand mit Luftatmosphäre zur Verfügung gestellt. Die Herstellerinformationen /26/ und /27/ haben diese Darstellungen aufgegriffen.

In den meisten kleinen und mittleren Fernwärmenetzen wird unentgastes Trinkwasser als **Nachspeisewasser** genutzt. Im wesentlichen sind ca. 11 mg/l Sauerstoff und 18 mg/l Stickstoff gelöst. Das entspricht der Sättigung in Luftatmosphäre bei Umgebungsdruck und mittlerer jährlicher Trinkwassertemperatur von 10 °C. Der Sauerstoffgehalt im Netzwasser soll

zur sicheren Vermeidung von Korrosion 0,1 mg/l /3/ nicht überschreiten. Somit bringt Trinkwasser ein Korrosionspotential in die Fernwärmesysteme.

Von den im System befindlichen Gasen werden je nach Werkstoffkombination bestimmte Anteile (im wesentlichen Sauerstoff) durch korrosive Vorgänge in den Korrosionsprodukten gebunden. Die verbleibenden Gasanteile (im wesentlichen Stickstoff) müssen mittels geeigneter Anlagenkomponenten abgeführt werden, wenn sie durch Aufheizung als freie Gasblasen die Funktion des Systems beeinflussen.

Die **Bildung von Gasen**, wie Wasserstoff, Methan und Schwefelwasserstoff im System erfolgt über Korrosion und biologische Prozesse. Sie wird durch das komplexe Zusammenwirken von Wasserqualität, Werkstoffzusammensetzung und Betriebsführung beeinflusst.

Gasbildende Inhaltsstoffe sind im wesentlichen Bakterien und Inhaltsstoffe die Faulgase bilden. Sie werden mit dem Füllwasser eingetragen bzw. gelangen durch falsche Lagerung oder unsaubere Montagebedingungen in das Innere der Heizungsanlage.

Meist ist der faulgasartige Geruch des H₂S äußeres Anzeichen für das Vorhandensein von gasbildenden Inhaltsstoffen.

Von entscheidender Bedeutung scheinen außerdem sulfatreduzierende Bakterien zu sein. In /5/ wird den sulfatreduzierenden Bakterien die Zersetzung der im System durch die Montage vorhandenen Fette und Öle zugeschrieben. Unter Bindung des Wasserstoffs aus der Korrosion erfolgt die Methanbildung. Sowohl /4/ als auch /5/ formulieren ihre Ansätze als Hypothese die des praktischen Nachweises bedarf.

Die theoretischen Überlegungen ließen erwarten, daß die Art der Druckhaltung sowie die Qualität des Nachspeisewassers erheblichen Einfluß auf den Gasgehalt der Fernwärmenetze hat. Deshalb wurden in Netzen von Energieversorgern und Sekundärnetzbetreibern im Rahmen der **Feldmessungen** gezielt Proben in Netzen mit unterschiedlichen Druckhaltungen untersucht.

Die im Feldversuch ermittelten Sauerstoffgehalte belegen, daß im praktischen Dauerbetrieb in keinem der untersuchten Netze der Sauerstoffgehalt den Grenzwert der VDI 20 35 überschreitet.

Für Stickstoff gibt es einen derartigen Grenzwert bisher nicht. Die Feldmessungen ergaben, daß mit Ausnahme des offenen Ausdehnungsgefäßes alle Netze im realen Betrieb eine Stickstoffbeladung aufweisen, die über der natürlichen Beladung des Trinkwassers von ca. 18 mg/l liegt.

Das gilt auch für Netze mit Primärüberspeisung (Wasser zentral in thermischer Entgasung behandelt). Für Primärnetze sind an der Überspeisestelle Stickstoffgehalte von 4 bis 9 mg/l gemessen worden. Die Netze sind reine Stahl-Kupfer-Netze. Nennswerte Diffusion von Gasen ist somit auszuschließen.

Als Ursachen für diese erhöhten Stickstoffgehalte kommen in Frage:

- Unterdruckbildung durch schlecht funktionierende Druckhaltungen
- Einschluß von Gasblasen beim Füllen der Anlagen und teilweisem Wiederbefüllen von Anlagenteilen nach Reparaturen

Die Messungen haben in einer Reihe von Netzen auch stark erhöhte H₂ und CH₄-Ghalte ergeben (bis zu 21 mg/l), so daß auch die

- Bildung von Gasen über chemische und biologische Reaktionen

im komplexen Zusammenhang unbedingt näher zu untersuchen ist.

Die Gefahr der Bildung freier Gasblasen besteht vor allen Dingen an den sogenannten Hochpunkten der Netze. Das sind meist die Verbraucher auf der größten geodätischen Höhe. Am Hochpunkt herrscht der niedrigste Überdruck im System.

Die Untersuchungen haben eindeutig belegt, daß genau die Fernwärmenetze, bei denen die Sättigungswerte am Hochpunkt überschritten werden, erhebliche Probleme bei der Betriebsführung haben. Ein sicherer Betrieb von Fernwärmenetzen ist gewährleistet, wenn Stickstoffgehalte mindestens ≤ 15 mg/l bei Netzen, mit Überspeisung in nachgeschaltete Sekundärnetze ≤ 10 mg/l, nicht überschritten werden.

Die **Pilotanlage** zur Entgasung von Netzinhaltswasser wurde gemeinsam mit der Firma OTTO HEAT entwickelt. Ziel war es, eine Anlage zu konzipieren die den Gasgehalt des Wassers soweit senkt, daß eine Bildung freier Gase durch Desorption im Wasserkreislauf vermieden und der Gehalt an Gasen mit reaktiven Eigenschaften reduziert werden kann.

Die Pilotanlage ist für Wassernetze konzipiert, für die der mit hohen Kosten verbundene Einsatz einer zentralen Wasseraufbereitung mit integrierter thermischer Entgasung nicht sinnvoll ist. Bisher bekannte Verfahren zur Entgasung von Wasser in Heizungsanlagen nutzen den Entgasungseffekt bei atmosphärischem Druckniveau; einzelne Verfahren auch bei Drücken von $p < 1$ bar absolut (Unterdruck).

Die Pilotanlage nutzt gleichzeitig den Effekt der Druckentspannung und Versprühung über Düsen sowie die anschließende Flüssigkeitsfilmbildung in einem Gasraum.

In 3 Heiznetzen konnten den durch Einsatz der Pilotanlage N_2 -Gehalte ≤ 5 mg/l im Kreislaufbetrieb erreicht werden. Bei einstufiger Entgasung von Trinkwasser können N_2 - und O_2 -Gehalt auf 1/3 gesenkt werden. Diese Werte sind nach dem jetzigen Theorieansatz für Stickstoff befriedigend. Bezüglich des korrosiven Potential des verbleibenden Restsauerstoffs von 3 bis 4 mg/l sehen Experten von der BAM Dortmund (s. a. /5/) noch dringend Handlungsbedarf.

Die theoretisch-praktischen Untersuchungen der beiden Forschungsstellen TU Dresden und OTTO HEAT wurden im Rahmen des Forschungsthemas 11103 B durch das Bundesministerium für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen finanziell gefördert. Aus den Ergebnissen lassen sich weitere Forschungsaufgaben im Sinne der industriellen Gemeinschaftsforschung für die klein- und mittelständischen Industrie ableiten. Insbesondere d

Im Rahmen der Feldmessungen ergab sich, daß in ca. 80 % der Problemnetze allein der Stickstoff verantwortlich für Zirkulationsprobleme ist. In etwa 50 % der Fälle genügte die Einstellung der Druckhaltung. 50 % der Netze hatten trotz einwandfrei funktionierender Druckhaltung mit freien Gasen zu kämpfen. Teilweise traten gekoppelt erhebliche Mengen an CH_4 bzw. H_2 und H_2S auf. Selbst mit der Pilotanlage gefüllte Netze beluden sich nach Außerbetriebsetzung der Entgasung erneut mit Stickstoff, Wasserstoff und Methan. Somit wird klar, daß hier ein komplexes Zusammenwirken von Betriebsweise (Füllen und Nachspeisung) sowie chemischen und biologischen Prozessen vorliegt, das unbedingter Quantifizierung bedarf.

Außerdem geraten verschiedene Verfahren der Druckhaltung immer mehr in die Kritik. Es wird behauptet, daß durch

- Membranen der Ausdehnungsgefäße,
- die Ausgleichsbehälter von dynamischen Druckhaltungen, die in bestimmten Betriebsweisen zur Atmosphäre offenen sind sowie
- Entgasungsbehälter die in der Phase des Gasaustrags direkt mit der Luftatmosphäre in Kontakt stehen

ein sehr hoher Sauerstoffeintrag in das System erfolgt und nur durch die Vermischung mit O_2 -freiem Netzwasser dieser Umstand bisher nicht erkannt wurde. Diese Aussagen basieren auf theoretischen Ansätzen. Über wirklich eingetragene O_2 -Mengen besteht Unklarheit. Es ist deshalb dringend erforderlich, die Druckhaltesysteme einer Praxisanalyse zu unterziehen.

Insbesondere muß die Gasdichtheit der Membranen der Druckhaltegefäße differenziert untersucht werden.

Ergebnis müssen Einsatzempfehlungen sein, die Druckhaltung, Netzwasserqualität, Werkstoffzusammensetzung und eventuell notwendige chemische Konditionierung komplex hinsichtlich der Vermeidung von Korrosionsschäden und freien Gasblasen im System behandeln.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die umfassende theoretische und praktische Beschäftigung mit der Problematik der Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen im Rahmen des abgeschlossenen AiF-Forschungsvorhabens 11103 B die bei der Beantragung gesteckten Ziele erreicht hat und gleichzeitig neue Probleme für zukünftige Forschungen im Sinne der industriellen Gemeinschaftsforschung aufzeigen konnte.

8 Literaturverzeichnis

- /1/ Hömig, H.E.: Physikochemische Grundlagen der Speisewasserchemie. Vulkanverlag Dr. W. Classen, Essen 1963
- /2/ D´Ans; Lax: Taschenbuch für Physiker und Chemiker, Band 3, Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale, 4. neuberab. und rev. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1998
- /3/ IFC-Formulation 1997
- /4/ Welsch, Klaus: Gaspermeation - Membranwerkstoffe, Stofftransport und Anwendungsbeispiele. Dissertation TH Aachen , Fakultät Maschinenwesen , 1992
- /5/ Kruse, C.-L.: Vermeidung von Korrosion in Fußbodenheizungsanlagen. SBZ. Sanitär- und Klimatechnik, 40 (1985) Nr. 19, S 1202 ff.
- /6/ N.N.: Meßprinzip der Orbisphere Sauerstoffsensoren. Technische Info´s E0791, Orbisphere GmbH
- /7/ Praktische und theoretische Aspekte der Probenahme bei Sauerstoffmessungen im Spurenbereich. Technische Info´s E0490, Orbisphere GmbH
- /8/ Kruse, C.-L.: Korrosion in Warmwasserheizungsanlagen als Folge von Sauerstoffdiffusion durch Kunststoffrohre. SBZ. Sanitär-, Heizungs- und Klimatechnik, 35 (1990) Nr. 22
- /9/ DIN 53 536 - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. Oktober 1992
- /10/ N.N.: PNEUMATEX - Blasenmembranen und Druckausdehnungsgefäße, Pneumatex Firmenunterlagen
- /11/ N.N.: Untersuchungsbericht zum BAM-Aktenzeichen 1.3/12039-N vom 28.2.1989, Berlin

- /12/ Laing, K.: Langzeitprobleme bei Fußbodenheizungen vermeiden. Stadt- und Gebäudetechnik, 46 (1992) H. 7/8, S. 286 ff.
- /13/ Recknagel, Sprenger, Hönnmann: Tachenbuch für die Heizung und Klimatechnik einschließlich Warmwasser- und Kältetechnik. 66. Auflage, R. Oldenburg Verlag, München 1992
- /14/ Korrosion und Korrosionsschutz in Fernwärme-Heizungsanlagen. - Ursachen, Wirkungen und Schadensverhütung anhand von Beispielen aus der Praxis; AGFW-Seminar Wassertechnologie der Fernwärmeversorgung, 17. Und. 18. September 1998, Rostock/Warnemünde
- /15/ Heitmann, H.-G.: Praxis der Kraftwerks-Chemie. Vulkanverlag Essen, , 1986 S. 412
- /16/ Schneider, M. : Der Einfluß von Kupfer auf die Bildung, die Festkörperstruktur und die elektrochemischen Eigenschaften von dünnen Eisenoxidschichten. VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 337
- /17/ Staubert, Kasimir: Zur Bildung und Löslichkeit von Oxidschichten auf Stahl in Heißwasser. Vdi-Fortschrittsberichte, Reihe 6 Energietechnik/ Wärmetechnik, Nr.179, VDI-Verlag Düsseldorf, 1985
- /18/ Aluminium. - Hinweise für die Installation und den Betrieb von Aluminiumheizkörpern; Aluminium, 60 (1984) H. 11, S. 804
- /19/ Hopp, G.: Fernwärmenetze mit unterschiedlicher Wasserqualität.
Vortrag 23. Lehrstuhlkolloquium an der TU Dresden, Oktober 1997
- /20/ Mundo, A.: Dänische Richtlinien für die Wasseraufbereitung in Fernwärmesystemen.
Vortrag AGFW-Vortragstagung, Essen 17.02.1998
- /21/ Flemming, G.: Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems Proceedings of the International Workshop on Industrial Water Systems. Proceedings of the International Workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion, Stuttgart, September 13-14, 1990, Springer-Verlag 1991, S. 22-27

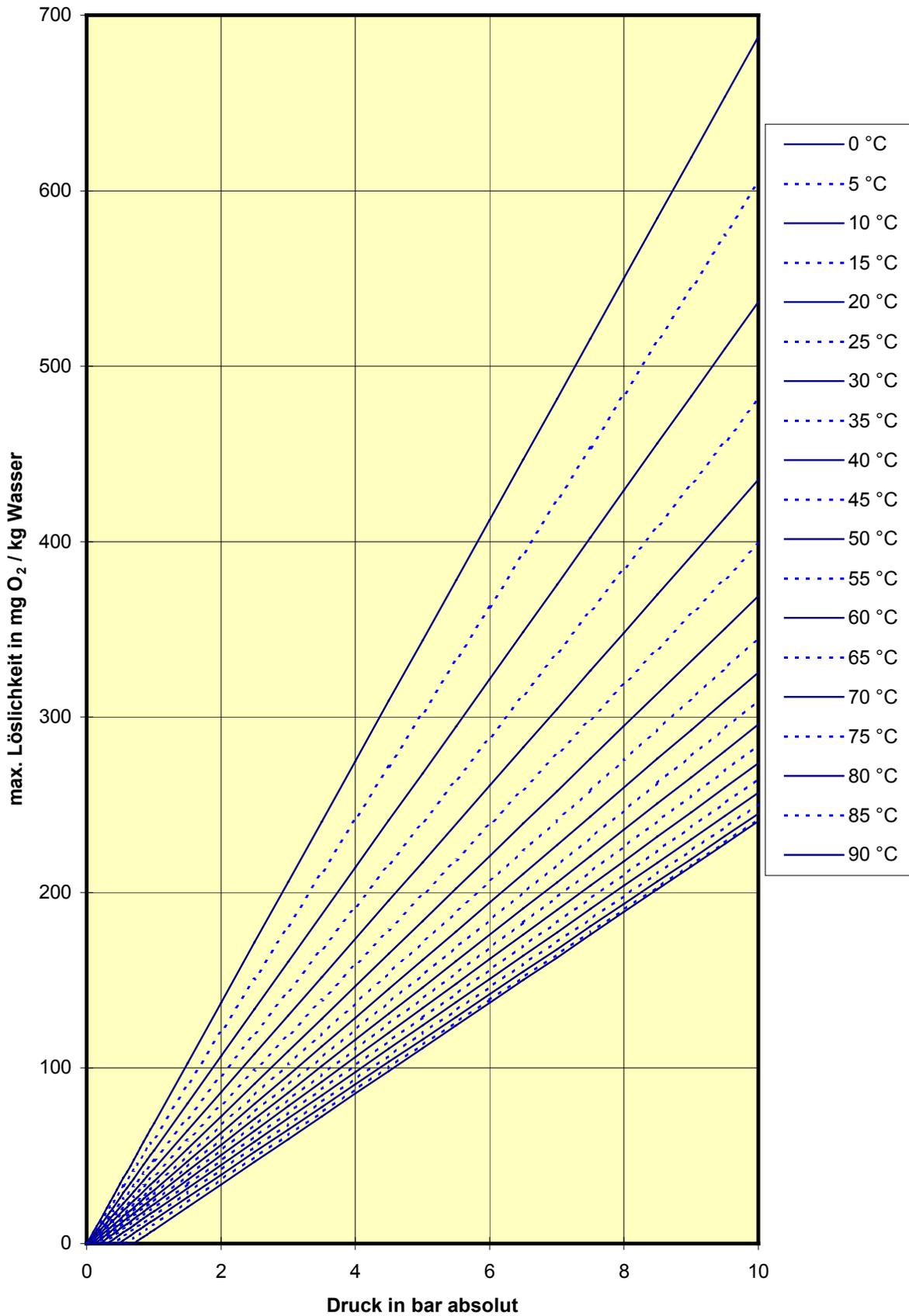
- /22/ Uhlmann: Hydrobiologie. Fischer Verlag Jena, 3. Überarb. Aufl. 1988, S. 219 f
- /23/ Preußner, S.; Rühling, K.: Gase in Warmwasser-Heizungssystemen - Ursachen, Folgen, Problemlösungen, TU Dresden, Professur für Energiewirtschaft, Forschungsbericht, Juli 1996
- /24/ Uhlmann, D.; Rühling, K.: Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen. Vortrag AGFW-Messe Essen Februar 1998
- /25/ N.N.: Vermeidung von Schäden in Warmwasserheizungsanlagen, wasserseitige Korrosion, VDI 2035 Bl. 2
- /26/ N.N.: Gase in Wasserheizungsanlagen- Teil 1, Informationsschrift 1/1997, OTTO HEAT GmbH & Co. KG
- /27/ N.N.: Gase in Heiz- und Kühlsystemen, Informationsschrift 9/1998, PNEUMATEX Vertreibsgesellschaft mbH, Bad Kreuznach
- /28/ Rühling, K.: Gase in Fernheiznetzen - Theorie und Erfahrungen aus Praxismessungen. Vortrag 23. Erweitertes Lehrstuhlkolloquium, TU Dresden 17.10.1997
- /29/ Rühling, K.: Auswertung der Feldmessungen zum Gasgehalt in verschiedenen Fernheiznetzen in den Jahren 1997 und 1998. TU Dresden, Institut für Energietechnik, Professur Energiewirtschaft, Forschungsbericht 09/1998

9 Anlagenverzeichnis

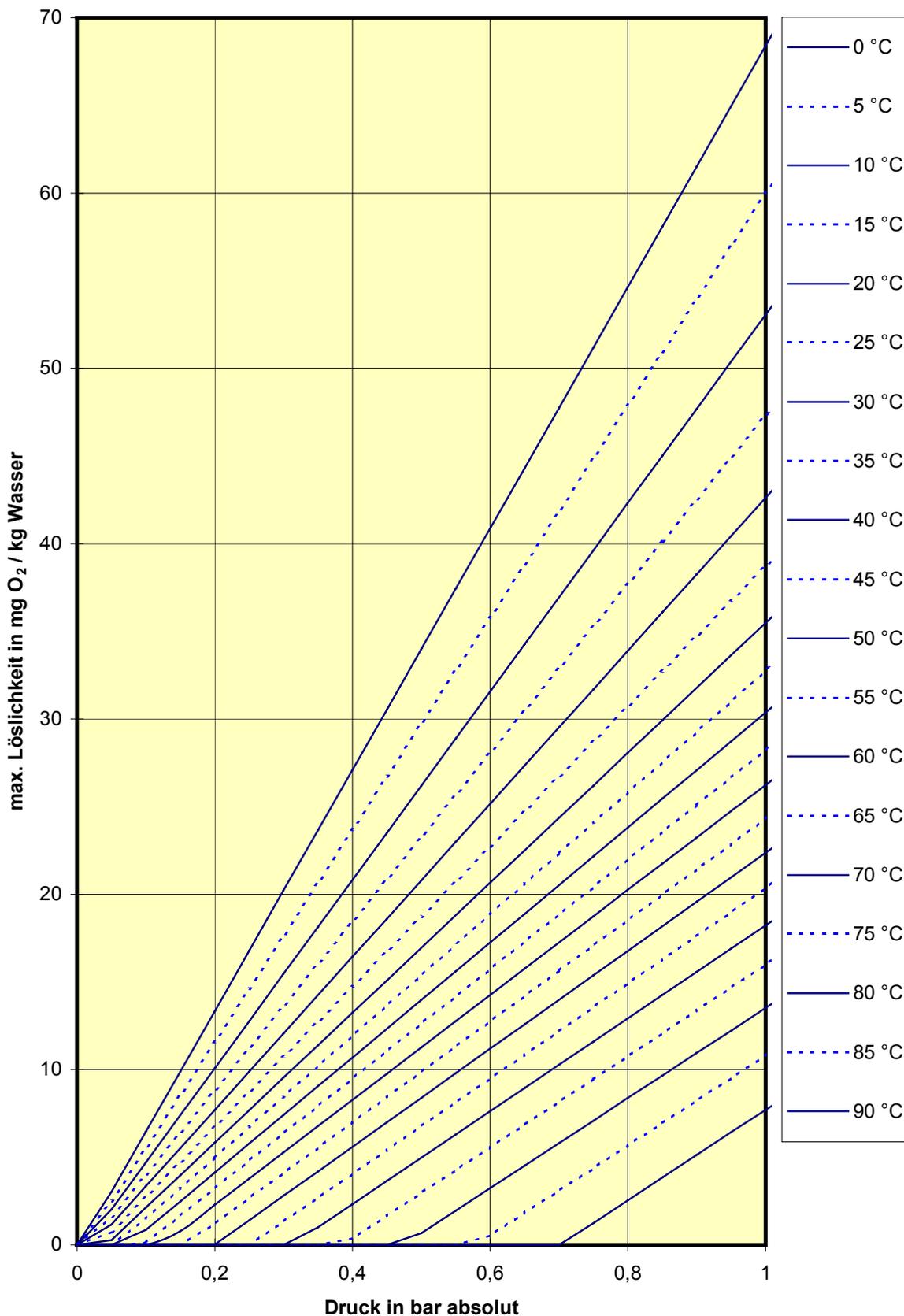
- Anlage 1.1 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut
- Anlage 1.2 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut
- Anlage 2.1 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut
- Anlage 2.2 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut
- Anlage 3.1 Maximale Löslichkeit von Methan CH_4 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut
- Anlage 3.2 Maximale Löslichkeit von Methan CH_4 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut
- Anlage 4.1 Maximale Löslichkeit von Wasserstoff H_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut
- Anlage 4.2 Maximale Löslichkeit von Wasserstoff H_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut
- Anlage 5.1 Maximale Löslichkeit von Kohlendioxid CO_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut
- Anlage 5.2 Maximale Löslichkeit von Kohlendioxid CO_2 in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut
- Anlage 6.1 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O_2 aus der Luftatmosphäre in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut
- Anlage 6.2 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O_2 aus der Luftatmosphäre in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut
- Anlage 7.1 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N_2 aus der Luftatmosphäre in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut
- Anlage 7.2 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N_2 aus der Luftatmosphäre in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut
- Anlage 8 Permeationskoeffizienten ausgewählter Kunststoffe

- Anlage 9 FW-Versuchsstand TU Dresden - Schaltbild Versuchsaufbau Gase
- Anlage 10 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 1 im 4. WK der EV Halle
- Anlage 11 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5. WK der EV Halle - Inbetriebnahme
- Anlage 12 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5. WK der EV Halle - Einfluß Entgasungsleistung auf Unterdruck in der Pilotanlage

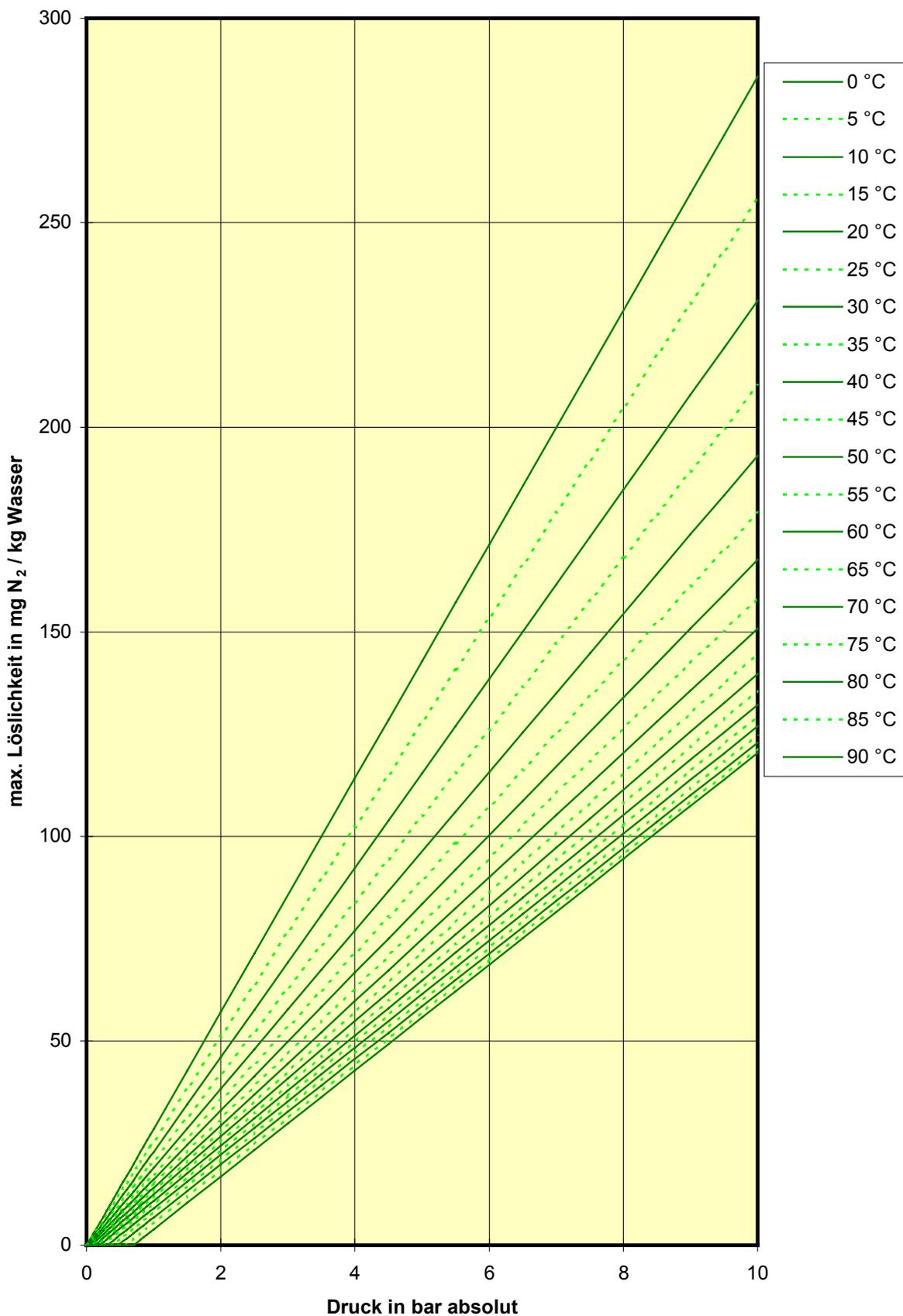
Anlage 1.1 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut



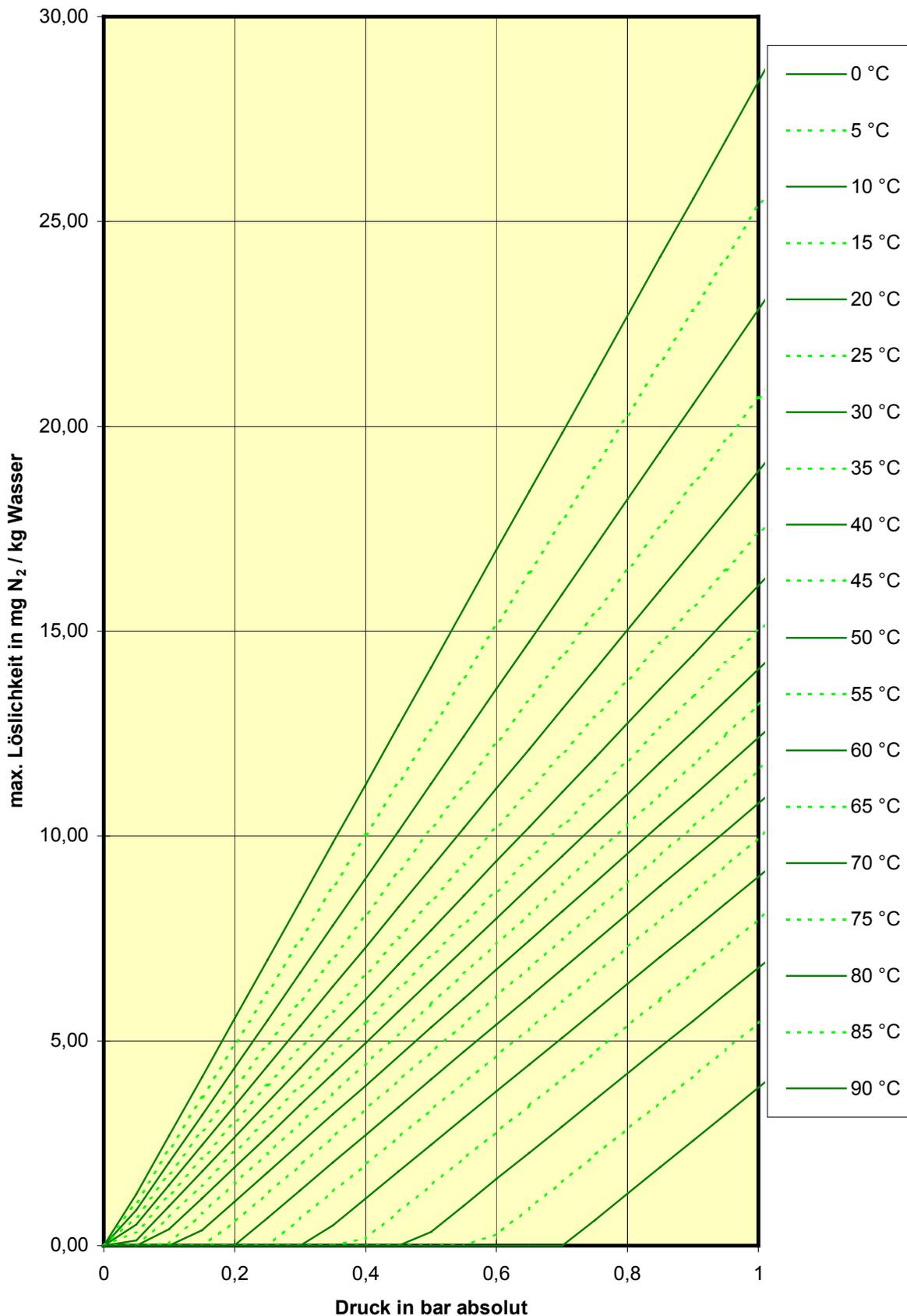
Anlage 1.2 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut



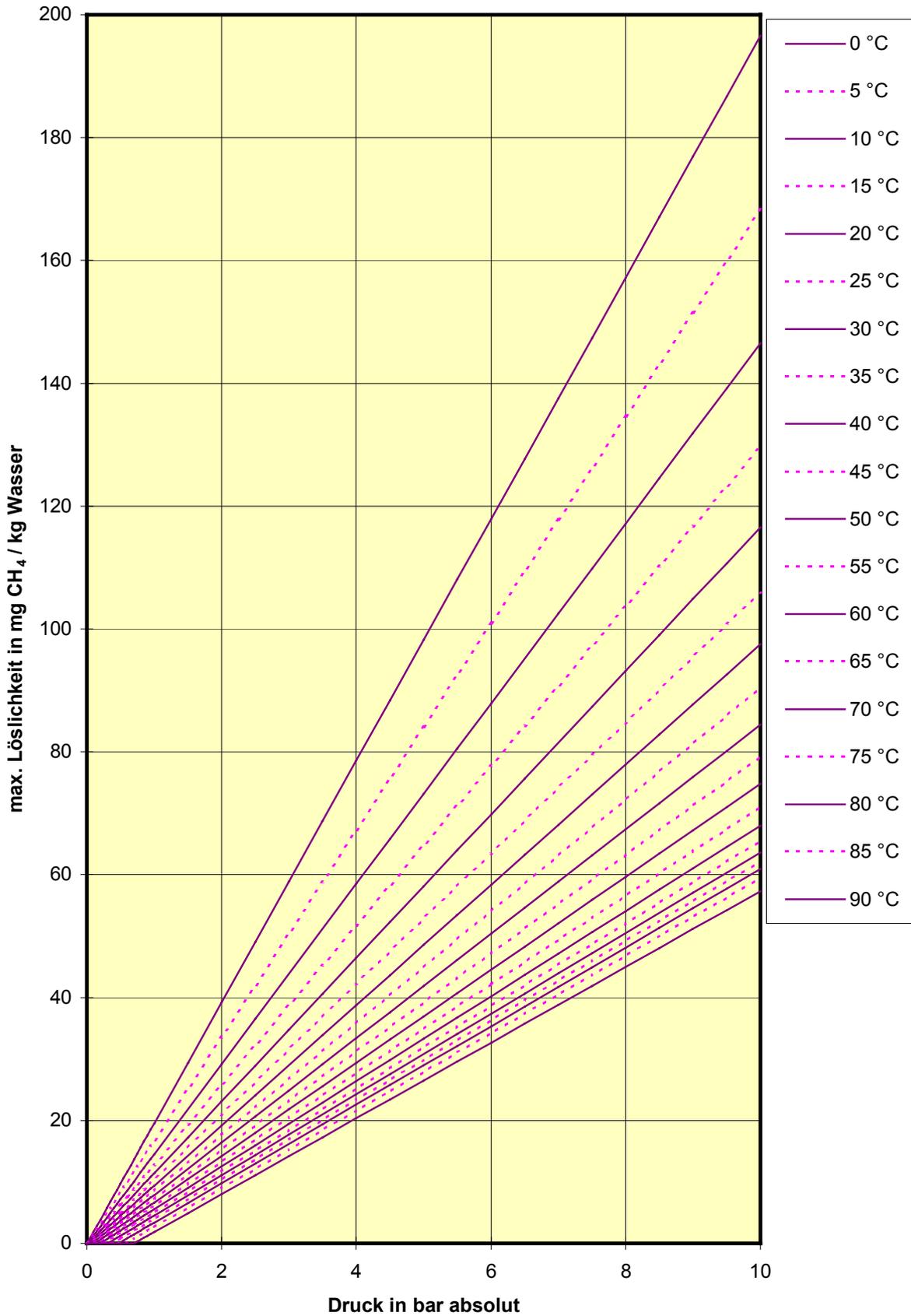
Anlage 2.1 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut



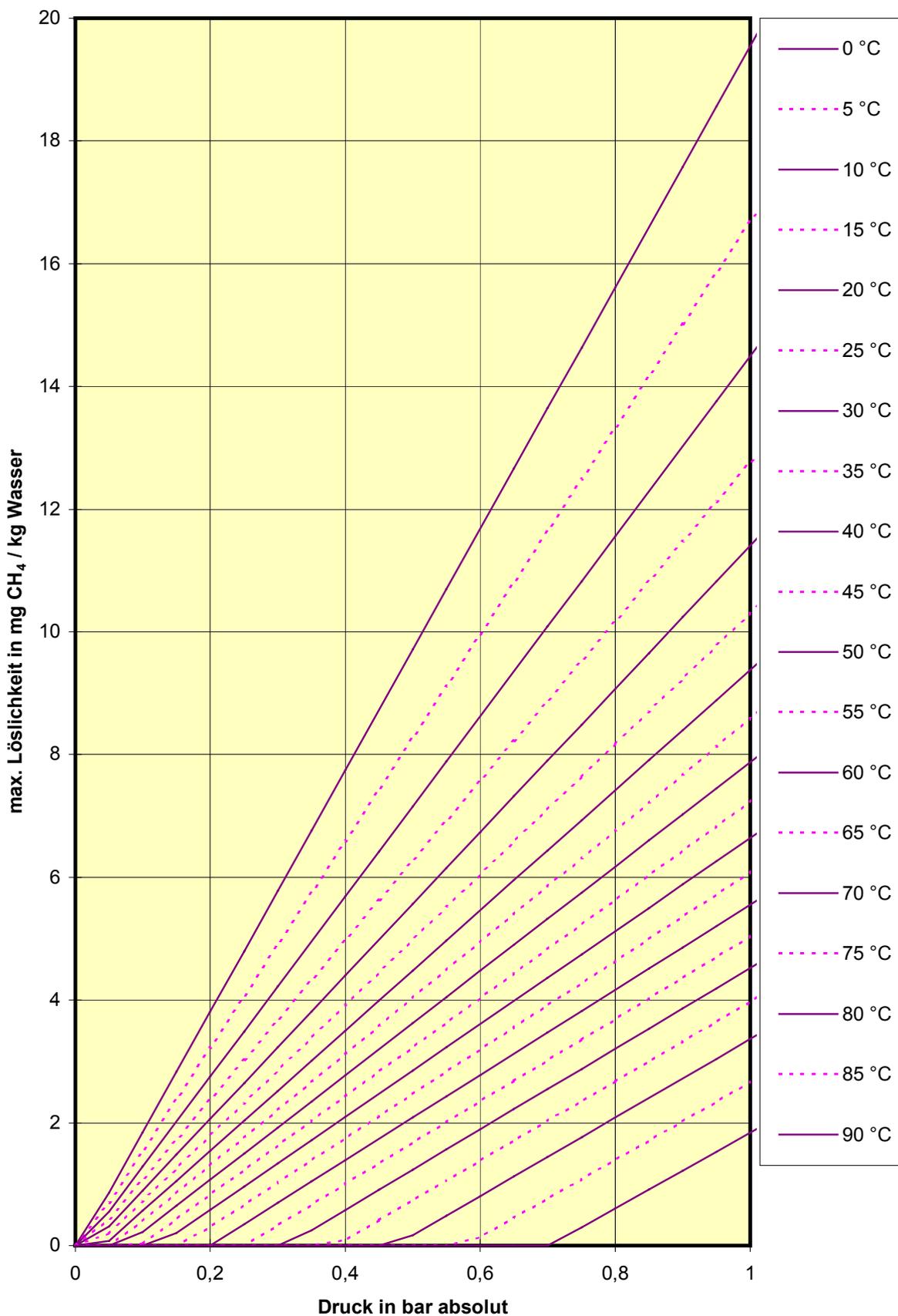
Anlage 2.2 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut



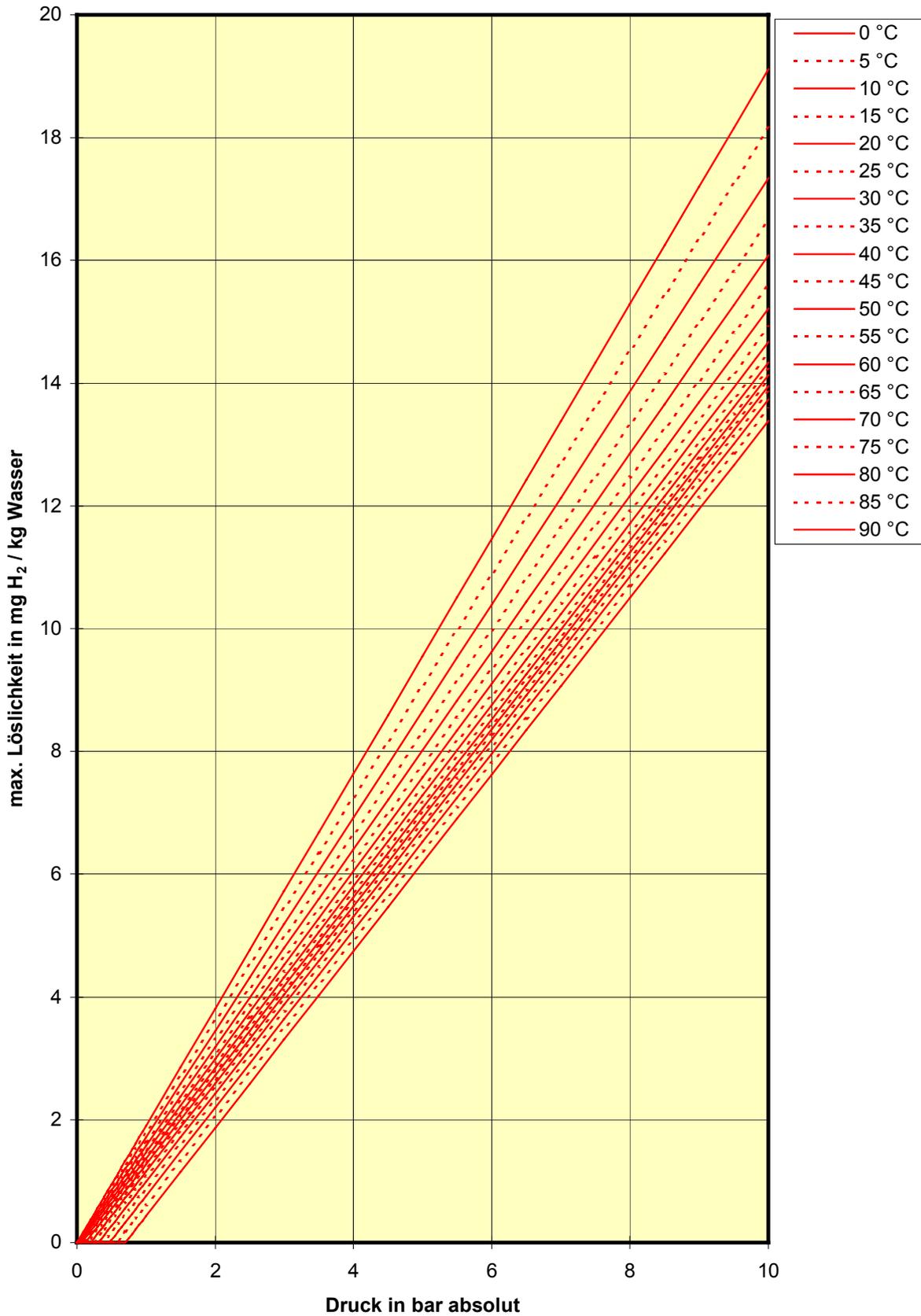
Anlage 3.1 Maximale Löslichkeit von Methan CH₄ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut



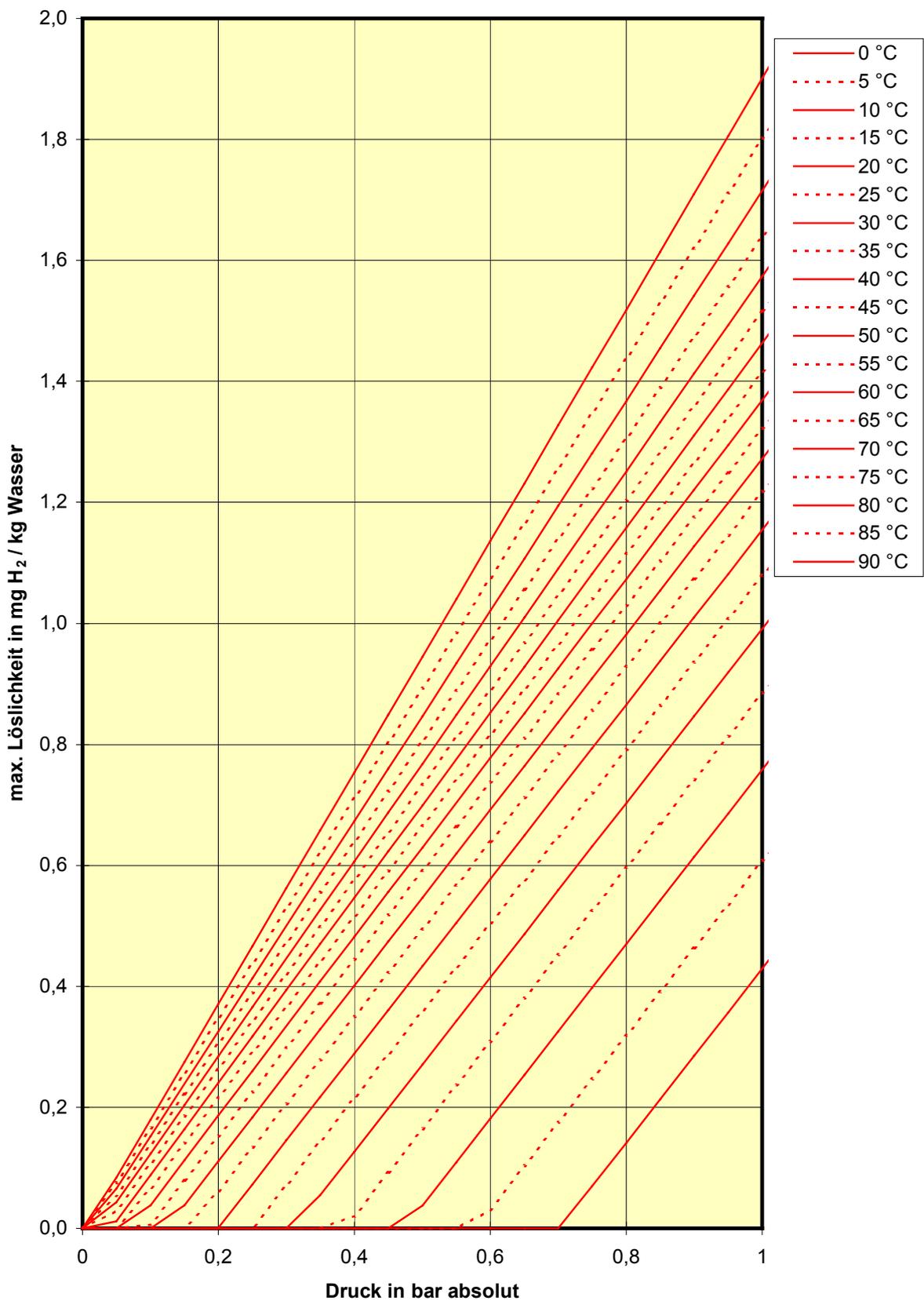
Anlage 3.2 Maximale Löslichkeit von Methan CH₄ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut



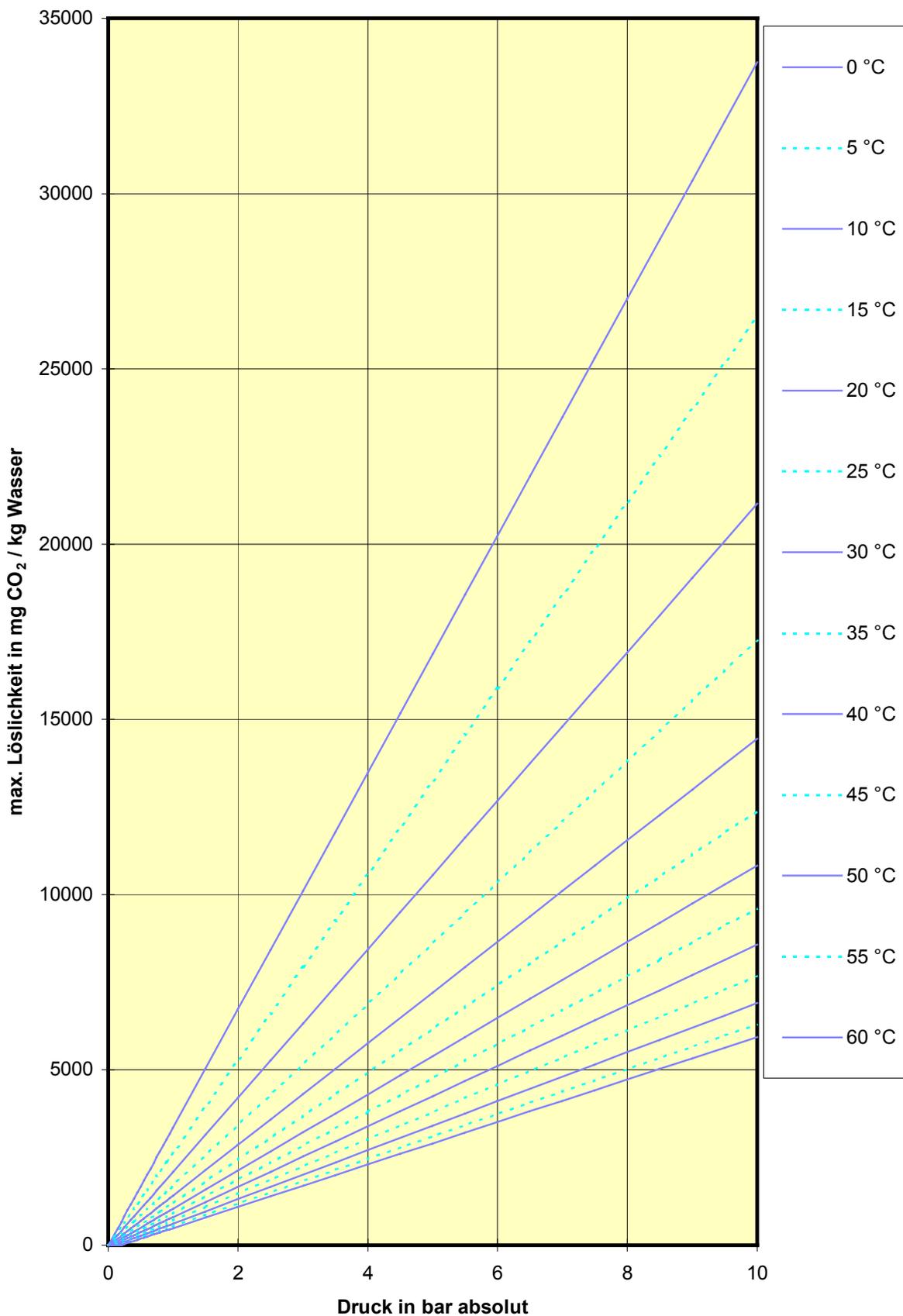
Anlage 4.1 Maximale Löslichkeit von Wasserstoff H₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut



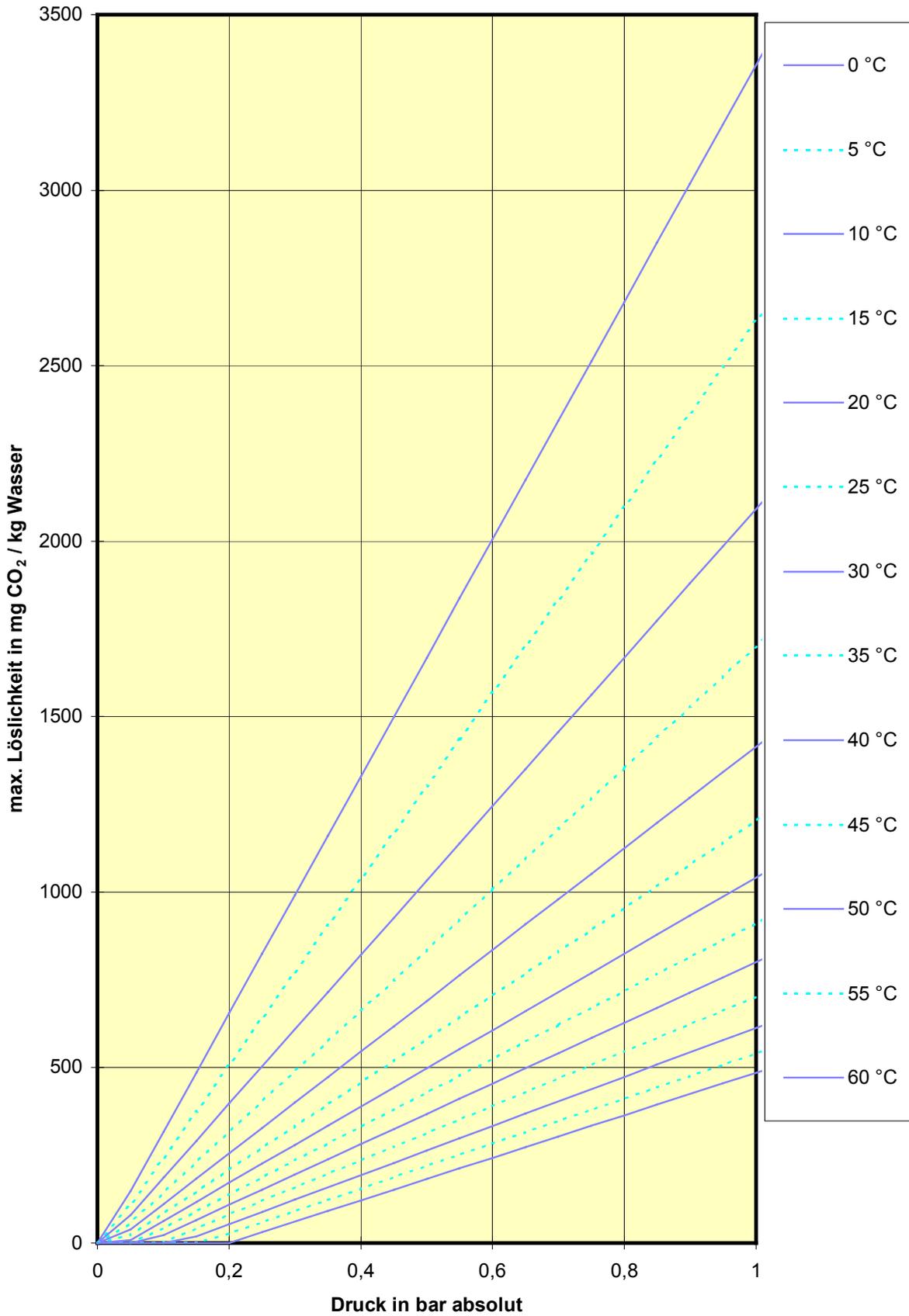
Anlage 4.2 Maximale Löslichkeit von Wasserstoff H₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut



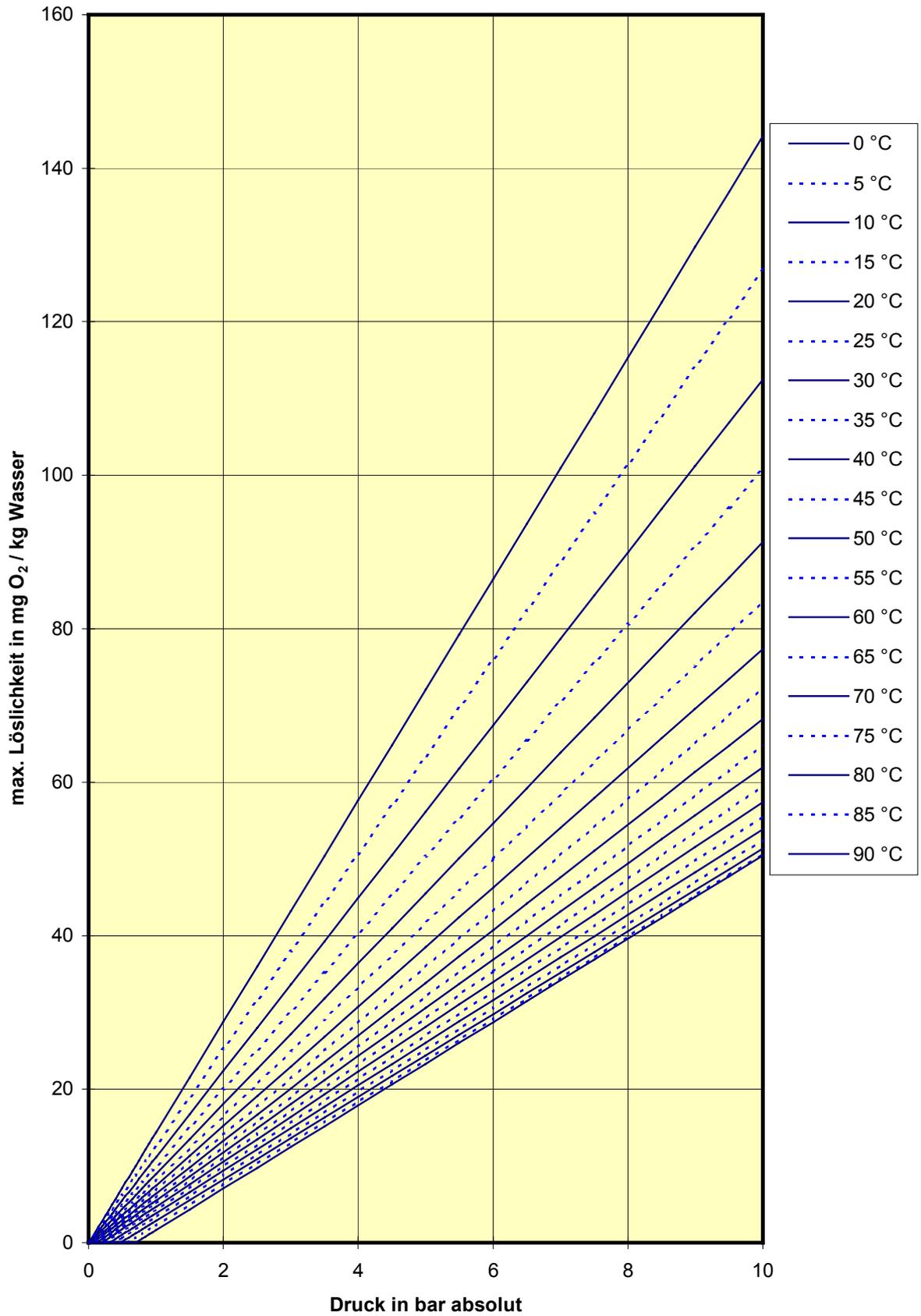
Anlage 5.1 Maximale Löslichkeit von Kohlendioxid CO₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut



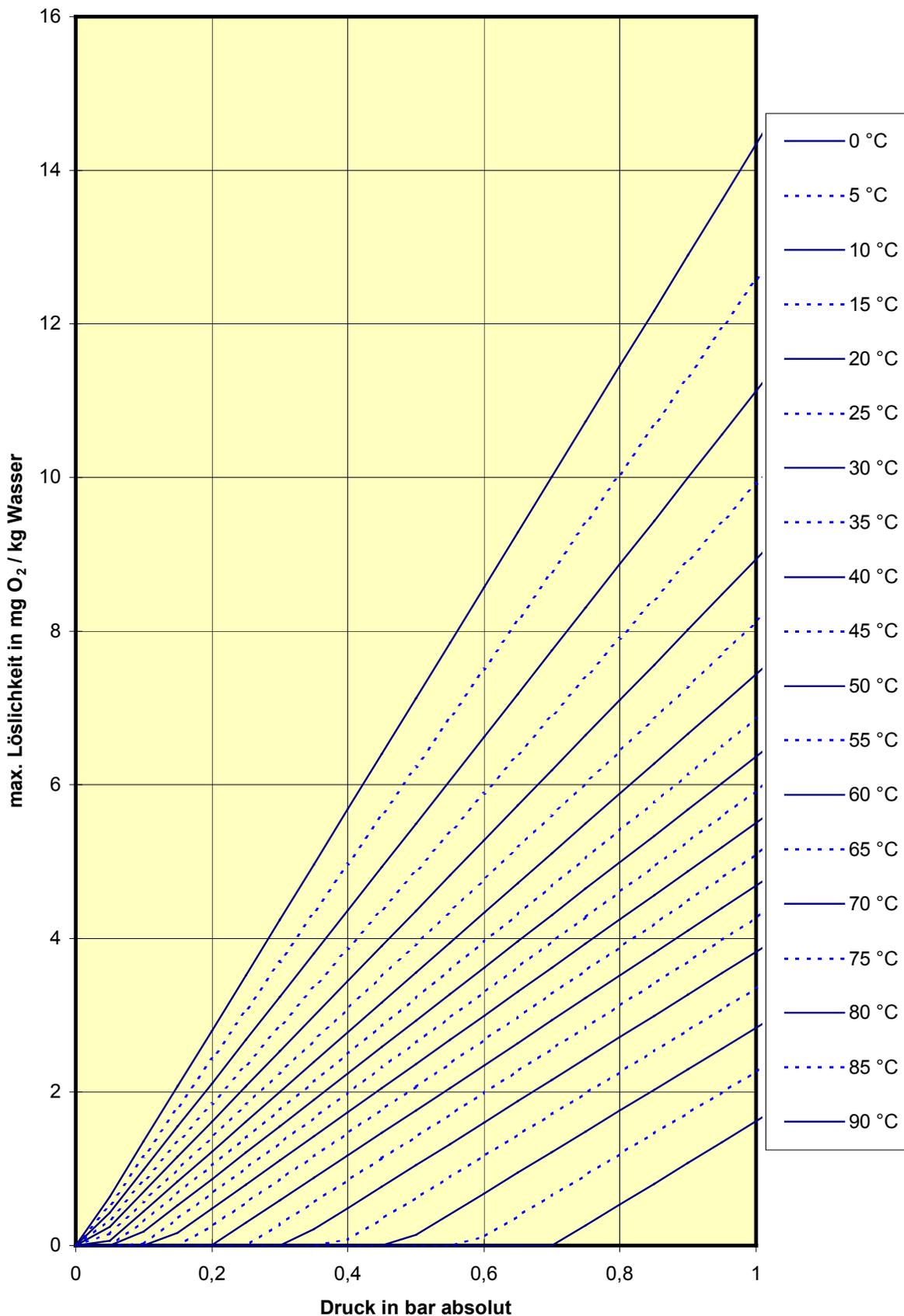
Anlage 5.2 Maximale Löslichkeit von Kohlendioxid CO₂ in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut



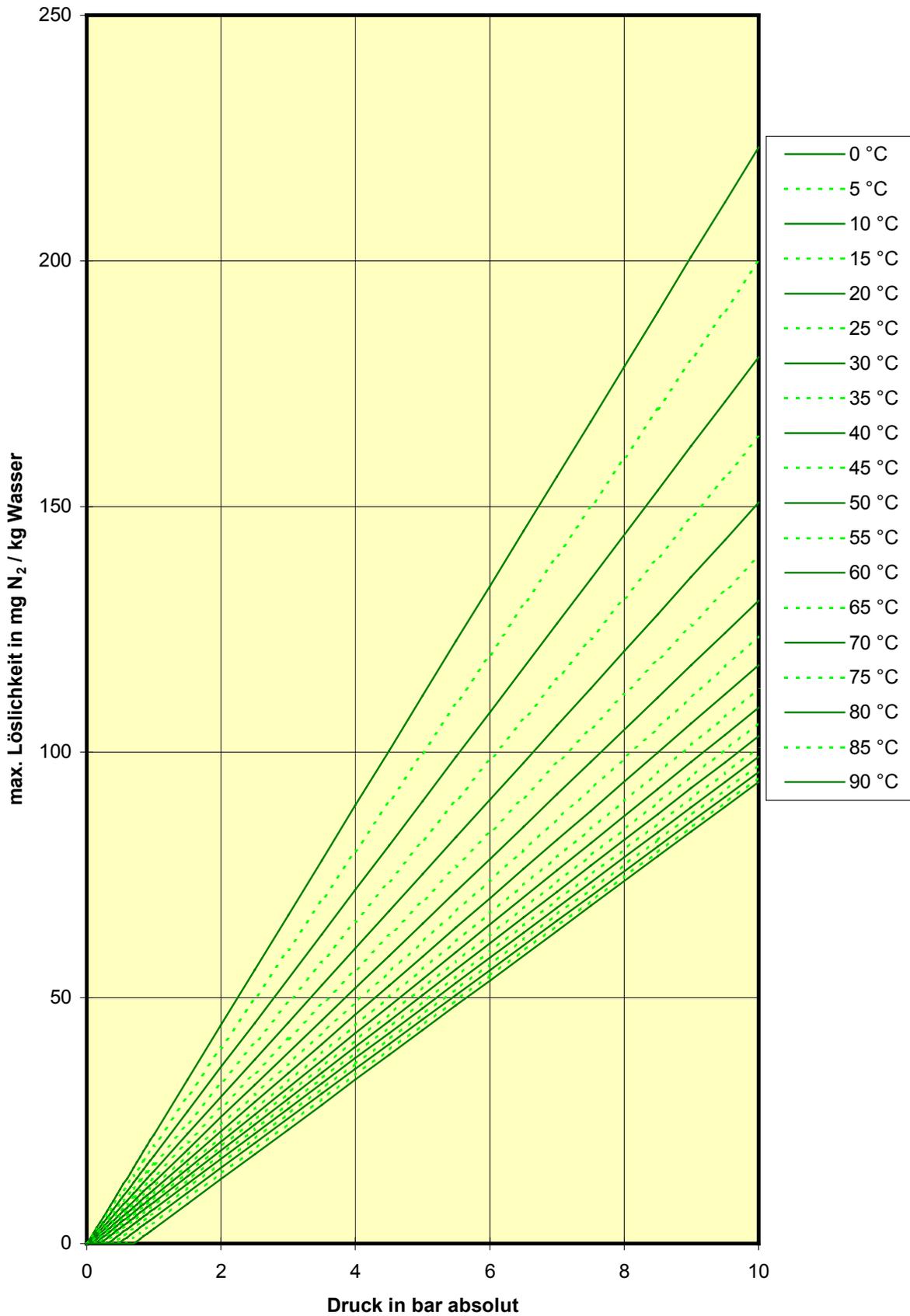
Anlage 6.1 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O₂ aus der Luftatmosphäre in Wasser
mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut



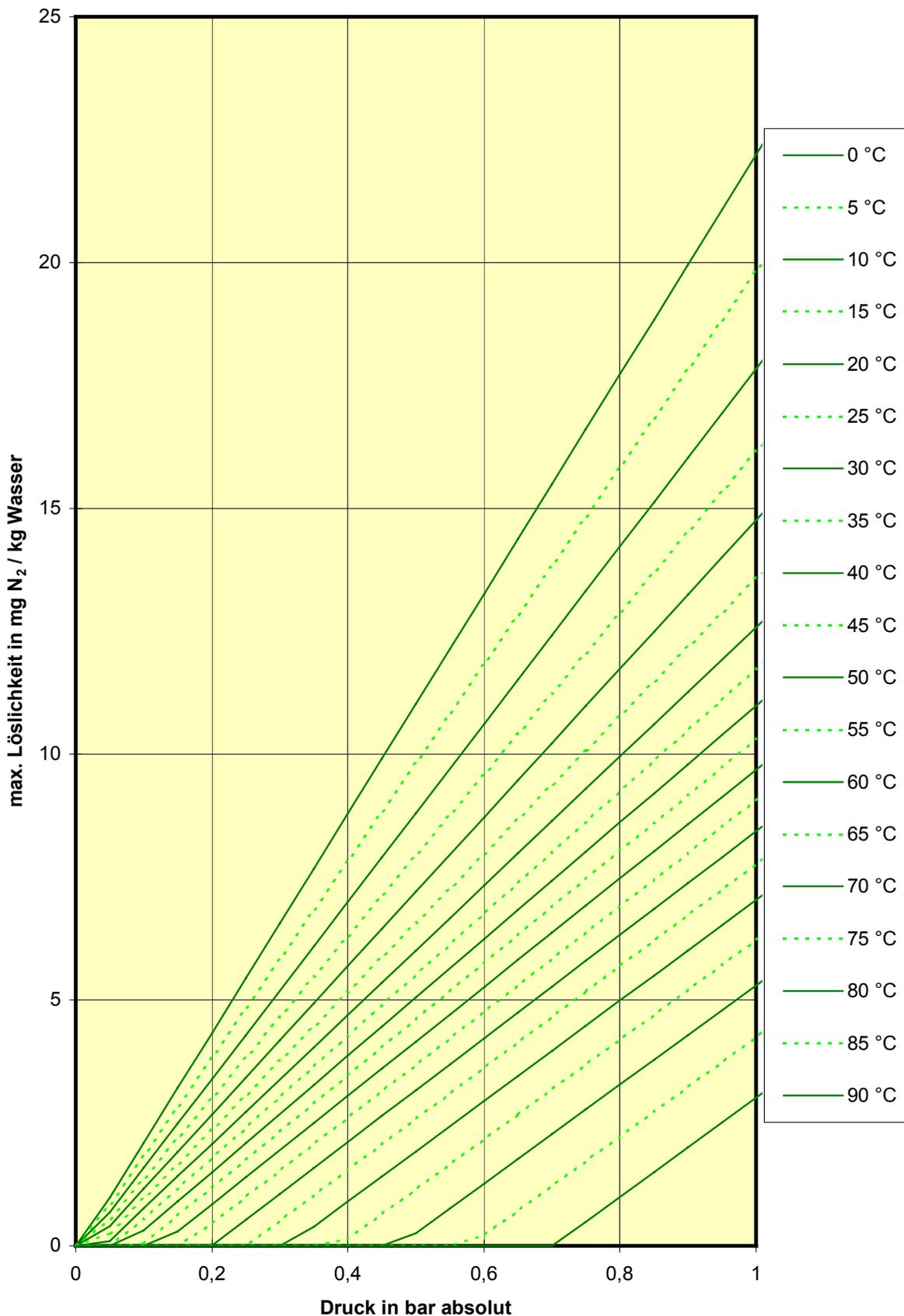
Anlage 6.2 Maximale Löslichkeit von Sauerstoff O₂ aus der Luftatmosphäre in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut



Anlage 7.1 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N₂ aus der Luftatmosphäre in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 10 bar absolut

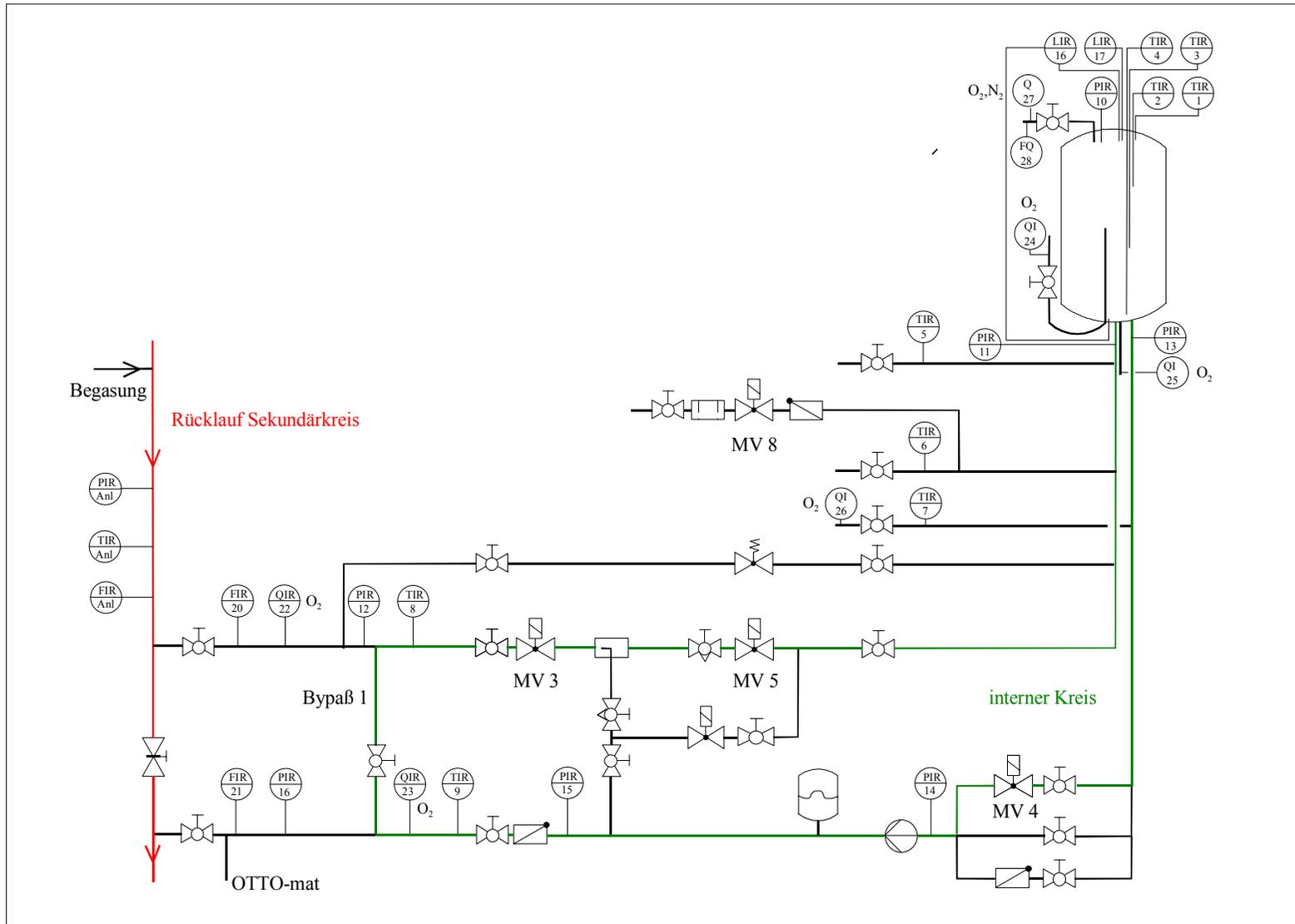


Anlage 7.2 Maximale Löslichkeit von Stickstoff N₂ aus der Luftatmosphäre in Wasser mit Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks für 0 bis 1 bar absolut



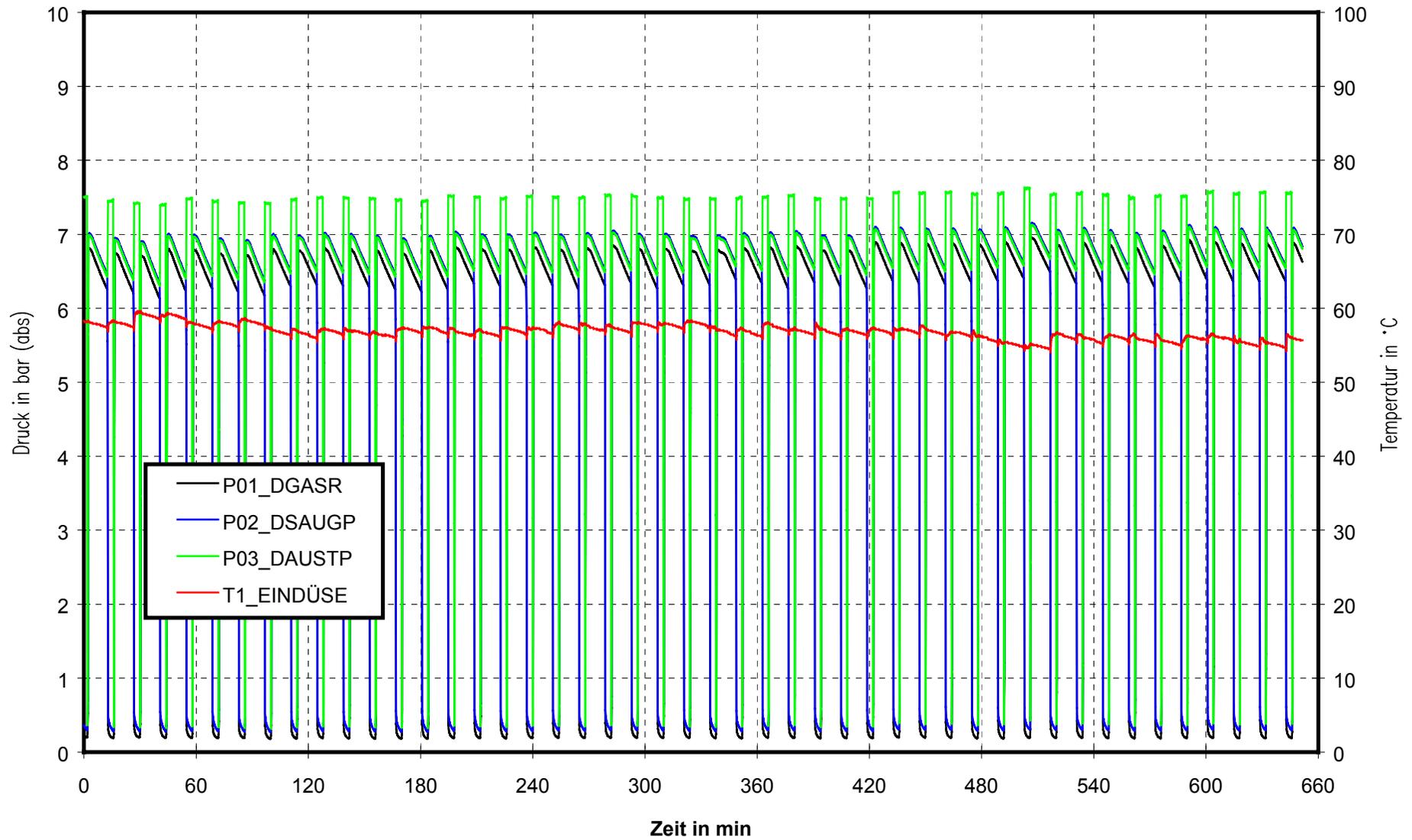
Anlage 8 Permeationskoeffizienten ausgewählter Kunststoffe nach /6/

Material	Permeabilität in $\frac{cm^2 \cdot mil}{100in^2 \cdot d \cdot bar}$	Permeabilität in $10^{-6} \cdot \frac{\mu g \cdot cm^2}{ml \cdot min \cdot bar}$
Polyvinylidenchlorid (Saran)	1	3,9
Nylon	2	7,8
Polychlortrifluoräthylen (Kel.F)	3	11,7
Polyvinylfluorid (Tedlar)	3,2	12,48
Polyvinylidenfluorid (Kynar)	6	23,4
Polyäthylenterephthalat (Mylar)	7	27,3
Polyvinylchlorid (nicht plastifiziert)	8	31,2
Polyacetal (Delrin)	12	46,8
Äthylen / Monochlortrifluoräthylen Copolymer (Halar)	25	97,5
Äthylen/tetrafluoräthylen Copolymer (Tefzel)	100	390
Hochdruck-Polyäthylen (undurchsichtig)	120	468
Polypropylen	187	729
Hochdruck-Polyäthylen (klar)	226	881
Polycarbonat (Lexan)	300	1.170
Polystyren	310	1.210
Niederdruck-Polyäthylen	500	1.950
Fluoriniertes Äthylen/Propylen (FEP)	750	2.925
Tetrafluoräthylen (PTFE)	1.100	4.290
Naturgummi (Latex)	3.500	13.650
Silikongummi (Silastic)	100.000	390.000

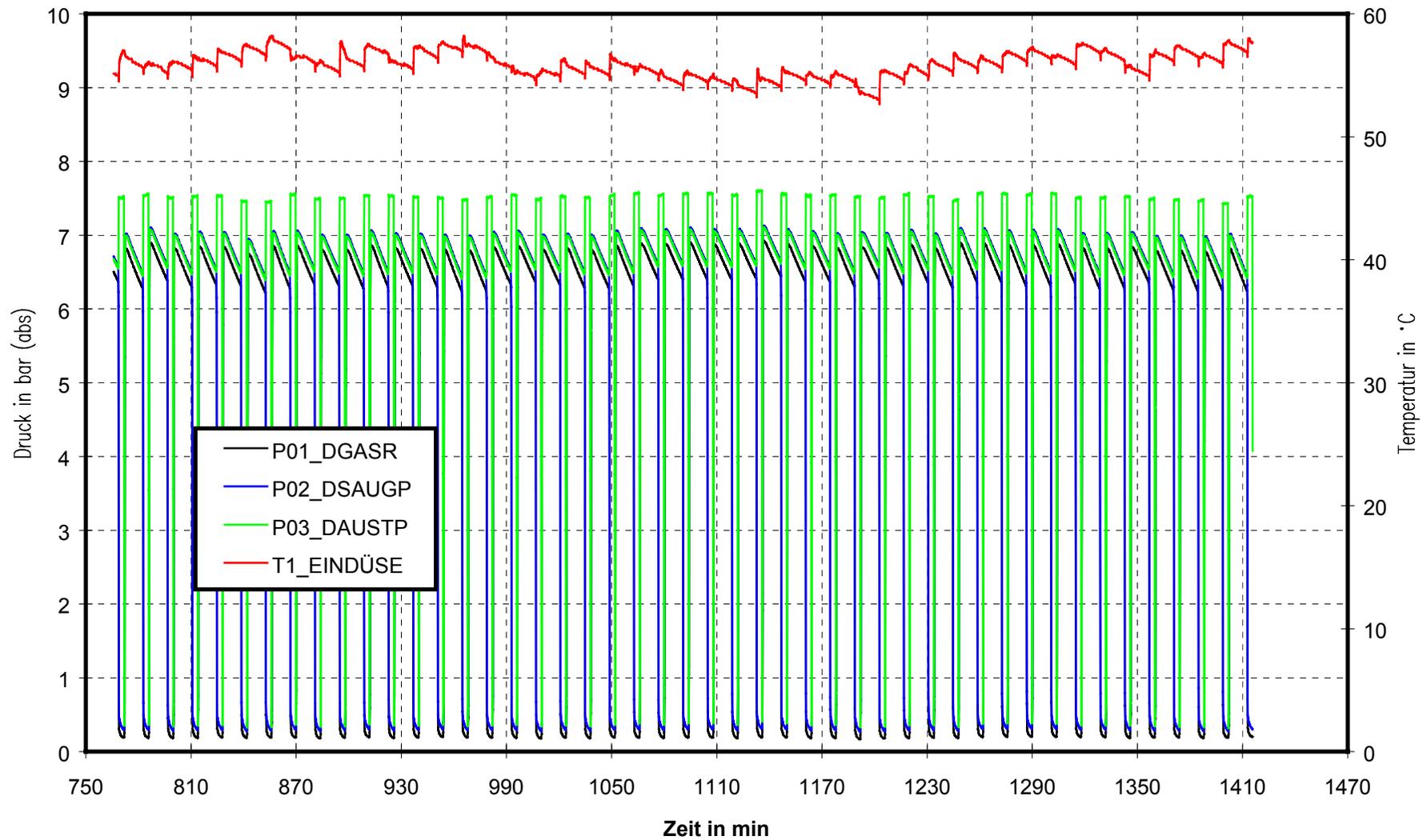


Anlage 9.1 Fernwärme-Versuchsstand TU Dresden, Institut für Energietechnik - Schaltbild Versuchsaufbau Gase

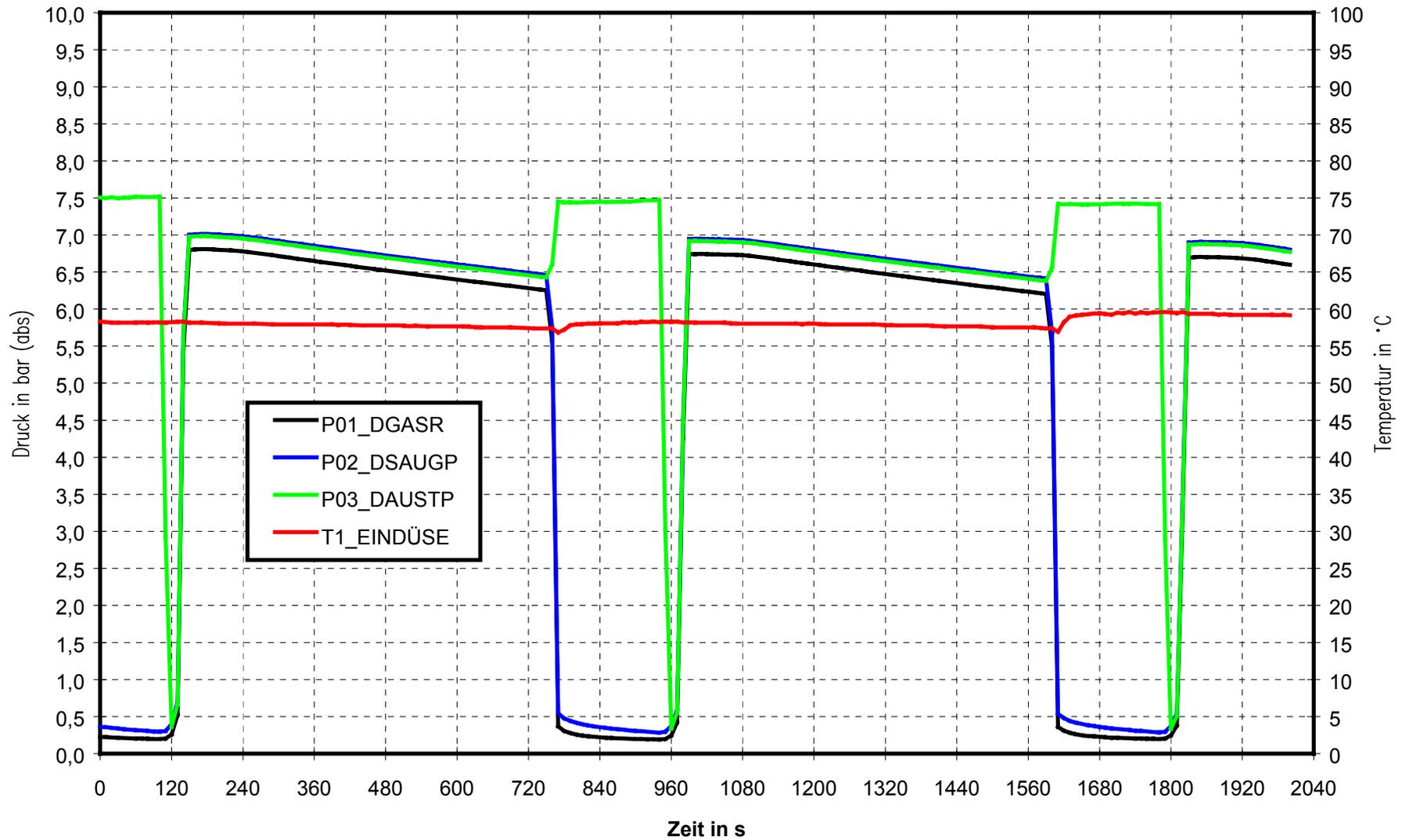
Anlage 10.1 Ergebnisse Praxiseinsatz WKS 1 im 4.WK der EV Halle
Zeitverlauf 1. Tageshälfte 11.10.1997



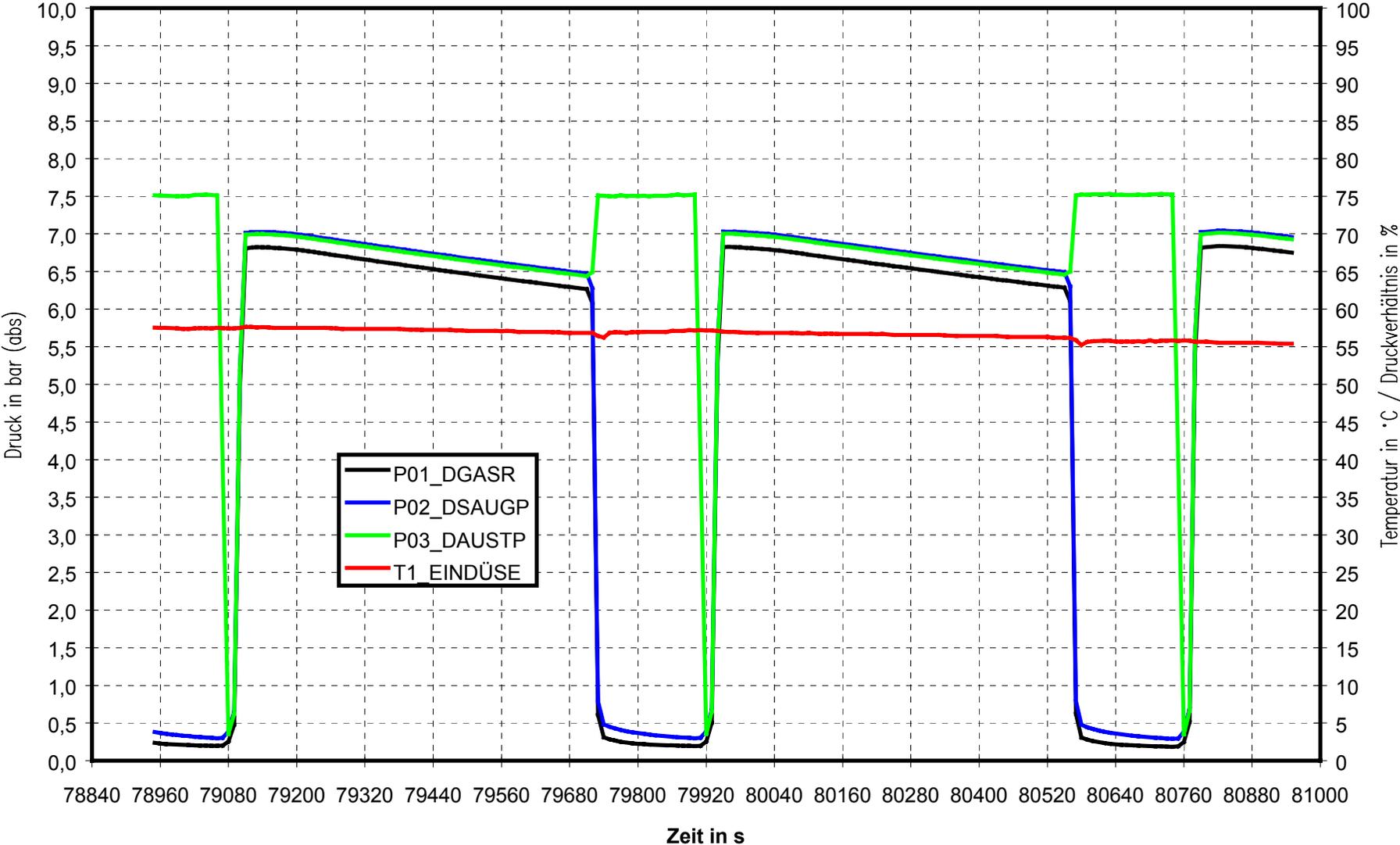
Anlage 10.2 Ergebnisse Praxiseinsatz WKS 1 im 4.WK der EV Halle
Zeitverlauf 2. Tageshälfte 11.10.1997



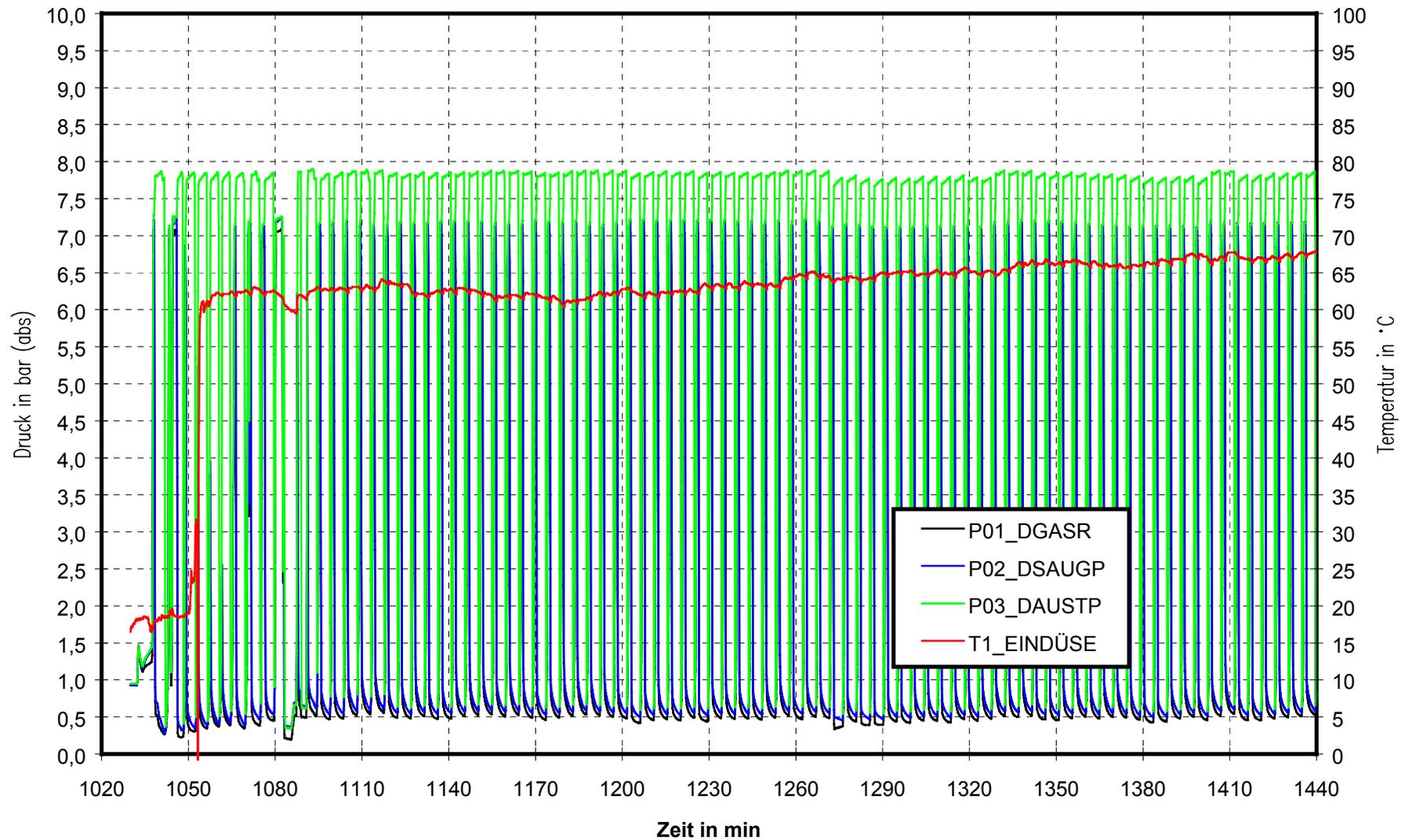
Anlage 10.3 Ergebnisse Praxiseinsatz WKS 1 im 4.WK der EV Halle
Zeitverlauf Einzelzyklen Tagesbeginn 11.10.1997



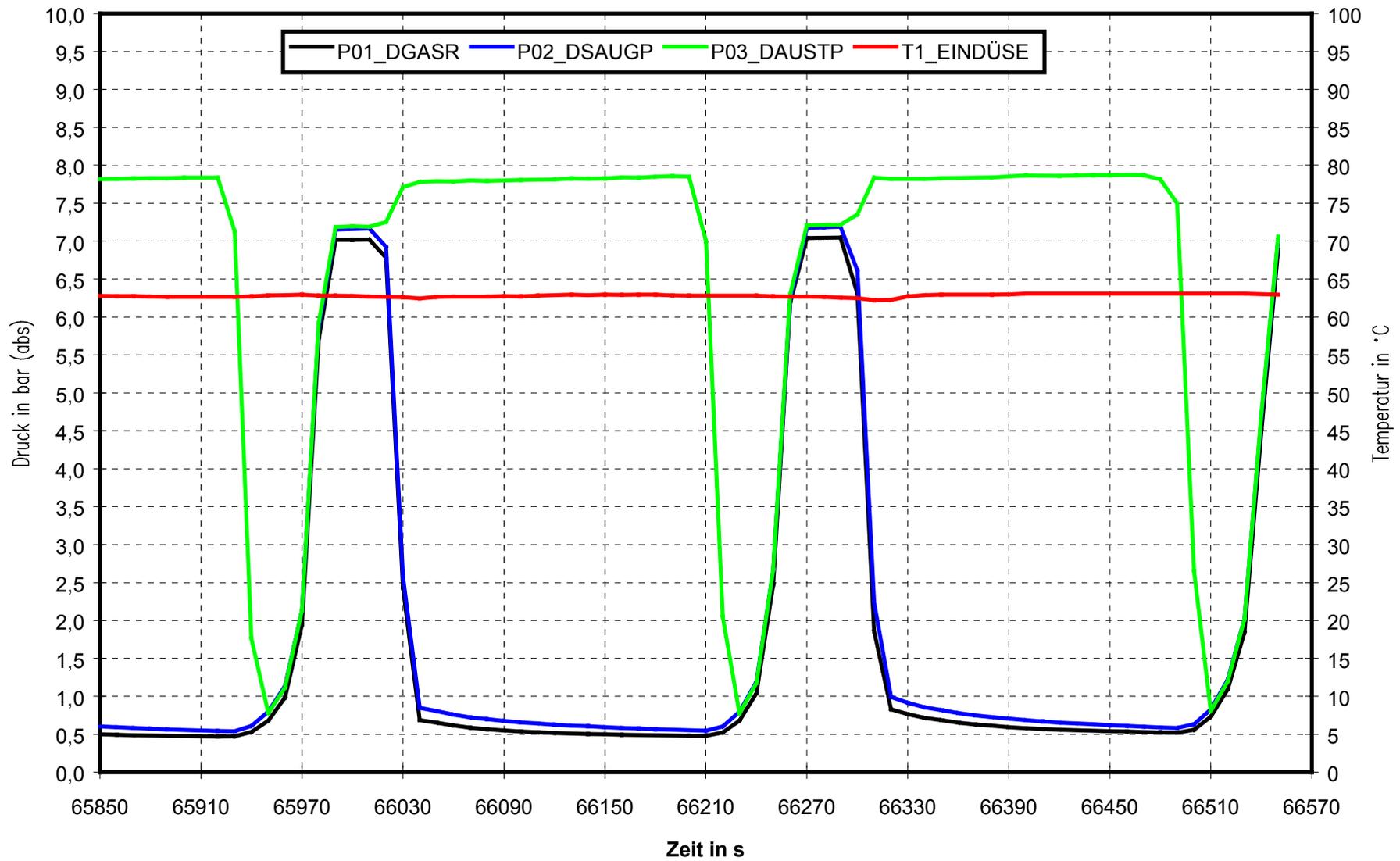
Anlage 10.4 Ergebnisse Praxiseinsatz WKS 1 im 4.WK der EV Halle
 Zeitverlauf Einzelzyklen Tagesende 11.10.1997



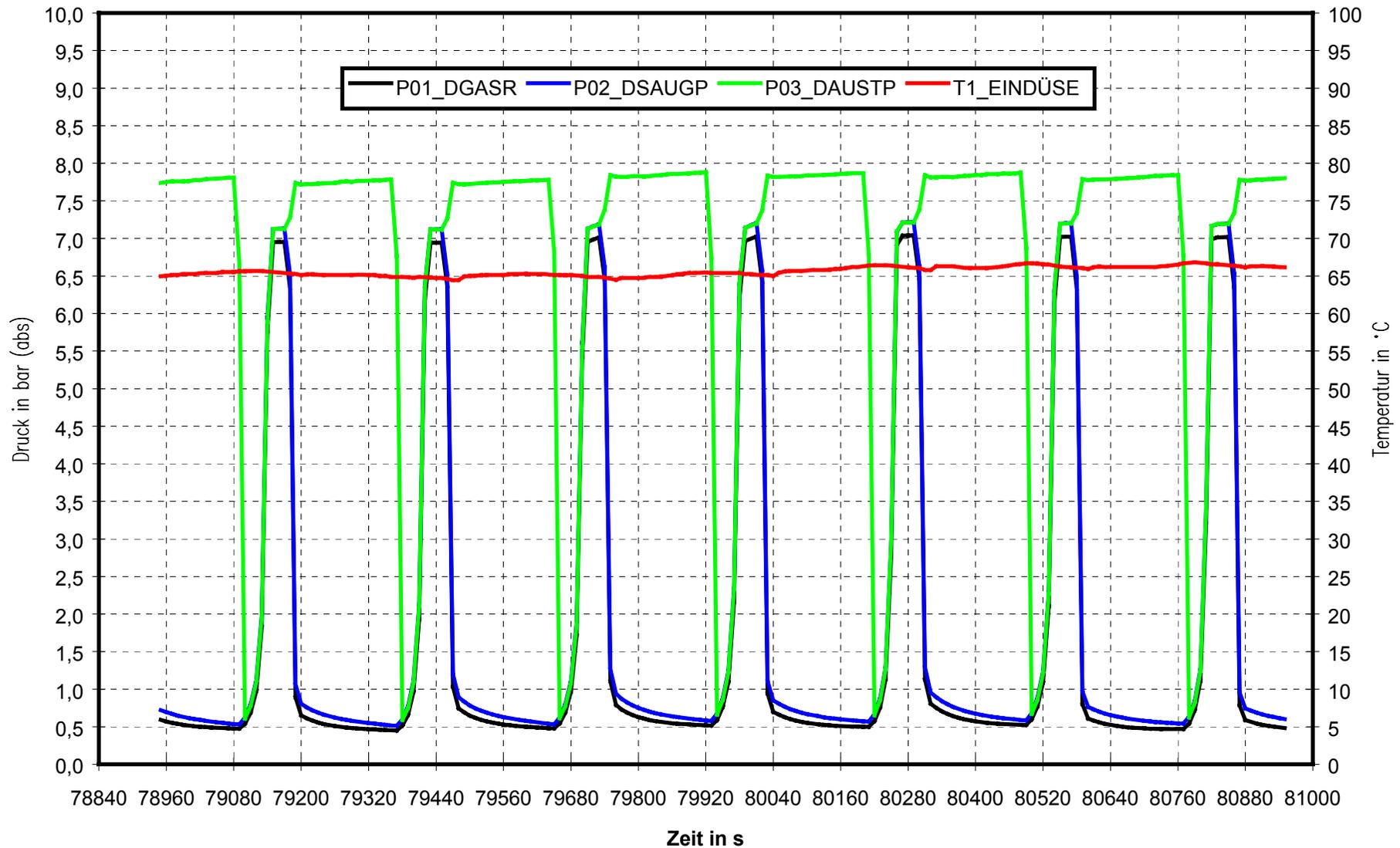
Anlage 11.1 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5.WK der EV Halle - Inbetriebnahme
Zeitverlauf Gesamtzyklen 18.12.1997



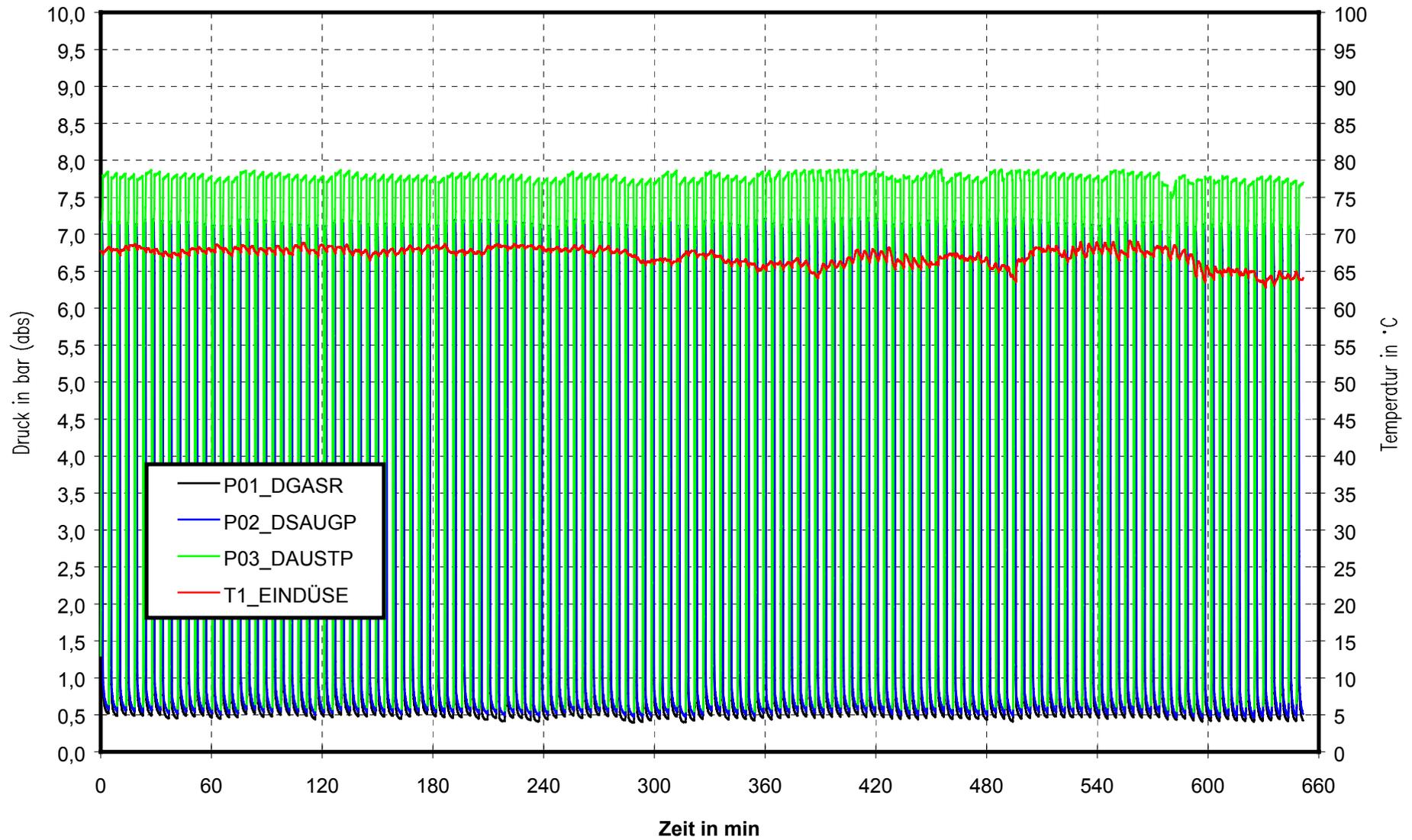
Anlage 11.2 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5.WK der EV Halle - Inbetriebnahme
Zeitverlauf Einzelzyklen Beginn 18.12.1997



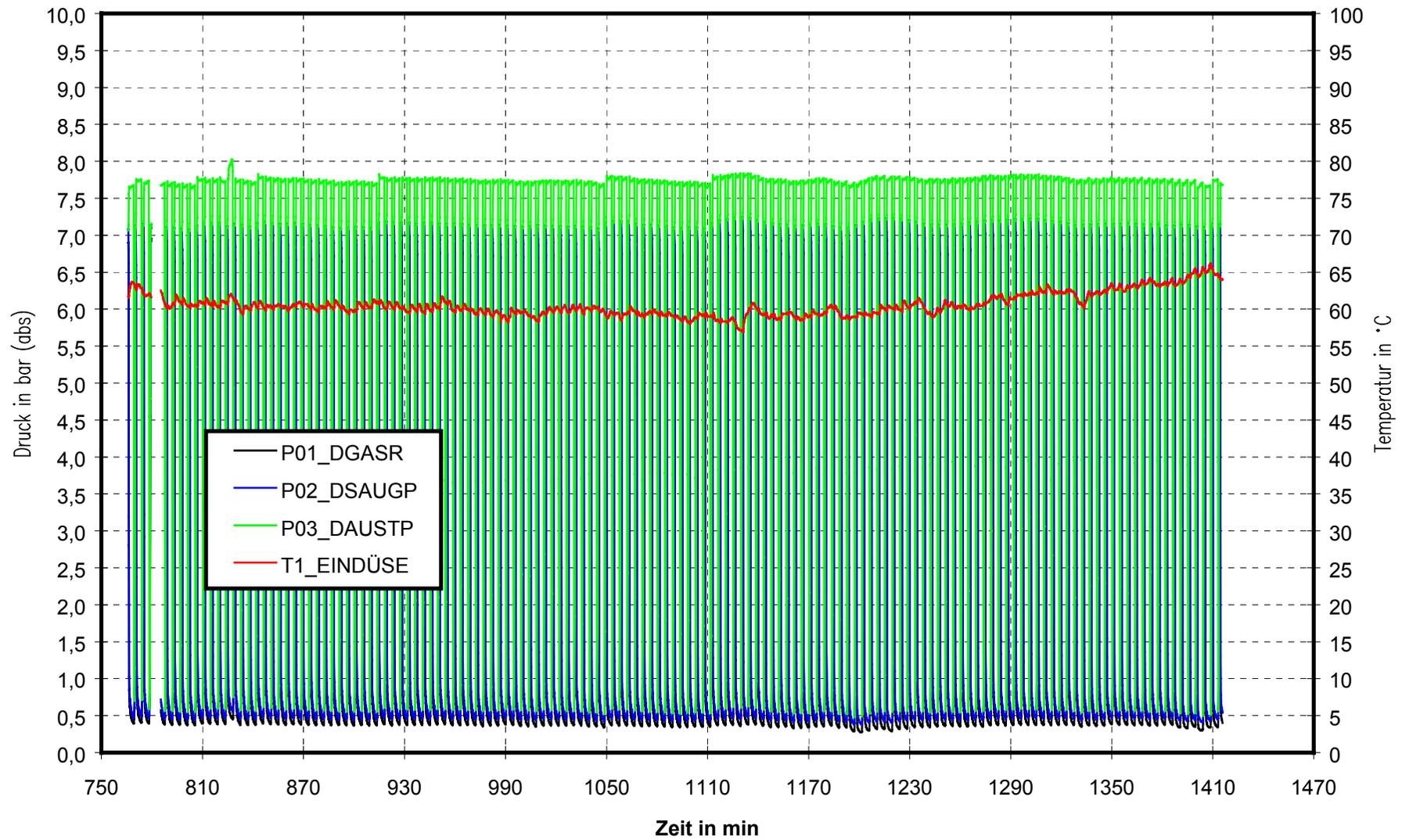
Anlage 11.3 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5.WK der EV Halle - Inbetriebnahme
 Zeitverlauf Einzelzyklen Ende 18.12.1997



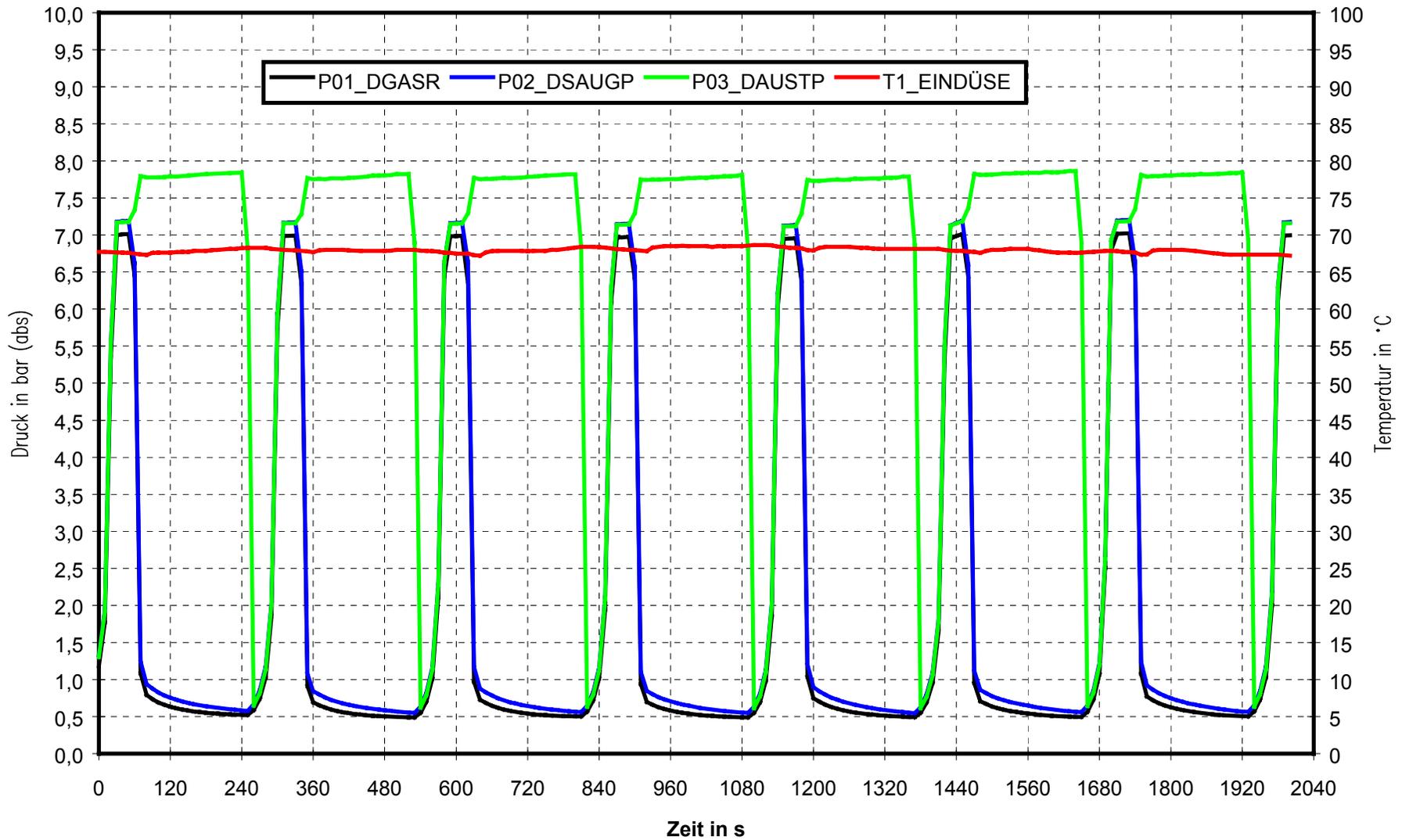
**Anlage 12.1 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5.WK der EV Halle - Einfluß Entgasungsleistung auf Unterdruck
in Pilotanlage - Zeitverlauf 1. Tageshälfte 19.12.1997**



**Anlage 12.2 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5.WK der EV Halle - Einfluß Entgasungsleistung auf Unterdruck
in Pilotanlage - Zeitverlauf 2. Tageshälfte 19.12.1997**



**Anlage 12.3 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5.WK der EV Halle - Einfluß Entgasungsleistung auf Unterdruck
in Pilotanlage - Zeitverlauf Einzelzyklen Beginn 19.12.1997**



Anlage 12.4 Ergebnisse Praxiseinsatz Pilotanlage WKS 5 im 5.WK der EV Halle - Einfluß Entgasungsleistung auf Unterdruck in Pilotanlage - Zeitverlauf Einzelzyklen Ende 19.12.1997

