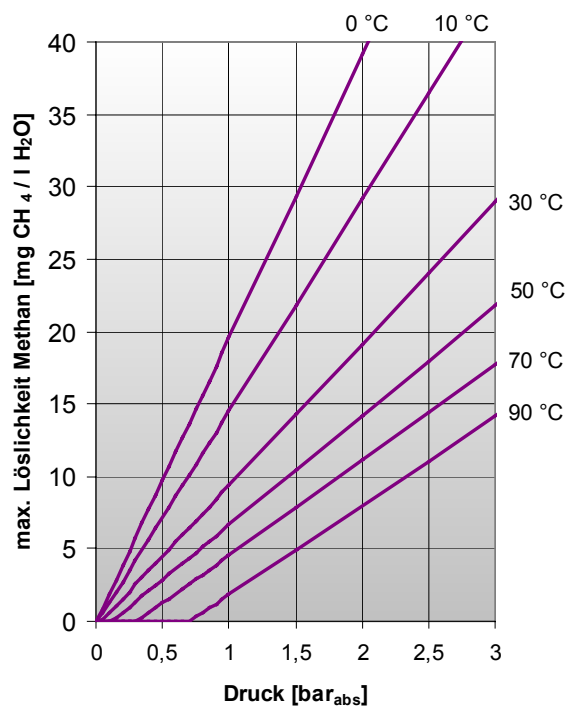
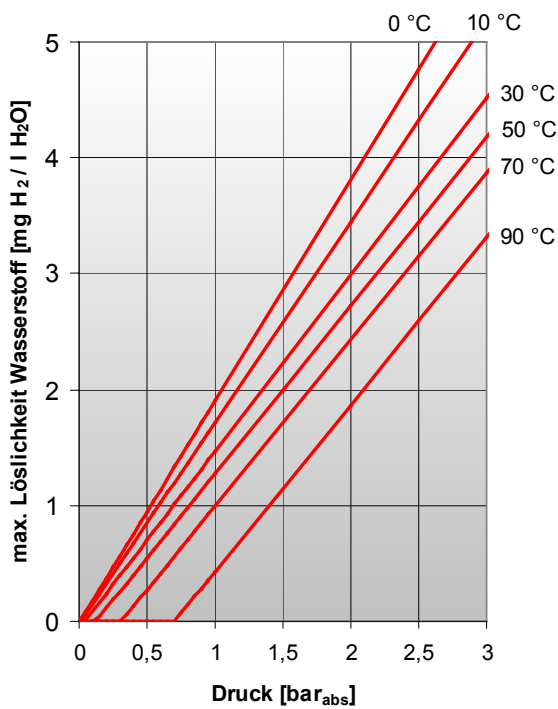


Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen und Kältekreisläufen

AiF-Forschungsthema 12086 B



TU Dresden
Institut für Energietechnik
Name der Forschungsstelle(n)

12086 B / III

AiF-Vorhaben-Nr. / GAG
01.05.1999 bis 31.10.2001

bis
Bewilligungszeitraum

Schlußbericht für den Zeitraum : 01.05.1999 bis 31.10.2001

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema :

Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen und Kältekreisläufen

Autoren:

Karin Rühling¹ , Dietrich Uhlmann²

¹ TU Dresden, Institut für Energietechnik

² OTTO HEAT GmbH & Co. KG

Dresden, 23.04.2002
Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

1 Einführung

Wasser nimmt ob seiner Wärmeübertragungseigenschaften, seiner Verfügbarkeit und dem unbestritten hohen Maß an Umweltverträglichkeit nach wie vor die Spitzenstellung unter den Wärmeträgermedien in der modernen Heizungs- und Klimakältetechnik ein. Die Nutzung von Grund- und Brunnenwässern o.ä. als Rohwasser stellt mehr oder weniger die Ausnahme dar. Trinkwasser – also die wohl am intensivsten kontrollierte Flüssigkeit mit Lebensmittelqualität – ist meist Ausgangspunkt der Wasseraufbereitung für Heiz- und Kühlkreisläufe. Während es als Stand der Technik betrachtet werden kann, dass in Kleinanlagen das Trinkwasser nahezu unaufbereitet als Füll- und Ergänzungswasser zum Einsatz kommt, werden in Großanlagen alle Stufen der Wasseraufbereitung – sprich Filterung, Enthärtung/Entsalzung, Entgasung und ggf. Konditionierung – in entsprechenden technischen Anlagen realisiert.

Alle diese Techniken können aus wirtschaftlichen Gründen nicht in kleinen und mittleren Anlagen zum Einsatz kommen. In bestimmten Anlagen ist es möglich über gezielte Wasseranalytik sowie Bauteil- und Werkstoffauswahl auf einige Stufen der Wasseraufbereitung zu verzichten.

Die gängigen Analyseparameter bzgl. Enthärtung/Entsalzung und ggf. Konditionierung, wie pH-Wert, Leitfähigkeit, Summe Erdalkalien, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Gehalt, Sauerstoffgehalt etc. sind recht einfach und zu akzeptablen Kosten bestimmbar. Einschlägigen Richtlinien (z.B. VDI-Richtlinie 2035, VdTÜV 1466, AGFW-Merkblatt 5/15 bzw. ab Ende 2002 die AGFW-Richtlinie FW 510) sind wasserchemische Richtwerte sowie technische Hinweise zu entnehmen. Sie werden deshalb von guten Planern und Anlagenbetreibern berücksichtigt und auch im Falle von Havarien zu Rate gezogen.

Anders stellt sich die Situation auf der Seite der Entgasung dar. Wie bereits im Vorgängertema AiF 11103/B recht eindrucksvoll gezeigt, reduziert sich die Sichtweise bei der Problematik des Gasgehalts im Kreislaufwasser erheblich. Wenn überhaupt, so wird überwiegend nur der Komponente Sauerstoff Beachtung geschenkt. Aufgrund der Tatsache, dass der Sauerstoff in Systemen mit überwiegend metallischen Werkstoffen durch Korrosionsvorgänge aufgezehrt wird, ist er als Messgröße für das Maß der notwendigen Entgasung ungeeignet. Nur der gestandenen Gilde der Praktiker, die vor Ort über aufwendiges Handentlüften von Problemanlagen einen einigermaßen störungsfreien Betrieb sicherstellen, ist klar, dass es der Sauerstoff allein nicht sein kann.

Den anderen Wirkungen der Entgasung in Großanlagen, nämlich der Entfernung des Inertgases Stickstoff sowie der über Korrosionsvorgänge (z.T. mikrobiell unterstützt) entstehen

den Gase Wasserstoff und Methan, wird nach wie vor von nur wenigen Planern und Praktikern Beachtung geschenkt. Die aus der Kraftwerkstechnik bekannte Methode der thermischen Entgasung kommt für mittlere und kleine Anlagen wegen des Fehlens von Dampf und aus Kostengründen nicht bzw. nur selten in Frage.

Im Ergebnis des Vorgängerthemas gab es deshalb folgende offenen Fragen zum Gasgehalt in Fernwärmesystemen und zu Entgasungstechniken:

- Welche Grenzwerte für die möglichen Gaskomponenten im Kreislaufwasser können formuliert werden?
- Wie können die im Wasser gelösten und freien Gase qualitativ und quantitativ erfasst werden ?
- Welche Güte und welchen Einfluss haben verschiedene Druckhaltesysteme ?
- Was leisten am Markt angebotene Entlüftungs- und Entgasungssysteme unter Laborbedingungen?
- Wie bewähren sich diverse Geräte im Praxiseinsatz?

Auf eine umfangreiche Wiederholung der im Bericht zum Thema AiF 1103 B ausführlich dargestellten theoretischen Grundlagen zur Gaslöslichkeit und den verschiedenen Arten der Korrosion soll hier verzichtet werden. Antworten und Lösungsansätze, die im Rahmen der Forschungen an der Professur Energiewirtschaft des Instituts für Energietechnik der TU Dresden in den letzten zwei Jahren zur Problematik der Gase in Kälte- und Fernheiznetzen erarbeitet wurden, sollen in den folgenden Kapiteln dargestellt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mechanismen des Gaseintrags

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

- Unterdruckbildung im System,
- Diffusion von Gasen über permeable Bauteile sowie
- Eintrag mit dem Füll- und Nachspeisewasser

Hauptursache für die **Unterdruckbildung** im System sind Planungs-, Installations- bzw. Wartungsfehler. Insbesondere die fehlerhafte Integration, falsche Dimensionierung und mangelhafte Wartung von Druckhaltungen sind problematisch. /2.1 bis 2.3, 2.6, 2.7/

Für die Untersuchungen zur **Gasdiffusion** in Heizwassernetzen muss differenziert werden. Es gibt Bereiche, in denen Gase direkt mit dem Netzinhaltswasser in Kontakt stehen (z.B. offene Auffangbehälter von Pumpendruckhaltungen, Leckstellen). Gasdiffusion findet auch über mehr oder weniger gasdurchlässige Werkstoffe (z.B. Kunststoffrohre, Dichtungselemente, Membranen in Ausdehnungsgefäßen) statt.

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. Wie Abbildung 2-1 zeigt, werden Helium, Wasserstoff und auch Sauerstoff sehr schnell durch Polymere transportiert. Der Stickstoff hingegen diffundiert nur sehr langsam. Genau aus diesem Grund werden Membranausdehnungsgefäße mit Stickstoff gefüllt. Hingegen wird Helium als Prüf-gas für die Dichtheit von Membranen genutzt.

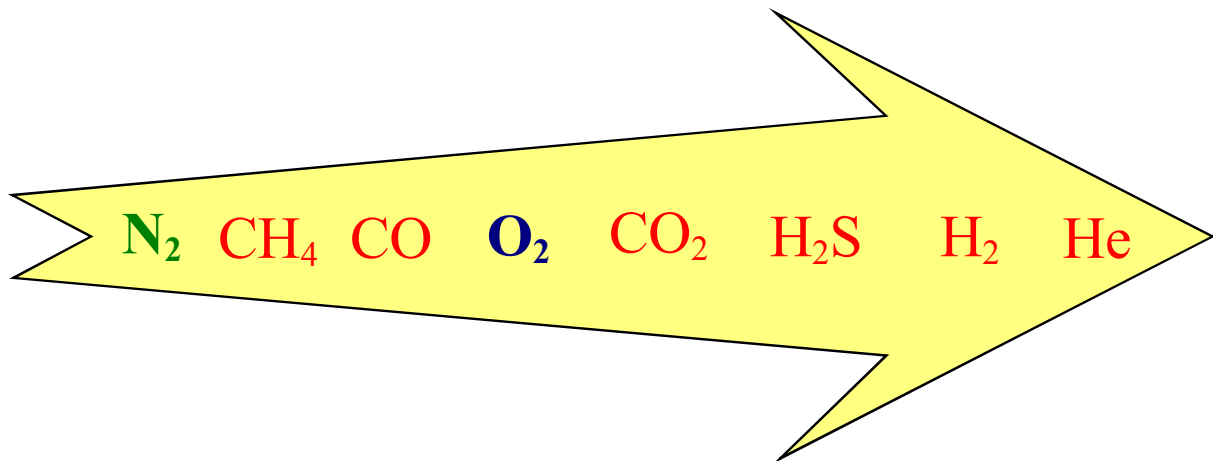


Abbildung 2-1 Transportgeschwindigkeit von Gasen in Polymeren

2.2 Das DALTON'sche und das HENRY'sche Gesetz

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 für das Gas Sauerstoff und die sekundären Reaktionsprodukte wie Wasserstoff H_2 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.

Zur mathematisch-physikalische Beschreibung der Löslichkeit von Gasen in Wasser sind zwei Gesetzmäßigkeiten zu beachten:

1. Das DALTON'sche Gesetz

Der Gesamtdruck p eines Gases ist gleich der Summe der Partialdrücke seiner Gasbestandteile.

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = p_1 + p_2 + p_3 \dots + p_n$$

Der Partialdruck eines Gases in einem Gasgemisch errechnet sich aus der Multiplikation des Gesamtdruckes p mit dem prozentualen Volumenanteil ψ_i des Gases i .

$$p_i = p \cdot \psi_i$$

Bei der Berechnung des Partialdruckes des Gases ist darauf zu achten, ob die Volumenanteile ψ_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 nachstehender Gleichung berücksichtigt werden.

$$p_i = \psi_{i,tr} \cdot (p - p_s)$$

2. Das HENRY'sche Gesetz

Das HENRY'sche Gesetz beschreibt die beim Gleichgewicht zwischen einer Gasphase i und einer Lösung bei einem definierten Druck p und einer Temperatur T maximal in der Flüssigkeit gelöste spezifische Gasmasse \bar{m}_i mit Hilfe des technischen Löslichkeitskoeffizienten λ_L .

$$\bar{m}_i = \frac{m_{i,L}}{m_L} = \lambda_L \cdot p \cdot \rho_{i,N}$$

Handelt es sich bei der Gasphase um ein Gasgemisch, so wird im Gleichgewicht maximal die spezifische Gasmasse \bar{m}_i entsprechend des Partialdruckes p_i des Gases i in der Flüssigkeit gelöst.

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

Für alle in dieser Arbeit angestellten Berechnungen wurden die in /2.4/ tabellierten technischen Löslichkeitskoeffizienten als Basis verwendet. Die entsprechenden HENRY-Diagramme für die maximale Löslichkeit der einzelnen Gase sind /2.5/ zu entnehmen. Bei der **Diffusion** eines Gases i in eine Flüssigkeit ist die Differenz zwischen dem Partialdruck p_i des Gases i im Gasraum und dem Molanteil ψ_i des bereits in der Flüssigkeit gelösten Gases i Triebkraft. Als obere Grenze fungiert in diesem Fall die maximale Löslichkeit des Gases i in Wasser beim Druck p und der Temperatur t nach dem HENRY'schen Gesetz.

Die wichtigsten Diagramme zu den für die Fernwärme- und Kälteversorgung relevanten Gasen Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Methan werden in den Abschnitten 2.2 bis 2.4 vorrangig unter dem Aspekt beleuchtet, welche Aussagen bei Kenntnis von Gasgehalten im Kreislaufwasser für den Praktiker ableitbar sind.

Leider wird in der Praxis das HENRY'sche Gesetz oft missgedeutet. Auch in jüngster Zeit finden sich immer wieder Veröffentlichungen, die davon ausgehen, dass in einer Flüssigkeit

mit einem bestimmten Druck und einer definierten Temperatur stets die nach dem HENRY'schen Gesetz berechenbare maximale spezifische Gasmasse \bar{m}_i gelöst wäre.

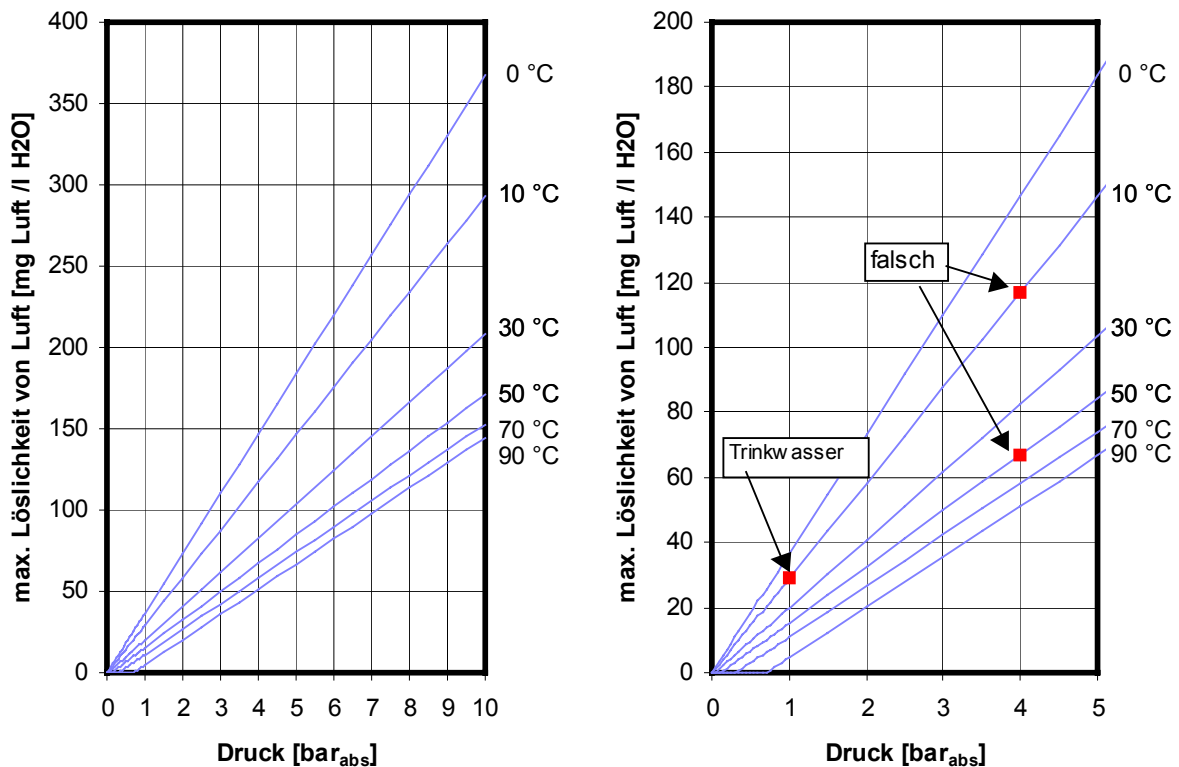


Abbildung 2-2 Maximale Löslichkeit von Luft in Wasser

Meist wird ohnehin nur ein Löslichkeitsdiagramm für Luft als Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff wie in Abbildung 2-2 interpretiert. Die Anwendung dieses Ansatzes ist nur sehr eingeschränkt möglich, da infolge des Verbrauchs des Sauerstoffanteils durch Korrosionsvorgänge nur die Anwendung der getrennten Ansätze für Stickstoff, Sauerstoff etc. Aufschluss geben kann.

Recht gut ist die Darstellung für im Trinkwasser gelöste Luft anwendbar. Durch die Anreicherung mit Luft über offene Verrieselung in einem Wasserwerk bei Umgebungsdruck und 10 °C wird im Jahresmittel der im rechten Diagramm dargestellte Punkt für Trinkwasser erreicht. Auf dem Weg zum Verbraucher wird durch die Wasserversorger sichergestellt, dass nur minimale Veränderungen eintreten. In grober Näherung kann davon ausgegangen werden, dass zur Füllung von Anlagen mit Trinkwasser dieser Zustand vorliegt. Wie später noch genauer dargestellt, sind das ca. 18 mg/l Stickstoff und 11 mg/l Sauerstoff.

richtig: Trinkwasser 1 bar_{abs}; 10 °C **29** mg_{Luft}/l_{H2O}

Um nun Entlüftungs- und Entgasungsgeräten mit nur geringer oder keiner Wirkung eine hohe Effizienz zuzuschreiben, wird von einigen am Markt agierenden Unternehmen fälschlich behauptet, dass allein durch Veränderungen des Drucks und der Temperatur im Wasser automatisch die nach HENRY mögliche maximale Gasmenge gelöst ist.

falsch:	Trinkwasser nur mittels Pumpe auf 4 bar _{abs} ; 10°C	117 mg _{Luft} /l _{H₂O}
falsch:	Trinkwasser; p und v erhöht 4 bar _{abs} ; 50°C	67 mg _{Luft} /l _{H₂O}

Sie schreiben also ihren Anlagen zusätzlich zur wirklich stattfindenden Entgasung fälschlich eine Entgasungsleistung von 88 bzw. 38 mg Luft je Liter Wasser zu.

2.3 Eintragsmechanismen und Wirkungen von Sauerstoff und Stickstoff

Die maximal gelöste Gasmenge von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser für ausgewählte Temperatur- und Druckbereiche ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Vorausgesetzt wurde der Gleichgewichtszustand mit Luftatmosphäre.

In den meisten kleinen und mittleren Fernwärmenetzen wird enthärtetes aber unentgastes Trinkwasser als Füll- und Ergänzungswasser 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 Korrosionsschäden 0,1 mg/l, bei salzhaltiger Fahrweise sogar 0,02 mg/l 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 im Wasser gelöste Sauerstoffmenge geht bei Netzen mit überwiegender Installation in eisen- und kupferhaltigen Werkstoffen nach dem Befüllen der Anlage in wenigen Stunden gegen Null [2.5]. Die verbleibenden Gasanteile (im wesentlichen Stickstoff) müssen mittels geeigneter Anlagenkomponenten abgeführt werden, wenn sie als freie Gasblasen die Funktion des Systems beeinflussen.

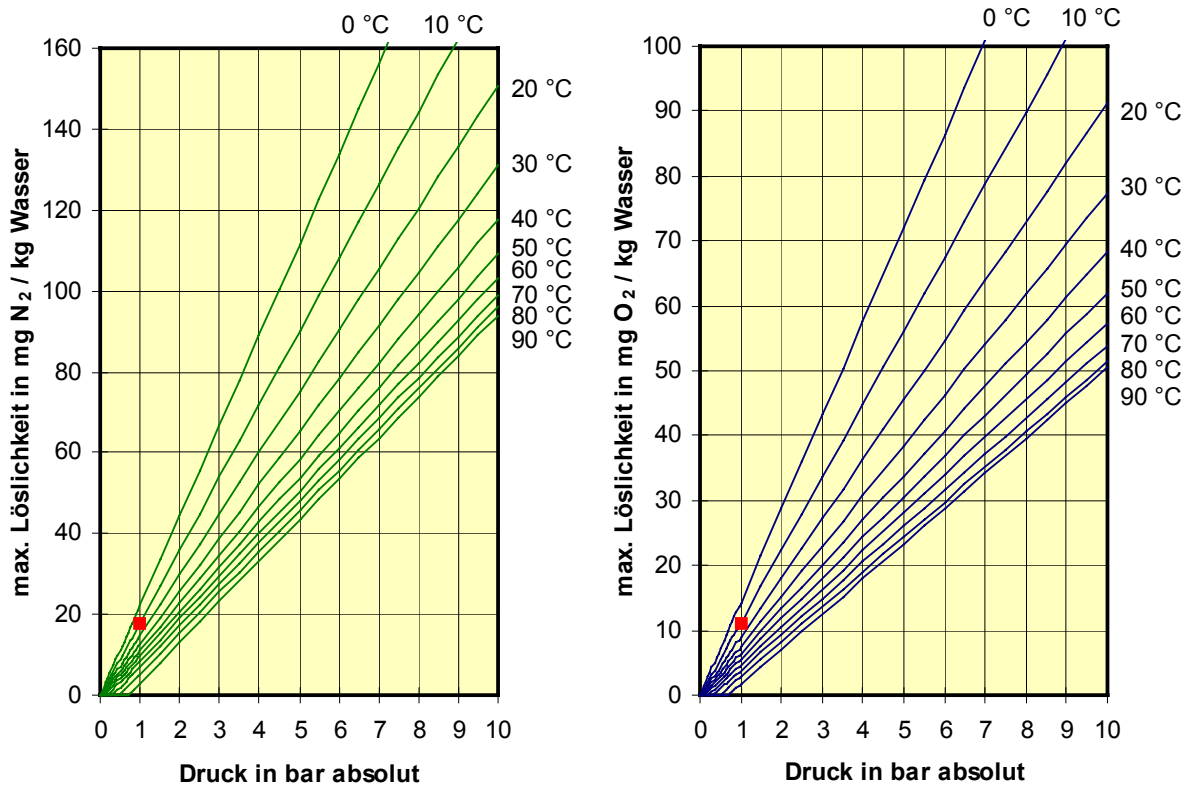


Abbildung 2-3 Maximale Löslichkeit von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luftatmosphäre in Wasser unter Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks

Mithin verblieben im Kreislaufwasser theoretisch nur die 18 mg Stickstoff je Liter Trinkwasser; mit entgastem Wasser befüllte Anlagen müssten Stickstoffgehalte nahe Null haben. Die Betriebserfahrungen zeigen jedoch, dass Gase zusätzlich über folgende Mechanismen in geschlossene Heiznetze gelangen:

- Unterdruckbildung im System und
- Diffusion von Gasen über permeable Bauteile.

Auf Fehler und Mechanismen die dafür verantwortlich sind, wurde bereits in 2.1 eingegangen.

Unterdruckbildung im System führt zum „Einsaugen“ von Luft – also einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff – in die Anlage. Eine allzu oft unterschätzte Quelle des Eintrags von vorwiegend Sauerstoff ist jedoch die Druckhaltung selbst.

Art	Statische Druckhaltung (DIN 4807 T. 1)				Dynamische Druckhaltung (DIN 4571 T. 2)				
Charakteristik	ohne Hilfsenergie mengenkonstantes Gaspolster $V_{\text{Gefäß}}$ Vielfaches $V_{\text{Wasseraufnahme}}$				mit Hilfsenergie Fremddruckerzeugung/- und regelung $V_{\text{Gefäß}}$ entspricht etwa $V_{\text{Wasseraufnahme}}$				
Ausführung	Offenes AG	Geschlossenes AG	Membran AG	Pumpen-DH	Kompressor-DH				
Gasraum/ Umgebung	Luft	Gasgemisch i. A. Luft	Inertgas i. A. N_2	Gasgemisch i. A. i. A. Luft	Luft				
Membran	ohne	mit	ohne	mit	zwingend mit	ohne	mit	ohne	mit
Minderungsaktor F_M	1	< 1	1	< 1	< 1	1	< 1	1	< 1
Volumenanteil O_2	0,21	0,21 ... 0	0	0,21 ... 0	0	0,21 ... 0	0,21 ... 0	0,21	0,21
Volumenanteil N_2	0,79	0,79 ... 1	1	0,79 ... 1	1	0,79 ... 1	0,79 ... 1	0,79	0,79
Gesamtdruck p	Umgebungsdruck	Ruhedruck			Umgebungsdruck	Ruhedruck			

Abbildung 2-4 Arten der Druckhaltung mit wirksamen Volumenanteilen O_2 und N_2 in den Gasräumen bzw. der Umgebung der Druckhaltungen

Die **Druckhaltung** hat im wesentlichen folgende 3 Aufgaben:

- zulässiges Arbeits- und Ruhedruckniveau sicherstellen
- durch Druck- und Temperaturvariation bedingte Volumenänderungen kompensieren
- geringe Leckmengen kompensieren bzw. eine entsprechende Nachspeisung auslösen

Generell sind Eigendruckhaltung (Dampfdruckpolsterbildung durch Verdampfung im Wärmeerzeuger) und Fremddruckhaltung möglich, wobei hier nur auf die statischen und dynamischen Arten der Fremddruckhaltung eingegangen werden soll.

Abbildung 2-4 zeigt einen kurzen Überblick über die wesentlichen Merkmale der verschiedenen Druckhaltungssysteme.

Die für Diffusionsvorgänge entscheidende Partialdruckdifferenz wird nach

$$p_i = \psi_i \cdot p$$

mit	i	-	Gas (z.B. O ₂ , N ₂)
	p _i	-	Partialdruck des Gases i
	ψ _i	-	Volumen- bzw. Molanteil des Gases i
	p	-	wirksamer Gesamtdruck

berechnet.

Der in der Übersicht eingeführte Minderungsfaktor F_M für das Gas i soll folgende Abhängigkeiten der Verzögerung von Diffusionsvorgängen pro Zeiteinheit Δt durch Einsatz einer Membran zusammenfassen.

$$F_M^i = f(\text{Zeit, Gasart, Membranmaterial, Membrandicke, Füllungsgrad Behälter, Verhältnis Membranoberfläche/Wasserinhalt})$$

Eine rein mathematisch-physikalische Bestimmung dieser Größe erweist sich als äußerst schwierig und wäre für jedes relevante Gas i, also O₂, N₂, CH₄, H₂ zu ermitteln. Entscheidend sind neben betrachteter Gaskomponente i Membrandicke und -material. Bei unendlich dicker Membran würde $F_M/\Delta t = 0$ sein. Diffusion würde also praktisch nicht stattfinden. $F_M/\Delta t = 1$ steht für Membrandicke gegen 0, also keine Membran. Mittels F_M^i könnte ein korrigierter Partialdruck p_i^* definiert werden.

$$p_i^* = F_M^i \cdot \psi_i \cdot p \cdot \Delta t$$

Generell gilt:

Je höher der wirksame Gesamtdruck auf der Gasseite der Druckhaltung ist, desto größer ist die Gefahr der Gasdiffusion, desto dicker muss die Membran sein, und desto hochwertiger das Membranmaterial.

Bei der Diskussion über Druckhaltung sollte man nie vergessen, dass es die absolut gasdichte Druckhaltung genau so wenig gibt, wie den absolut gasdichten Wasserkreislauf. Maß für die Güte einer Druckhaltung muss neben der stabilen Druckhaltefunktion ein Minimum an Gaseintrag ins System sein.

Bezüglich des **Sauerstoffeintrags** ist eindeutig das **Membranausdehnungsgefäß** zu bevorzugen. Aus Gründen des begrenzten Bauvolumens ist es für große Netze zwingend erforderlich zur dynamischen Druckhaltung überzugehen. Alle Druckhaltungsvarianten ohne Membran, wie z.B. offene Ausdehnungsgefäße und dynamische Pumpen-Druckhaltungen mit offenen Ausgleichsbehältern sind äußerst bedenklich.

Beim Einsatz von Kompressor-Druckhaltungen mit Membran sind nach jetzigem Kenntnisstand Butylmembranen mit ausreichender Membrandicke unerlässlich. Im Vergleich zu drucklosen Membranbehältern bei wassergesteuerten Anlagen ist der Partialdruck des Sauerstoffs und damit die Diffusionstriebkraft größer.

Bezüglich des Sauerstoffeintrags sind nur Ausdehnungsgefäße zuzulassen, in denen kein unmittelbarer Kontakt von Wasser und Atmosphäre erfolgt. Früher wurde sehr häufig mit Polsterdampf gearbeitet. Heute wird das Ausdehnungswasser meist durch eine Membran von der Umgebung abgeschottet. Einzelfälle von Stickstoffauflastung sind bekannt.

Von entscheidender Bedeutung ist auch die Vermischung von Wasser aus der Druckhaltung mit dem unmittelbaren Kreislaufwasser im Hauptstrom. Dieser Austausch ist bei Pumpen-Druckhaltung mit dauernd laufenden Pumpen am größten.

Zur praktischen Kontrolle wurden in /2.5/ in mehr als 50 ausgewählten Fernwärmenetzen Deutschlands Feldmessungen durchgeführt. In die untersuchten Netze waren keine Entgasungsanlagen integriert und sie unterschieden sich bezüglich Größe, thermischen und hydraulischen Parametern sowie Art der Druckhaltung.

Zugänglich waren Netze mit:

1. Trinkwassernachspeisung

- A – Offenes Ausdehnungsgefäß

B – Kompressor-Druckhaltung ohne Membran
 C – Kompressor-Druckhaltung mit Membran
 D – Pumpen-Druckhaltung

2. Überspeisung aus dem Primärnetz

E – Kompressor-Druckhaltung mit Membran
 F – Pumpen-Druckhaltung

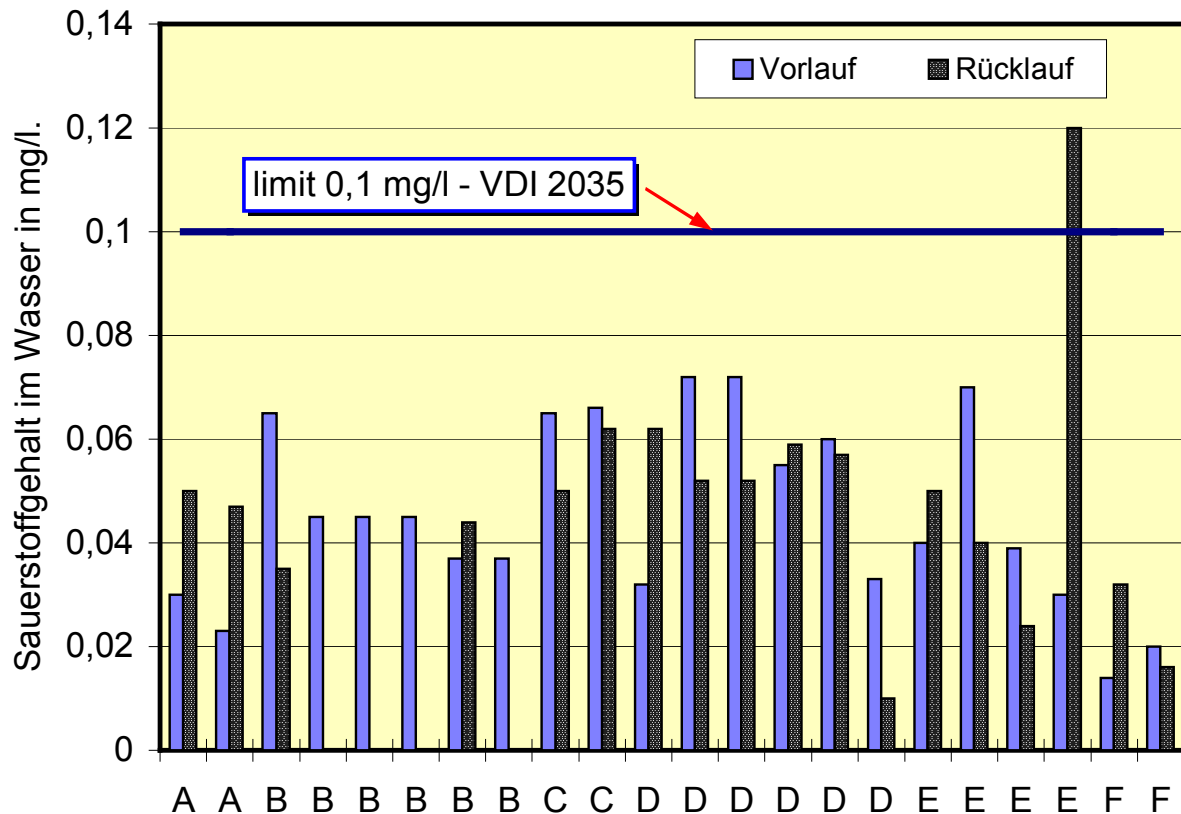


Abbildung 2-5 Feldmessungen – Sauerstoffgehalt bei verschiedenen Druckhaltesystemen

Abbildung 2-5 zeigt die im Feldversuch ermittelten Sauerstoffgehalte. Es wird deutlich, dass der Sauerstoffgehalt in keinem der untersuchten Netze den Grenzwert der VDI 20 35 überschreitet /2.8/.¹

Für Stickstoff gibt es einen derartigen Grenzwert bisher nicht. Aus Abbildung 2-6 ist abzulesen, dass mit Ausnahme des offenen Ausdehnungsgefäßes alle Netze im realen Betrieb eine

¹ Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass überwiegend nur Probenahmen aus Füll- und Entleerungseinrichtungen erfolgen konnten. Bei längeren Einschwingzeiten (Stunden, Tage) wären teilweise geringere O₂-Gehalte denkbar. Aufgrund der geographischen Lage der Messorte war dies jedoch nur eingeschränkt möglich und beim Primat der Stickstoffmessung auch nicht Ziel der Untersuchungen in /2.5/.

Stickstoffbelastung aufweisen, die über der natürlichen Belastung 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. Nennenswerte Diffusion von Gasen ist somit auszuschließen.

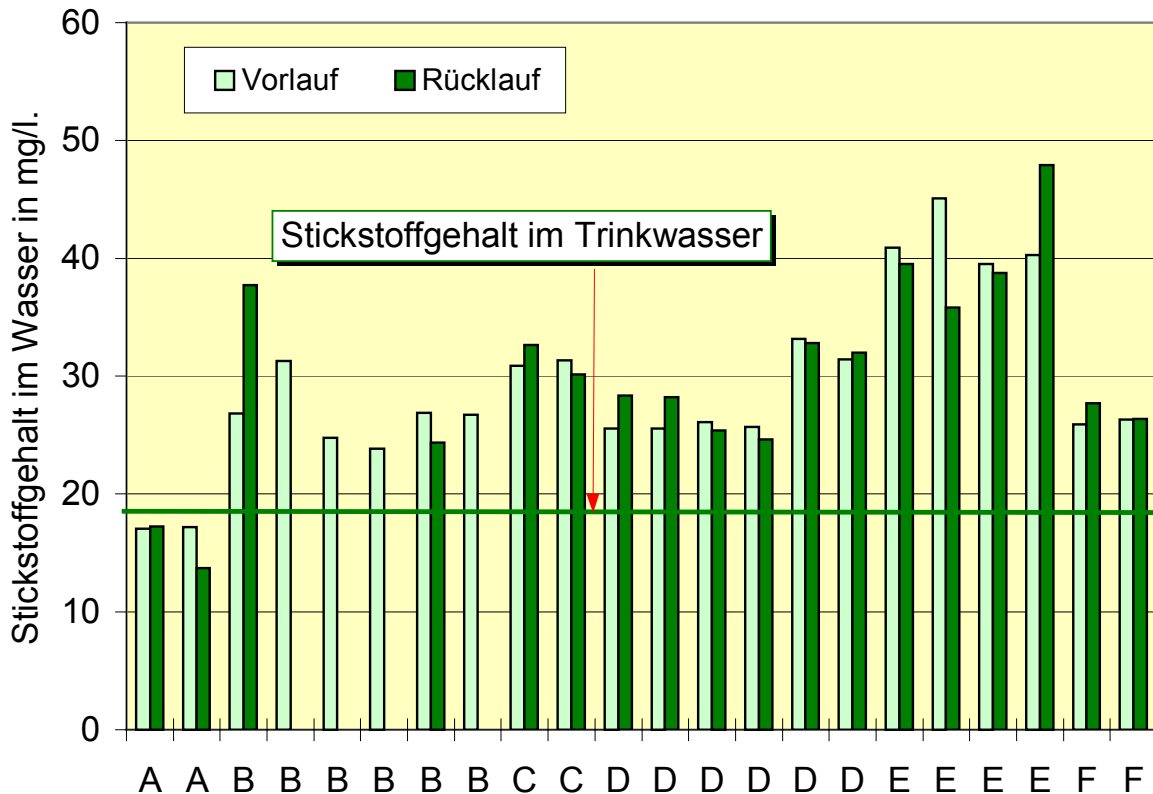


Abbildung 2-6 Feldmessungen – Stickstoffgehalt bei verschiedenen Druckhaltesystemen

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.

Die untersuchten Netze weisen Überdrücke am Hochpunkt auf, die zwischen 0,3 bar und 2 bar liegen. In Abbildung 2-8 sind den gemessenen Stickstoffwerten die Sättigungswerte am Hochpunkt (HP) zugeordnet. Dabei wurde die Sättigung einmal bezogen auf Gasatmosphäre angegeben (Luftsättigung). Da jedoch im Inhaltswasser nur noch verschwindend geringe Mengen Sauerstoff enthalten sind (siehe Abbildung 2-5), werden sich bildende freie Gasblasen zu fast 100 % aus N_2 bestehen können.

Es ist also nicht mehr vom HENRY-Diagramm bei Sättigung gegen Luftatmosphäre wie in Abbildung 2-3 auszugehen, sondern eher von der maximalen Löslichkeit bei Gleichgewicht zwischen Wasser und 100 % Stickstoff.

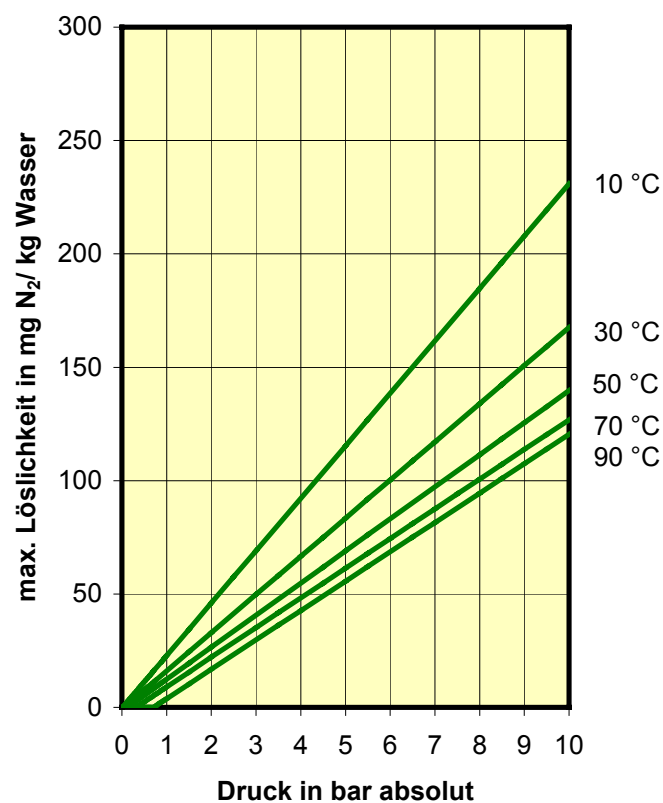
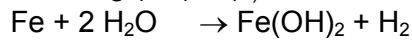


Abbildung 2-7 Maximale Löslichkeit von Stickstoff bei Gleichgewicht zwischen Wasser und 100 %-iger Gasphase Stickstoff unter Berücksichtigung Wasserdampfpartialdruck

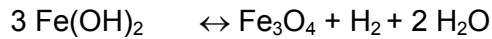
Abbildung 2-8 vergleicht deshalb die Stickstoffmesswerte mit der maximalen Sättigung einerseits gegen Luftatmosphäre und andererseits gegen 100% N_2 -Gasphase bei Druck und Temperatur am Hochpunkt der Netze. Ob der eine oder der andere Bezugspunkt am Hochpunkt wirksam ist, hängt von der Gasdichtheit aller Verbindungen, wie Verschraubungen,

Die Entstehung von **Wasserstoff** ist beispielsweise an korrosive Prozesse gebunden. Beispielsweise seien einige Reaktionen, wie

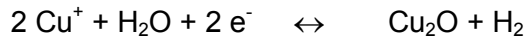
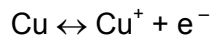
- Eisen(II)-Hydroxid- Bildung (Fe(OH)_2) nach der vereinfachten Summenformel



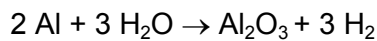
- Eisen(II)-Hydroxid-Schicht nach der Schikorr-Reaktion in Magnetit



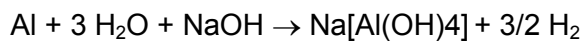
- Kupferoxidbildung



- Aluminiumoxidbildung (bei pH-Werten >4 bis > 8,5)



- Aluminatbildung (bei pH-Werten > 8,5)



angeführt.

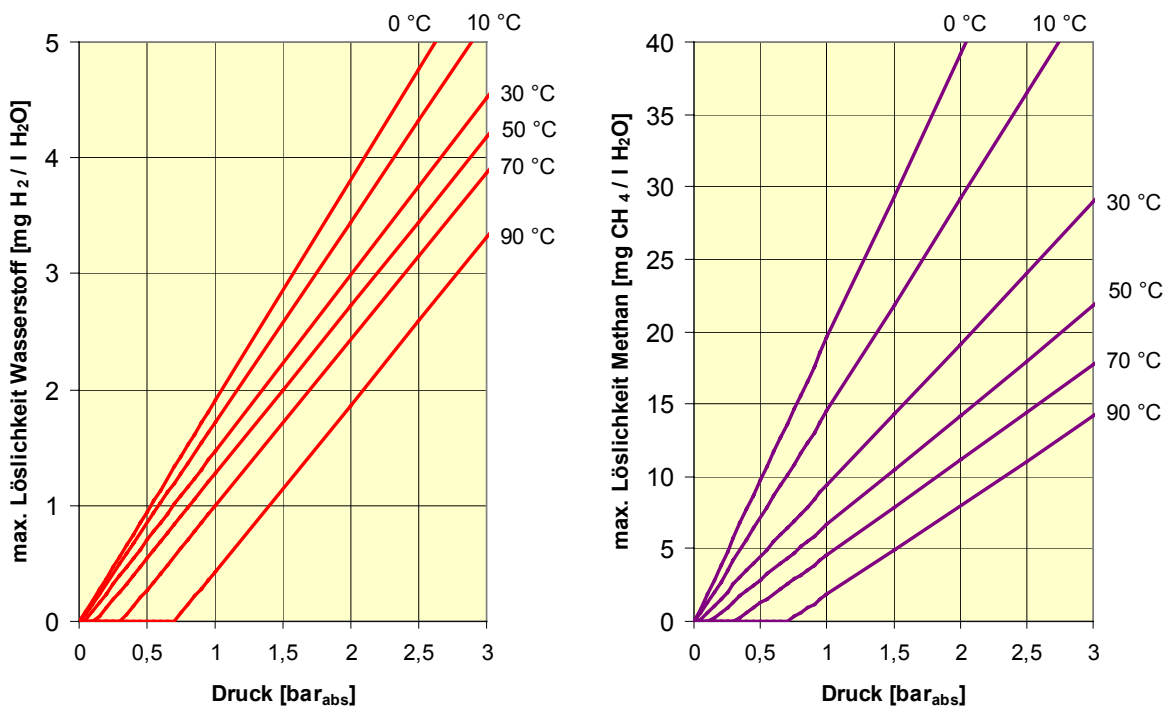


Abbildung 2-9 Maximale Löslichkeit von H₂ und CH₄ bei Gleichgewicht zwischen Wasser und 100 %-iger Gasphase H₂ bzw. CH₄ unter Berücksichtigung Wasserdampfpartialdruck

² Ohne dass diese Reaktion explizit erwähnt wird, liegt diesem Ansatz die Annahme zugrunde, dass gleichzeitig die Reaktion $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ in der epitaktischen Schicht abläuft.

Der Wasserstoff tritt zuerst in seiner reaktiven Form (in statu nascendi – wie der Chemiker sagt) auf. Man kann den Wasserstoff als quasi atomar bezeichnen, wodurch sein extrem hohes Potential zur Reduktionen chemischer Verbindungen erklärt wird /2.17/. Wie aus Abbildung 2-9 ablesbar, können bereits Wasserstoffgehalte über 2 mg/l erhebliche Probleme bereiten.

Wegen der hohen Löslichkeit von **Schwefelwasserstoff** H₂S ist eine Bildung freier Gasblasen in Fernwärme- und Kältenetzen nahezu ausgeschlossen (Abbildung 2-10). Er ist in der Kette der bis dato bekannten Mechanismen ein Zwischenprodukt. Von entscheidender Bedeutung sind sulfatreduzierende Bakterien. Früher war man der Meinung, dass sie nur bis ca. 60 °C existieren. Neuere Untersuchungen /2.9/, /2.10/ zeigen, dass sulfatreduzierende Bakterien bis zu ca. 130 °C existieren.

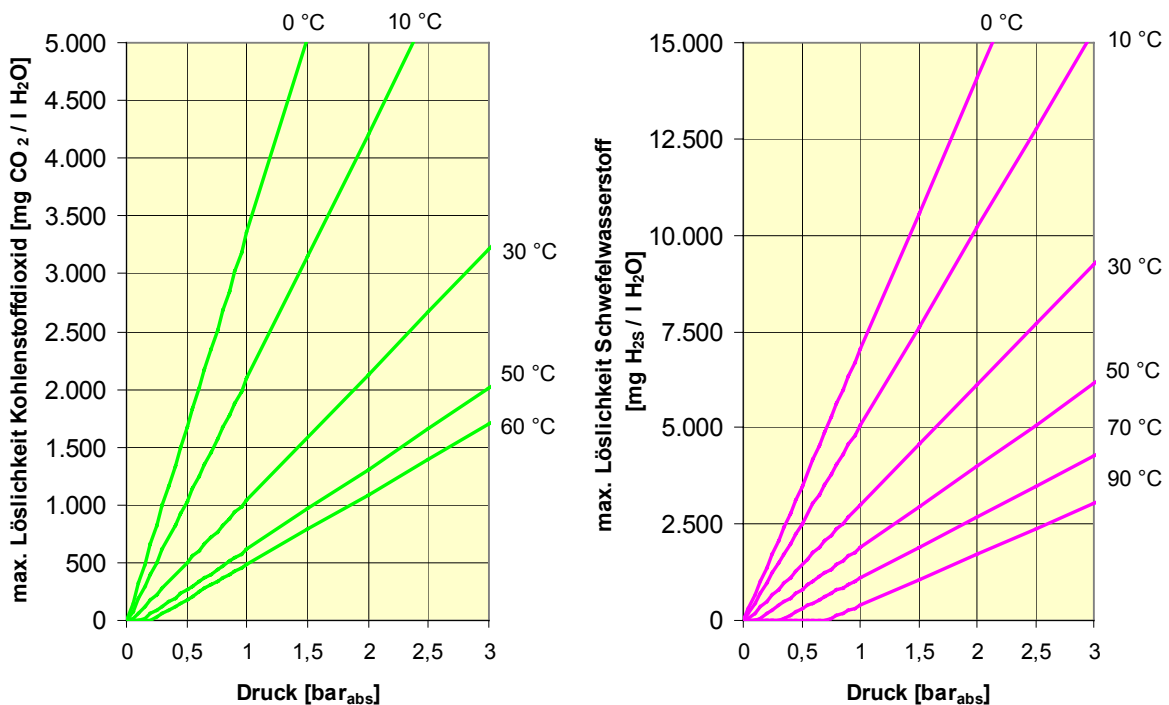
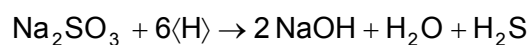


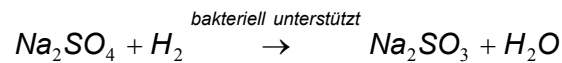
Abbildung 2-10 Maximale Löslichkeit von CO₂ und H₂S bei Gleichgewicht zwischen Wasser und 100 %-iger Gasphase CO₂ bzw. H₂S unter Berücksichtigung Wasserdampfpartialdruck

Bei Anlagen, bei denen Sauerstoffbindung mit Natriumsulfit Na₂SO₃ vorgenommen wird, kann sich Schwefelwasserstoff H₂S durch Reaktion mit Wasserstoff bilden.

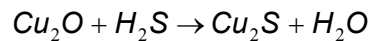


Der Wasserstoff entstammt dabei den oben dargestellten Korrosionsvorgängen.

Aus durch Reaktion mit Sauerstoff gebildetem Natriumsulfat Na_2SO_4 kann bakteriell unterstützt ebenfalls wieder Natriumsulfid Na_2SO_3 entstehen.



Der Schwefelwasserstoff reagiert mit Kupfer(I)-oxid, dem primären Korrosionsprodukt von Kupfer, zu Kupfersulfid Cu_2S , das keine korrosionshemmende Deckschicht bildet.



In /2.10/ 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.

In einem interessanten Forschungsvorhaben des Danish Board of District Heating /2.12/ gelang es, die Bakterien auch optisch sichtbar zu machen.

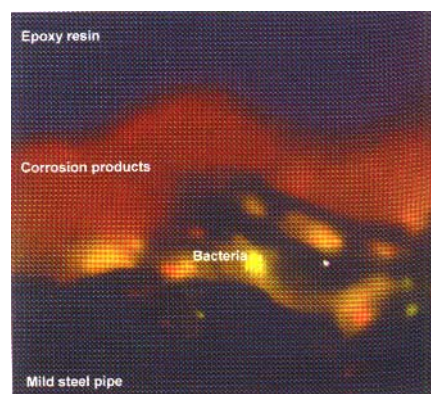


Abbildung 2-11 Schnitt durch die Belagschicht der Entleerungsleitung eines Spitzenlastkessels /2.12/

Generell ist der Einfluss **mikrobiell beeinflusster Korrosion** (MIC) nicht zu unterschätzen. Dabei ist nach /2.12/ bis /2.15/ zu beachten, dass:

- nicht die Mikroorganismen (Bakterien, Algen, Pilze, Flechten) die Korrosion beeinflussen, sondern die gebildeten Biofilme und Biofouling-Schichten und
- MIC **kein** neuer „Korrosionsmechanismus“ ist.

MIC befördert beispielsweise folgende Korrosionsarten:

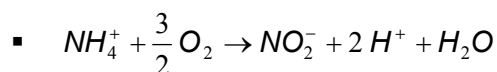
- abtragende Korrosion

- Mulden-, Spalt- und Lochkorrosion
- Korrosion durch unterschiedliche Belüftung und Konzentrationszellen
- Korrosion unter Belägen

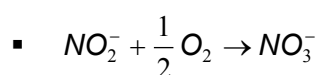
MIC ist dementsprechend nicht anhand von Korrosionserscheinungen erkennbar, sondern eigentlich nur über den von Mikroorganismen gebildeten Biofilm bzw. das Biofouling nachweisbar. Mikroorganismen benötigen:

- C – Kohlenstoff, N – Stickstoff, P – Phosphor, O – Sauerstoff und S – Schwefel sowie
- Wasser und
- Spurenelemente.

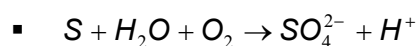
Inhaltsstoffe, die mit dem Füllwasser eingetragen werden bzw. durch falsche Lagerung oder unsaubere Montagebedingungen in das Innere der Heizungsanlage gelangen sowie die bereits erwähnten Fette und Öle sind als Nahrungsgrundlage im ausreichenden Maße vorhanden. Hinzu kommen Konditionierungsmittel (z.B. Natriumsulfit, Trinatriumphosphat). Somit sind beste Voraussetzungen für die Bildung von Biofilmen aus lebenden Mikroorganismen an Grenzflächen gegeben. Von den lebenden Organismen ausgeschiedener Schleim und sonstige organische und anorganische Partikel werden als Biofouling bezeichnet. Titz nimmt in /2.14/ z.B. folgende Zuordnung von Stoffwechselprodukten und aktiven Mikroorganismen vor:



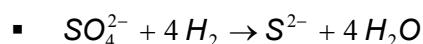
aerob – Oxidation von Ammonium zu Nitrit durch *Nitrosomonas sp.*



aerob – Oxidation von Nitrit zu Nitrat durch *Nitrobacter sp.*



aerob – Oxidation von Schwefel zu Sulfat durch *Thiobacillus sp.*



anaerob – Reduktion von Sulfat zu Sulfid durch *Desulfovibrio sp.*

Voraussetzung für Biofilme ist die Bildung extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS) durch die Organismen. Diese EPS – vorwiegend Polysaccharide, Lipide und Proteine – werden in den Zellen gebildet und nach außen abgegeben, bleiben jedoch an die äußere Membran der

Bakterien gebunden und verleihen diesen die Fähigkeit, sich an Oberflächen anzuheften und mit einer Schleimschicht zu umgeben. Gleichzeitig schützt die EPS die Mikroorganismen vor einem Abbau durch Biozid-Dosierung. Welche Vorgänge sich in der EPS abspielen, ist bislang nur zum Teil geklärt. Gesichert ist der Einfluss des Calciumgehalts auf die Stabilität /2.15/. Gelingt es, Calcium aus der EPS zu entfernen, so kann es zur Destabilisierung derselben kommen.

Der Fortschritt in den Forschungen zur MIC liefert auch Erklärungen zur Instabilität und Versprödung von Beschichtungen und Kunststoffen. Bakterien und Schimmelpilze brechen Bindungen enzymatisch auf und bauen Molekülbruchstücke unter aeroben Bedingungen zu CO_2 und unter anaeroben Bedingungen zu CH_4 ab. Die Anfälligkeit von Kunststoffen und Gummi für MIC hängt nach heutigen Erkenntnissen von folgenden Faktoren ab :

- Polymerisationsgrad und Kristallinität (z.B. Molekulargewicht > 2500 widerstandsfähig)
- Rauigkeit der Oberfläche
- Zuschlagstoffen (Pigmente, Füllstoffe)
- Zusatz von Bioziden und Fungiziden
- Lagerung bis zum Einbau in das System

Besonders EPDM scheint zumindest in Kombination mit bestimmten Wasserqualitäten genügend Nahrung für koliforme Bakterien zu enthalten. Es tritt eine Versprödung des Materials ein. Für Druckhaltungen mit EPDM-Membran könnte das eine Ursache der Alterung sein. Ähnliches gilt für weich dichtendes Dichtungsmaterial. In /2.13/ wird Lochkorrosion an Pressfittingrohren durch Biofilm/Biofouling im Bereich des Dichtungsringes beschrieben.

In /2.11/ 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 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ besitzt. Im Vergleich dazu weisen Magnetitschichten einen Wärmeleitkoeffizienten von ca. 3 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 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 /2.12/ gezeigt, dass ein Spülen der Anlage mit CuSO_4 -Lösung die Probleme beseitigen kann.

2.5 Angewandte Messmethodik

Die Messung des Gehaltes an freien und gelösten Gasen im Kreislaufwasser von Heiz- und Klimakältenetzen erfolgt 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 Argon/Sauerstoff-, Stickstoff- und Methangehaltes
3. Entnahme einer Gasprobe in evakuierte Probenahmebehälter (vorzugsweise vor Ort mittels Vakuumpumpe evakuiert) zur anschließenden gaschromatographischen Bestimmung des Wasserstoffgehaltes

Den Prinzipaufbau der Probenahme zeigt Abbildung 2-12.

Grundvoraussetzung ist ein gasdichter Probenahme-Aufbau, der beispielsweise geschweißt oder über gasdichte Verschraubungen herzustellen ist. Im Idealfall beginnt die Probenahmeeinrichtung mit einer Entnahmesonde, die ca. 1/3 des Rohrquerschnittes in die Rohrleitung ragen sollte.

Probenahmeleitung

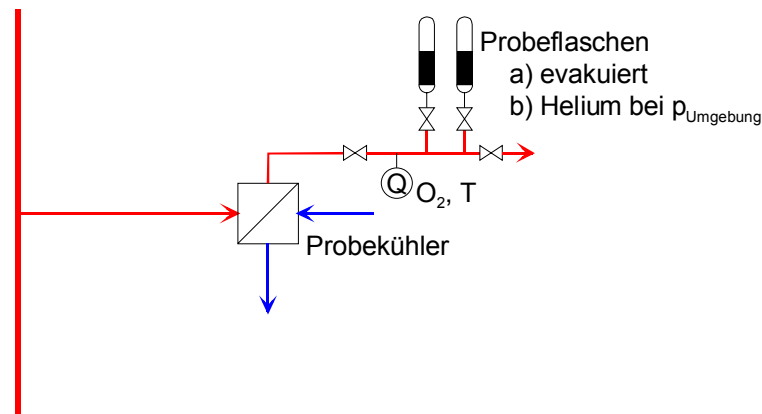


Abbildung 2-12 Prinzipschaltbild Probenahme

Ist dies nicht realisierbar, so hat die Erfahrung aus inzwischen fast 500 Messungen gezeigt, dass die Nutzung von Füll- und Entleerungseinrichtungen bei sorgfältiger Montage mit passenden Gegenverschraubungen praxisrelevante Messergebnisse mit genügender Genauigkeit erbringt. Bei Nutzung von Füll- und Entleerungseinrichtungen ist ein Ablassen des in den z.T. nicht durchströmten Netzabschnitten stehenden Wassers vor Installation der Probenahmeeinrichtung vorzunehmen.

Als Werkstoff für die Probenahmeeinrichtungen sollte nicht rostender Stahl (z.B. Werkstoff 1.4571) verwendet werden, um Verfälschungen des Probegutes durch Korrosionsvorgänge im Probenahmesystem auszuschließen.

Zunächst erfolgt das gründliche Spülen der Probenahmeleitung mit im mobilen oder stationären Probenkühler auf ca. 20 bis 40 °C abgekühltem Netzwasser. Bei Volumenströmen von 50 bis 100 ml/min wird das Einstellen eines stabilen Sauerstoffmesswertes (orbisphere-Sauerstoff-Messsystem Moca II) abgewartet. Danach werden die Probenahmebehälter zu etwa 40 bis 60 % mit dem zu untersuchenden Medium gefüllt. Die im Wasser enthaltenen Gase können in den verbleibenden Gasraum gegen den Partialdruck Null entweichen. Wird neben Stickstoff, Methan und Sauerstoff auch Wasserstoff vermutet, so ist zusätzlich eine evakuierte Probeflasche zu füllen.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts und der anderen nachweisbaren Gase im Gasraum der Probenahmebehälter erfolgte mittels anschließender Analyse (GC-WLD bzw. FID) im Labor. Die Methodik wurde in einer Vielzahl von Messungen (z.B. /2.5/, /2.16/) validiert. Die Genauigkeit der Messungen ist mit $\pm 10\%$ als für technische Belange genau genug einzuschätzen.

3 Techniken der Entlüftung, Entgasung und Sauerstoffeliminierung

3.1 Allgemeines

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass von den im System befindlichen Gasen je nach Werkstoffkombination bestimmte Anteile durch korrosive Vorgänge in den Korrosionsprodukten gebunden werden.

Die verbleibenden Gasanteile müssen mittels geeigneter Anlagenkomponenten abgeführt werden, die gewährleisten, dass über die Entgasungseinrichtung selbst, kein zusätzlicher Sauerstoff in das System gelangt. Ebenso ist die Entgasung des Nachspeisewassers erforderlich.

Der theoretisch maximal erreichbare Entgasungseffekt von Entgasungs-/Entlüftungsanlagen wird im wesentlichen durch die im Inneren der Geräte bzw. in unmittelbarer Nähe des Einbaortes erreichten Parameterkombination von Druck und Temperatur bestimmt. Vereinfacht gesagt gilt, je niedriger der Druck und je höher die Temperatur, desto besser die Entgasungswirkung. Der Gehalt des Wassers an gelösten und freien Gasen geht *am Siedepunkt* des Wassers auf den Wert *Null* zurück.

Der aus der Liberalisierung des Strommarktes resultierende Preisdruck schlägt sich nahezu ungebremst auch auf drastische Sparmaßnahmen im Bereich der Betriebsführung, Wartung und Instandhaltung von Fernwärmenetzen nieder. Unter diesem Preisdruck steht letztendlich auch die Auswahl und Betriebsführung der Druckhaltungs- und Entgasungsanlage.

Bei der Druckhaltung bestimmen die physikalischen Verhältnisse die Auswahl. Die Sorgfalt des Planers sowie die Kontrolle bei der Errichtung und im laufenden Betrieb sind entscheidend für die einwandfreie Funktion.

Aber, wie viel Entgasung muss nun wirklich sein? Das es ohne offenkundig nicht geht, zeigen die im Abschnitt 2 vorgestellten Messungen. Inhibitoren lösen – wenn überhaupt nachhaltig – nur das Sauerstoff-, nicht jedoch das Stickstoff-, Methan- oder Wasserstoffproblem.

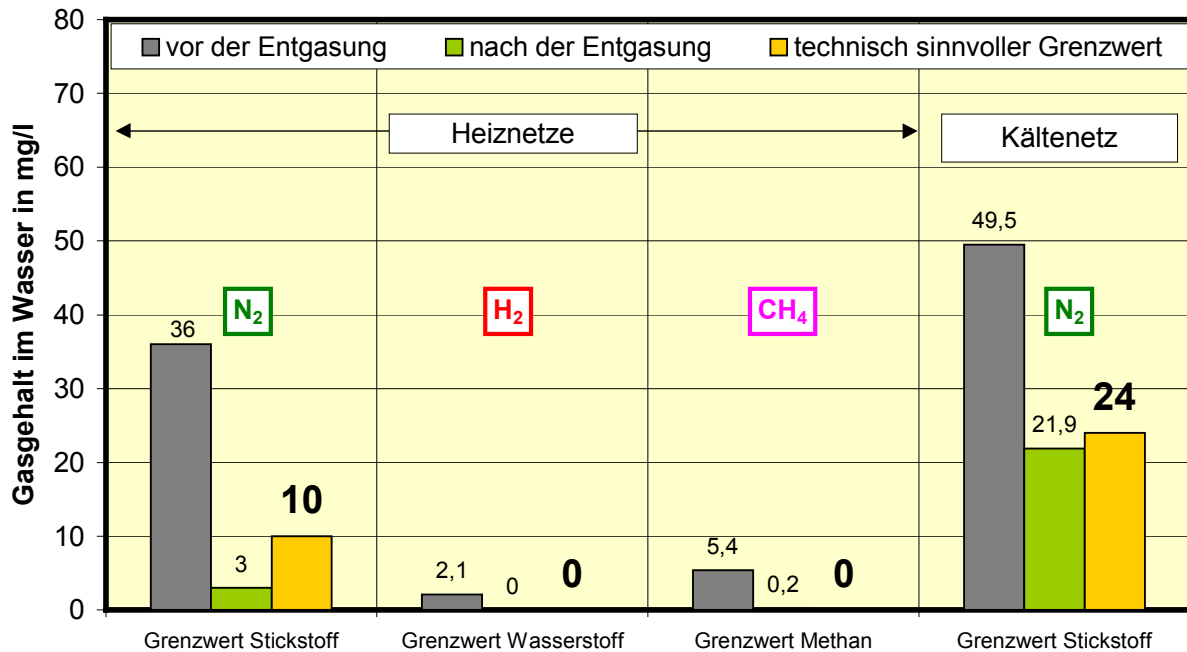


Abbildung 3-1 Vorschlag für Grenzwerte in der Fernwärme- und Kälteversorgung

Die Sauerstoffgrenzwerte sind recht eindeutig in der VdTÜV-Richtlinie 1466 bzw. der VDI 2035 geregelt und dürfen keinesfalls 0,1 mg/l übersteigen. Abbildung 3-1 zeigt Vorschläge für Grenzwerte des Gehaltes an Stickstoff, differenziert nach Heiz- und Kältenetzen, wobei von 0,5 bar Überdruck am Netzhochpunkt sowie 90 °C in Heiznetzen bzw. 25 °C in Kältenetzen (Stillstand als kritischer Zustand) ausgegangen wird.

Dass in einem tadellos funktionierenden Netz weder Wasserstoff noch Methan nachweisbar sein dürften, ist selbstverständlich. Um jedoch die mit diesen beiden Gasen verbundenen Gefährdungen (weitere chemische Reaktionen, Entzündbarkeit) auszuschließen, sollte der Gehalt gegen den Wert Null tendieren.

Im Prinzip gehen die bereits definierten bzw. vorgeschlagenen Grenzwerte davon aus, dass am Netzhochpunkt sicher die Bildung freier Gasblasen vermieden wird. Gelöste Gase werden soweit reduziert, dass während der Lebensdauer der Anlage keine Korrosionsschäden auftreten.

Das Testgerät ist dabei nach den Herstellervorschriften in eine frisch mit Trinkwasser zu befüllende Testanlage – z. B. aus Edelstahl - zu integrieren und über einen definierten Zeitraum zu betreiben ¹.

$$\zeta_i = \frac{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Netz}}{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Grenz}}$$

mit:	i	Gasart N ₂ bzw. O ₂
	$\bar{m}_{i,TW}$	Gehalt des Trinkwassers am Gas i, also 18 mg _{N₂} /kg _{H₂O} bzw. 11 mg _{O₂} /kg _{H₂O}
	$\bar{m}_{i,Grenz}$	Grenzwert für störungsfreien Betrieb, also 10 mg _{N₂} /kg _{H₂O} bzw. 0,1 mg _{O₂} /kg _{H₂O}
	$\bar{m}_{i,Netz}$	mit dem Entgasungsgerät erreichbare Konzentration des Gases i in mg _{Gas} /kg _{H₂O} im Netz nach der Testdauer

Erreicht der Entgasungsgütegrad für ein getestetes Gerät Werte ≥ 1 , so wird mit dem Entgasungsgerät der empfohlene Grenzwert erreicht. Liegen die Werte unter 1, so ist der empfohlene Grenzwert in der Testzeit nicht erreichbar. Ergeben sich negative Werte, so findet im Gerät keine Entgasung, sondern eine Begasung statt.

Nach unseren Erfahrungen sollte eine Prüfvorschrift zusätzlich einen Test bez. Sauerstoffdichtheit fordern. Dazu müsste das Testgerät an einen Kreislauf mit sauerstofffreiem Wasser angeschlossen werden. In einem z.B. 24-stündigen Dauertest wären der O₂-Gehalt am Ein- und Austritt des Testgerätes zu überwachen. Der O₂-Gehalt am Austritt dürfte in keinem Punkt den Eintrittsgehalt oder zumindest den gültigen Grenzwert übersteigen.

3.2 Entlüftung

3.2.1 Automatische Entlüfter und Luftabscheider

In kleinen Wasserkreisläufen ist nach wie vor der Einsatz von Entlüftungseinrichtungen, die bei Anlagendruck – also im günstigsten Fall am Netzhochpunkt bei Absolutdrücken größer gleich 1,3 bar – arbeiten, der Normalfall. Dazu gehören

- Schwimmerentlüfter (Sammeln freier Gasblasen am Netzhöchstpunkt)
- Luftabscheider (Sammeln von im System entstandenen Mikroblasen an differenziert konstruierten Einbauten zu nach dem Schwimmerprinzip ausschiebbaren freien Gasblasen)

¹ Vorschlag: Netzvolumen Testanlage/Max. Netzvolumen nach Einsatzgrenzen Hersteller * Entgasungsdauer für Erstentgasung. Bsp.: 2m³ / 200 m³ * 30 Tage = 7,2 Stunden Testdauer

- Luftabscheider mit Zentrifugalwirkung (Die spezielle Anordnung von Ein- und Ausströmöffnungen des zylindrischen Luftabscheiders erzeugt durch tangentiale Einströmung des Wassers eine sogenannte Kreiselbewegung.)

Alle genannten Entlüfter-Prinzipien basieren darauf, dass im zu entgasenden Wasser bereits Mikroblasen vorhanden sind, da in den Geräten selbst keine bzw. nur eine verschwindend geringe Druckabsenkung zu erzielen ist. Vor allem Luftabscheider werden häufig am Ort des höchsten Drucks installiert. Die mögliche Entlüftungsleistung ist dementsprechend gering /3.1/. Ein leicht unter der möglichen theoretischen Entgasungswirkung liegender Messwert basiert auf partieller Gasblasenbildung durch erhöhte Temperatur an den Kesselwandungen bzw. Wärmeübertragerflächen unmittelbar vor dem Einbauort.

Schwimmerentlüfter verschiedenster Bauart sind in kleinen und mittleren Anlagen weit verbreitet und auch bei größeren Systemen mit direktem Anschluss der Heizungsanlagen im Abnehmerbereich zu finden.

Sie bestehen im wesentlichen aus einem Sammelbehälter in dem ein Schwimmermechanismus integriert ist. Mit dem Kreislaufwasser antransportierte, freie Gasblasen verbleiben bei geeigneter strömungstechnischer Anbindung des Entlüfters im Sammelbehälter. Der Schwimmer sinkt entsprechend und öffnet bei Erreichen eines unteren Wasserstandes eine Verbindung zur Atmosphäre. Das Gas wird durch den anliegenden wasserseitigen Druck ausgeschoben und verschließt die Verbindung zur Atmosphäre.

Die Praxis zeigt jedoch, dass gerade dieses Verschließen gegen Atmosphäre durch beispielsweise Ansammlung von Partikeln, Verkanten des Schwimmers, nicht lotgerechten Einbau und Zersetzung von Kunststoffteilen im Schwimmermechanismus bei einer Reihe von automatischen Schwimmerentlüftern nicht sicher oder nur verzögert erfolgt. Der Austritt von Kreislaufwasser ist nicht auszuschließen.

Kommt es jedoch zu Unterdrucksituationen auf der Kreislaufwasserseite (z.B. Nachtabsenkung), so wirken sie als „Belüftungseinrichtung“. Der eindringende Luftsauerstoff fördert Korrosion, der Stickstoff führt zur Sättigung des Wassers und den bekannten Funktionsstörungen bis hin zur Unterbrechung der Zirkulation.

Abhilfe ist nur durch Integration eines Belüftungsschutzes zu erreichen. Oft wird aber von Betreibern gerade auf die Belüftungsfunktion für die Möglichkeit der Strangentleerung in Abwesenheit der Mieter Wert gelegt. Da sich heute die Technik des Einfrierens von Stichelungen zu defekten Bauteilen bewährt hat, ist kaum noch verständlich, warum automatische Entlüfter ohne Belüftungsschutz installiert werden.

Es ist leider so, dass automatische Schwimmerentlüfter einfachster Bauart zu den Hauptquellen des Gaseintrags zählen. Gründe sind u.a.:

- zu klein dimensionierter Sammelbehälter (häufiges Öffnen und Schließen)
- ungeeignete Werkstoffwahl
 - Korrosion durch den funktionsbedingten Luftsauerstoff, Partikelbildung, Zerstörung von Dichtflächen
 - Zersetzung bestimmter Kunststoffe durch Wasserinhaltsstoffe, wie Fette, Öle Inhibitoren, Methan und MIC
- fehlender Belüftungsschutz

3.2.2 *Atmosphärische Entlüfter/Entgaser*

In Anlehnung an das offene, hochliegende Ausdehnungsgefäß älterer Anlagen, versucht man den Auffangbehältern von Pumpendruckhaltungen als atmosphärischen Entlüfter bzw. Entgaser zu nutzen. Die für die Entgasung entscheidenden Parameter sind:

p = naher Umgebungsdruck

t = Temperatur im Auffangbehälter \leq Netztemperatur auf der Abströmseite

Bezüglich der Nachspeisung von Trinkwasser kann also nur der Entgasungseffekt wirken, der durch die Aufwärmung von Nachspeisewasser mit dem Abströmwasser aus der Anlage entsteht. Wichtig ist dabei vor allem eine ausreichende Verweilzeit im Behälter.

Sehr differenziert ist die reine Entgasungswirkung für Kreislaufwasser ohne Nachspeisefunktion zu sehen. Auch wenn die Entgasungswirkung bez. Stickstoff erreicht wird, besteht bei einigen Anlagen die akute Gefahr des Sauerstoffeintritts.

Von entscheidender Bedeutung ist die Art des Gasauschubs und die Qualität der Gasauschubeinrichtung. Die Einrichtung hat sicherzustellen, dass entgaste Anteile mittels des gebildeten leichten Gasüberdrucks sicher an die Umgebung abgegeben werden. Gleichzeitig dürfen die Anlagen keinesfalls gegen Atmosphäre geöffnet bleiben, da dann sofort die Gefahr des Sauerstoffeintrags – ohne weiteres in Bereiche von 2 bis 10 mg_{O₂}/l - besteht.

Anlagen, die Auffangbehälter ohne Membran einsetzen, sind meist mit Vakuumbrechern ausgestattet. Es besteht während der Phasen der Öffnung gegen Luftatmosphäre die akute Gefahr des Sauerstoffeintrags und der Korrosion. Besonders gefährlich ist dies dann, wenn sich die Rückspeisung ins System unmittelbar vor Eintritt in den Wärmeübertrager oder Heizkessel befindet.

Werden Auffangbehälter mit Membran eingesetzt, so sind keine Vakuumbrecher nötig, da die Beweglichkeit der Membran den Druckausgleich zum Umgebungsdruck bewerkstelligt. Für die Gewährleistung der Sauerstoffdichtheit bzw. der Minimierung des Eintrags sind in diesem Fall Membranmaterial, Membrandicke und Membranform von entscheidender Bedeutung. Abgesehen von dem verlangsamten Sauerstoffeintritt ist bei Auffangbehältern mit Membran die Bildung eines systemeigenen Inertgaspolsters unterhalb der Membran vorteilhaft.

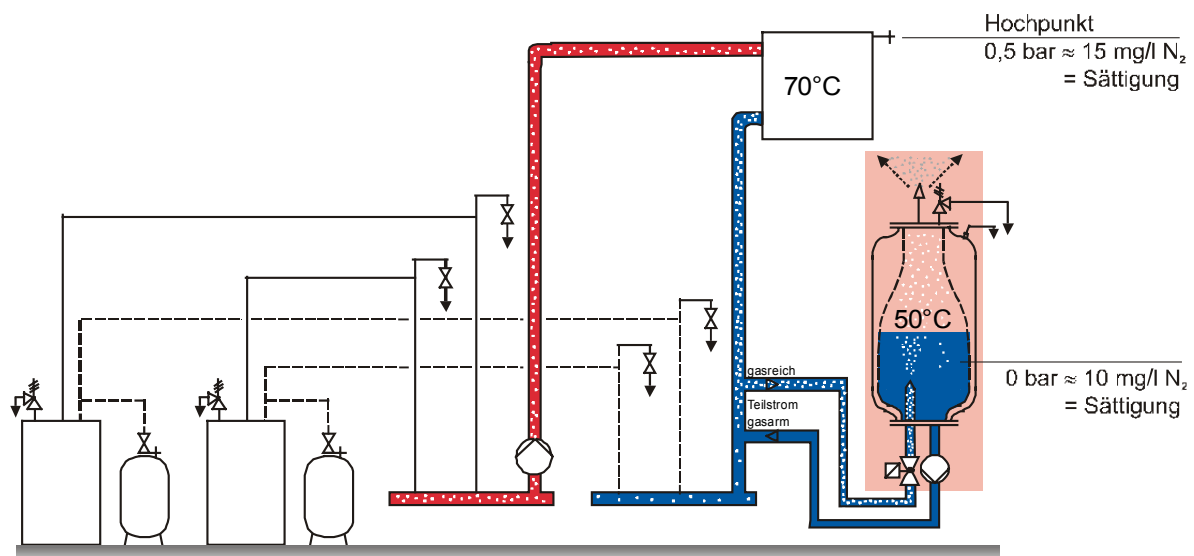


Abbildung 3-2 Beispiel für Integration einer Pumpendruckhaltung mit atmosphärischer Entgasung im offenen Auffangbehälter mit Membran /3.4/

Ob und wie viel Entgasungswirkung bez. z.B. Stickstoff überhaupt erzielt werden kann, hängt maßgeblich von der Menge des durchgesetzten Netzinhalts durch die Entgasungsanlage und der über die Art der Einbindung realisierten Verweilzeit im Behälter ab.

Anlagen, die eigentlich nur das normale Volumenausdehnungswasser behandeln, haben nur geringe oder gar keine Entgasungswirkung.

Anlagen, die über spezielle Zusatzarmaturen eine gewisse Dauerentgasung ermöglichen, können in Netzen Stickstoffgehalte von ca. 15 mg/l erreichen. Dieser Gehalt ist für kleine und mittlere Anlagen meist ausreichend, wenn gleichzeitig Sauerstoffdichtheit gewährleistet ist.

3.3 Entgasung

3.3.1 Vakuumentgasung

Vakuumentgasungsverfahren nutzen das Prinzip, dass der Siededruck des Wassers mit abnehmender Temperatur fällt. Durch geeignete Anlagenkonfigurationen wird deshalb im Inneren der Anlagen zur gezielten Gasdesorption ein Druck kleiner $1 \text{ bar}_{\text{abs}}$ erzeugt, der möglichst nahe dem zur Temperatur des einströmenden Wassers gehörenden Siededruck liegt. In einigen Systemen wird auch eine gezielte interne Nachheizung genutzt. Während derartige Anlagen bez. des Systemdrucks praktisch keinerlei Einsatzgrenzen unterliegen, ist die temperaturseitige Einsatzgrenze des Verfahrens bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ zu sehen.

Zur Erzeugung des Unterdrucks gibt es prinzipiell 2 Varianten:

Variante 1: Erzeugung des Vakuums durch Absaugen eines definierten Gas/ Wasserdampfgemisches mittels Vakuumpumpe aus einem definierten Gasraum heraus; teilweise mit interner Nachheizung ausgeführt; Achtung! Wasserverlust durch mit abgesaugten Wasserdampf. Förderung des Netzinhaltswassers mit einer Flüssigkeitspumpe

Variante 2: Erzeugung eines Unterdrucks durch eine Flüssigkeitspumpe. Ansammeln der desorbierten Gase, meist diskontinuierlicher Ausschub

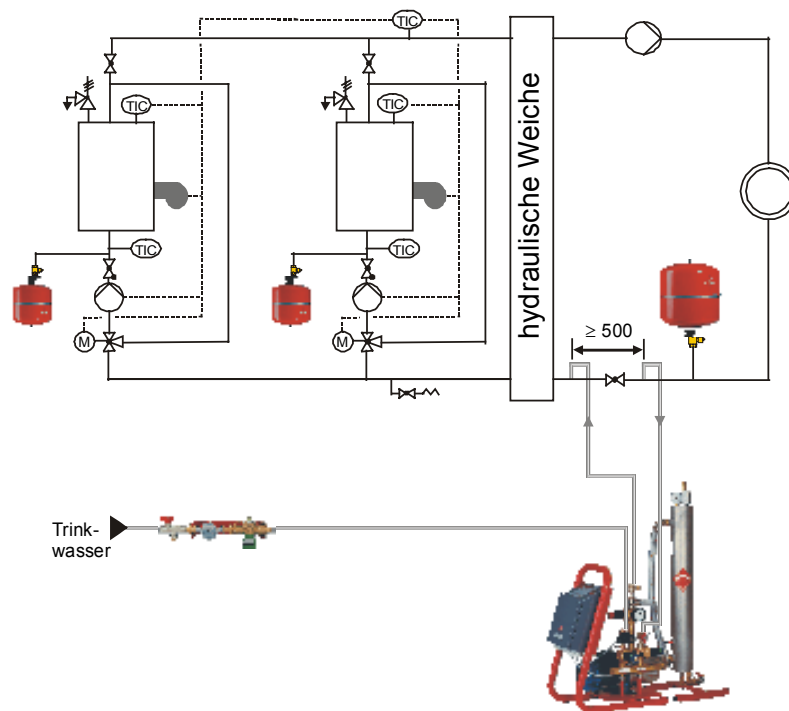


Abbildung 3-3 Beispiel für Integration einer Vakuumentgasungsanlage nach Variante 2 /3.4/

Dabei ist in beiden Varianten für die Entgasungswirkung die wirksame freie Wasseroberfläche entscheidend. Ein reines Versetzen des Mediums unter Vakuum ohne Versprühung, Verteilung über Füllkörper etc. hat nur sehr eingeschränkte Wirkung.

Dadurch, dass gezielt Unterdruck in den Anlagen herrscht, ist sicherzustellen, dass in keinem Betriebsfall Luft aus der Umgebung angesaugt werden kann.

In einstufigen Anlagen kann nach jetzigen Erkenntnissen eine sehr hohe Güte der Entgasung bez. N_2 , H_2 und CH_4 nachgewiesen werden. Sie sind also für die meisten Kreislaufwasser-Teilstromentgasungsaufgaben bestens geeignet.

Es soll jedoch auch nicht verschwiegen werden, dass bis dato keine Anlage bekannt ist, die bei Arbeiten der Anlage nur für die Entgasung von Trinkwasser als Ergänzungswasser, dieses mit 10 bis 11 mg Sauerstoff je Liter beladene Wasser einstufig auf O_2 -Gehalte kleiner 0,1 mg/l entgasen kann. Meist wird mit einem Gemisch aus Kreislaufwasser und Ergänzungswasser gearbeitet, so dass bei entsprechend geringem Ergänzungswasserbedarf die Grenzwerte am Einbindepunkt in die Anlage eingehalten werden.

3.3.2 Membranverfahren

Ein in der Fernwärme- und Klimakältetechnik bisher wenig bekanntes Verfahren ist die Membranentgasung. Das Verfahren stellt eine Applikation aus der medizinischen Dialysetechnik dar. Wasser strömt um ein Bündel von Kapillaren. Durch die Kapillaren strömt ein Spülgas. Im Spülgas nicht enthaltene Gase können gegen den Partialdruck Null auf der Gasseite aus dem Wasser über Diffusions/Permeations-Mechanismen entweichen. Die Spülgaskomponente kann nur eingeschränkt entfernt werden. So wird z.B. bei Verwendung von Stickstoff auf der Spülgasseite bevorzugt Sauerstoff und ggf. Wasserstoff, Methan sowie eingeschränkt Stickstoff entfernt. Bei Verwendung von Sauerstoff auf der Spülgasseite ist dementsprechend die Sauerstoffentfernung limitiert.

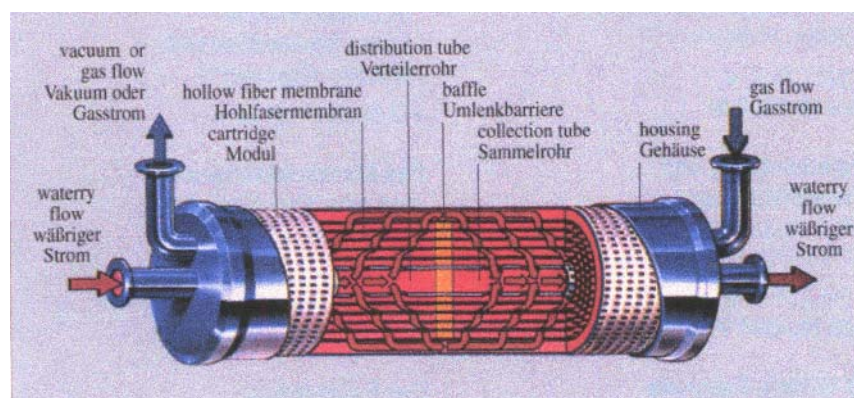


Abbildung 3-4 Entgasereinheit mit gebündelter Hohlfasermembran im Inneren /3.2/

Abbildung 3-4 zeigt den Aufbau einer Entgasereinheit, die modulartig zu parallelen Einheiten verschiedener Durchsatzleistungen konfektioniert werden kann. Durch Reihenschaltung der Module sind praktisch beliebige Endkonzentrationen eines bestimmten Gasanteils erzielbar. Wie Abbildung 3-5 zu entnehmen, ist die treibende Kraft zur Entfernung der gelösten Gase das Konzentrationsgefälle zwischen der Stripgas-Seite unter Vakuum und den im Wasser gelösten Gasen.

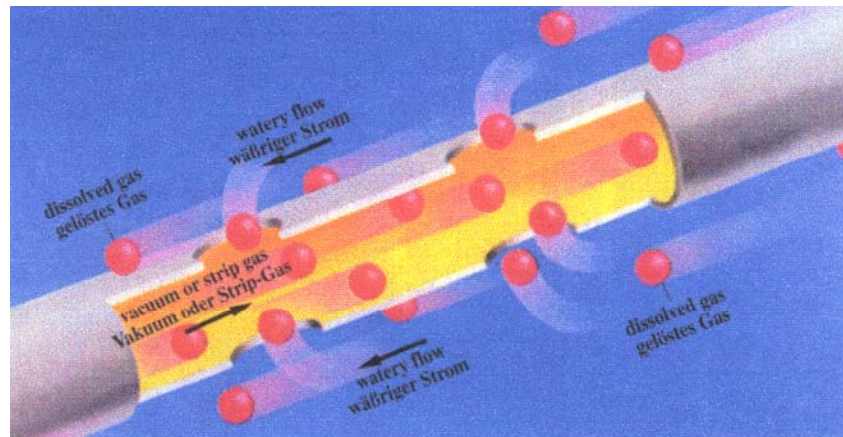


Abbildung 3-5 Hohlfasermembran mit Wasserphase außen und Stripgas/Vakuum-Kombination innen

Die vom bisher einzigen bekannten Hersteller, der Firma centec GmbH, vertriebenen Geräte sind vorwiegend in Brauereien im Einsatz. Bisher ist in der Fernwärme nur ein Einsatzfall bekannt. Wie in /3.2/ dargestellt, wird der Inhalt eines Ergänzungswasserbehälters im Tages- bzw. Wochenrhythmus (je nach Nachspeisebedarf) mehrfach durch die Anlage geführt. Der Sauerstoffabbau wurde vom Betreiber bestätigt. Andere Gase wurden nicht betrachtet. Nicht zu vernachlässigen ist auf jeden Fall der Spülgasverbrauch. Außerdem besitzt die Anlage einen nicht zu vernachlässigenden Druckverlust, so dass bei Einbindung in einen Kreislauf eine Druckerhöhung auf Systemdruck erforderlich wird.

Der Nachweis, ob diese Anlagentechnik auch zur Teilstromentgasung von partikelbeladenem Kreislaufwasser geeignet ist, steht noch aus. Belastbare Messungen konnten vom Hersteller leider in der Themenlaufzeit nicht organisiert werden, so dass über den Gütegrad der Entgasung keine Aussagen möglich sind.

3.3.3 *Thermische Entgasung*

Die thermische Entgasung ist ein Verfahren, bei dem Wasser in einer Dampfatosphäre versprüht wird. Die Wassertröpfchen werden durch im Gegenstrom geführten Wasserdampf in den Siedezustand versetzt und dabei entgast.

Sie stellt die qualitativ hochwertigste Form der Entgasung dar, ist jedoch auch immer an Vorhandensein von Dampf gebunden. Da meist Anzapfdampf aus einer Turbine verwendet wird, ist ein adäquater Verlust an elektrischer Leistungserzeugung die Folge.

Wie in Abschnitt 2 gezeigt, ist in den meisten Netzen die Beladung des Kreislaufwassers mit Sauerstoff ohnehin so gering, dass die O₂-Eliminierung quasi nur für das Ergänzungswasser von Bedeutung ist. In Netzen mit sehr geringem Ergänzungswasserbedarf ist deshalb eine thermische Entgasung nicht unbedingt erforderlich.

3.4 *Sauerstoffeliminierung*

3.4.1 *Elektrochemische Verfahren*

Im Gegensatz zu den Verfahren der thermischen Entgasung und der Vakuumentgasung, bei denen alle im Wasser gelösten Gase entfernt werden, geht es bei den nachstehend beschriebenen Verfahren allein um die Entfernung des korrosionsauslösenden Sauerstoffs.

Bei den elektrochemischen Verfahren der Sauerstoffeliminierung ist zwischen den ohne äußeren Strom arbeitenden galvanischen Verfahren und den mit äußerem Strom arbeitenden elektrolytischen Verfahren zu unterscheiden.

Die galvanischen Verfahren arbeiten vorzugsweise mit Anordnungen, bei denen die sonst zum kathodischen Schutz verwendeten Opferanoden aus Magnesium oder Zink metallisch leitend in einen Stahlbehälter eingebaut sind.

Die elektrolytischen Verfahren arbeiten vorzugsweise mit Anordnungen, bei denen Anoden aus Aluminium, Magnesium, Zink oder Eisen elektrisch isoliert durch die Behälterwandung geführt und mit einer Gleichspannung zwischen Behälter und Anode beaufschlagt werden.

Die entstehenden Eisen-, Zink-, bzw. Magnesiumhydroxide reagieren schwach alkalisch und bewirken somit eine durchaus erwünschte Anhebung des pH-Wertes. Das bei der Elektrolyse von Aluminiumanoden entstehende Aluminiumhydroxid bewirkt die Bildung schützender Deckschichten auf Eisenwerkstoffen. Der bei der Elektrolyse entstehende überschüssige Schlamm ist regelmäßig aus dem Behälter abzuziehen.

Die Leistung eines elektrochemischen Verfahrens, die durch die Sauerstoffeliminierungsrate (vorzugsweise in der Einheit g/h) charakterisiert wird, hängt in erster Linie von der Kathoden

fläche (Behältergröße) und der Verweildauer des Wassers im Behälter ab und erfordert deshalb Puffervolumina.

3.4.2 Katalytische Verfahren

Das Verfahren zur katalytischen Sauerstoffeliminierung erfolgt unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel. Das Verfahren beruht auf dem Effekt der Adsorption von Wasserstoff in bestimmten Edelmetallen (z.B. Palladium). Wie der schematischen Darstellung (Abbildung 3-6) zu entnehmen ist, wird der Wasserstoff an der Oberfläche des Palladiums adsorbiert. Er befindet sich dann durch die Katalysatorwirkung des Palladiums wieder im reaktiven Stadium (*stau nascenti*) und kann so mit dem Sauerstoff reagieren.

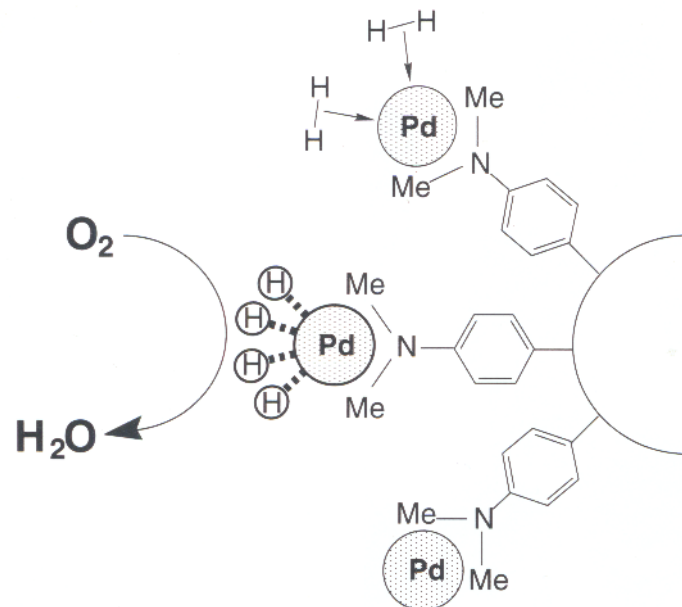


Abbildung 3-6 Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus /3.3/

Eine Anlage zur katalytischen Sauerstoffentfernung (Abbildung 3-7) besteht im wesentlichen aus einer Wasserstoffquelle, einem Mischsystem zur Lösung des Wasserstoffs und dem Katalysatorbehälter. Wichtig ist die gleichmäßige Verteilung des Wasserstoffs. Nach dem statischen Mischer muss der Wasserstoff an allen Stellen in gelöster Form auftreten. Nur so kann die optimale Katalysatorwirkung erreicht werden. Freie Wasserstoffbläschen würden den Katalysator ungenutzt passieren.

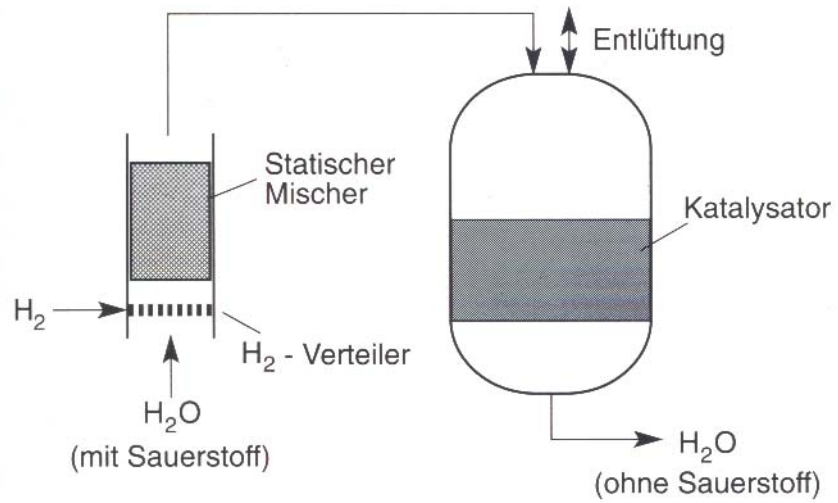


Abbildung 3-7 Prinzipschaltbild einer Anlage zur katalytischen O_2 -Entfernung /3.3/

4 Test ausgewählter Anlagen bzw. Anlagenteile unter Laborbedingungen

4.1 Versuchsaufbau

Alle unter Laborbedingungen getesteten Geräten und Bauteile wurden in den Sekundärkreis des Fernwärme-Versuchsstandes der TU Dresden integriert (Abbildung 4-1).



Abbildung 4-1 Foto Fernwärmeversuchsstand

Der Kreislauf ist eine fernwärmetytische Stahl/Kupfer/Messing-Mischinstallation, mit einem Nennwasserinhalt von 2 m³, reduzierbar auf 1 bis 0,3 m³. Mit Ausnahme von den Geräten, die eine eigene Druckhaltefunktion besitzen, erfolgte die Druckhaltung über ein geschlossenes Membranausdehnungsgefäß mit Butylmembran und Stickstofffüllung. Grundsätzlich sind Vorlauftemperaturen bis zu 150 °C sowie Systemdrücke bis 12 bar realisierbar.

Abbildung 4-2 zeigt die im 5-Sekunden-Takt mitgeschriebenen Messstellen, deren nähere Beschreibung Tabelle 4-1 zu entnehmen ist. Bei ausgewählten Versuchen wurden zusätzlich Messstellen für den Behälterdruck auf der Gas- und Flüssigkeitsseite integriert.

In /2.5/ wurden eine Reihe von Versuchen bei gezieltem Füllen der Anlage mit Trinkwasser bzw. nach Begasung des Inhaltswassers mit Druckluft absolviert. Die Beladung der Anlage

mit Korrosionsprodukten nahm dementsprechend zu. Aus Gründen der Lebensdauer der Anlage wurde deshalb im Rahmen des jetzigen Forschungsthemas vorwiegend auf die Be-gasung mit technischem Stickstoff zurückgegriffen.

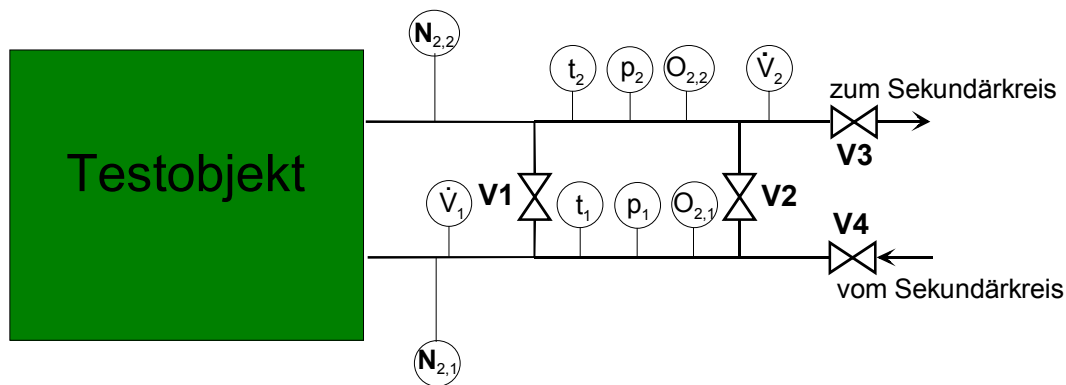


Abbildung 4-2 Einbindung der Testobjekte – integrierte Messstellen

Tabelle 4-1 Zuordnung der Messstellen zur Symbolik in der Auswertung und zusätzliche Messstellen

Messstelle	Symbol	Einheit	Bezeichnung
t_1	T_ein	°C	Temperatur Eintritt
p_1	P_ein	bar _{abs}	Druck Eintritt
$O_{2,1}$	O2_ein	mg/l	Sauerstoffgehalt im Wasser Eintritt
$N_{2,1}$	N2_ein	mg/l	Stickstoffgehalt im Wasser Eintritt (punktuell)
\dot{V}_2	VP_aus	m ³ /h	Volumenstrom Austritt
t_2	T_aus	°C	Temperatur Austritt
p_2	P_aus	bar _{abs}	Druck Austritt
$O_{2,2}$	O2_aus	mg/l	Sauerstoffgehalt im Wasser Austritt
$N_{2,2}$	N2_aus	mg/l	Stickstoffgehalt im Wasser Austritt (punktuell)
$p_{\text{Behälter}}$	p_Beh	bar _{abs}	Druck im Behälter

4.2 Entgaser/Entlüfter bei Systemdruck

Beispielhaft für die Möglichkeiten und Grenzen von Entlüftern wurde ein Ventojet der Fa. Pneumatex in die Versuchsanlage integriert. Ähnliche Geräte bieten fast alle namhaften Hersteller an. Im Wesentlichen unterscheiden sie sich in der Art der Einbauten. Pneumatex ver

wendet eine Art Bürsteneinbau, Spirotech mehrere Bürsten in Metalldraht, Flamco spezielle Käfig-Füllkörper von ca. 2 cm³ Volumen.



Abbildung 4-3 Aufbau Mikroluftblasen-Abscheider; Bsp. Spirovent

Wie der Name z.B. beim Spirovent Mikroluftblasen-Abscheider schon sagt, können mit den Geräten eigentlich nur bereits vor dem Gerät – z.B. an heißen Kesselwandungen oder Wärmeübertragerflächen – gebildete Gasblasen abgeschieden werden. Die Behauptung, dass mit dem Gerät auch gelöste Gase abgeschieden werden können ist jedoch falsch.

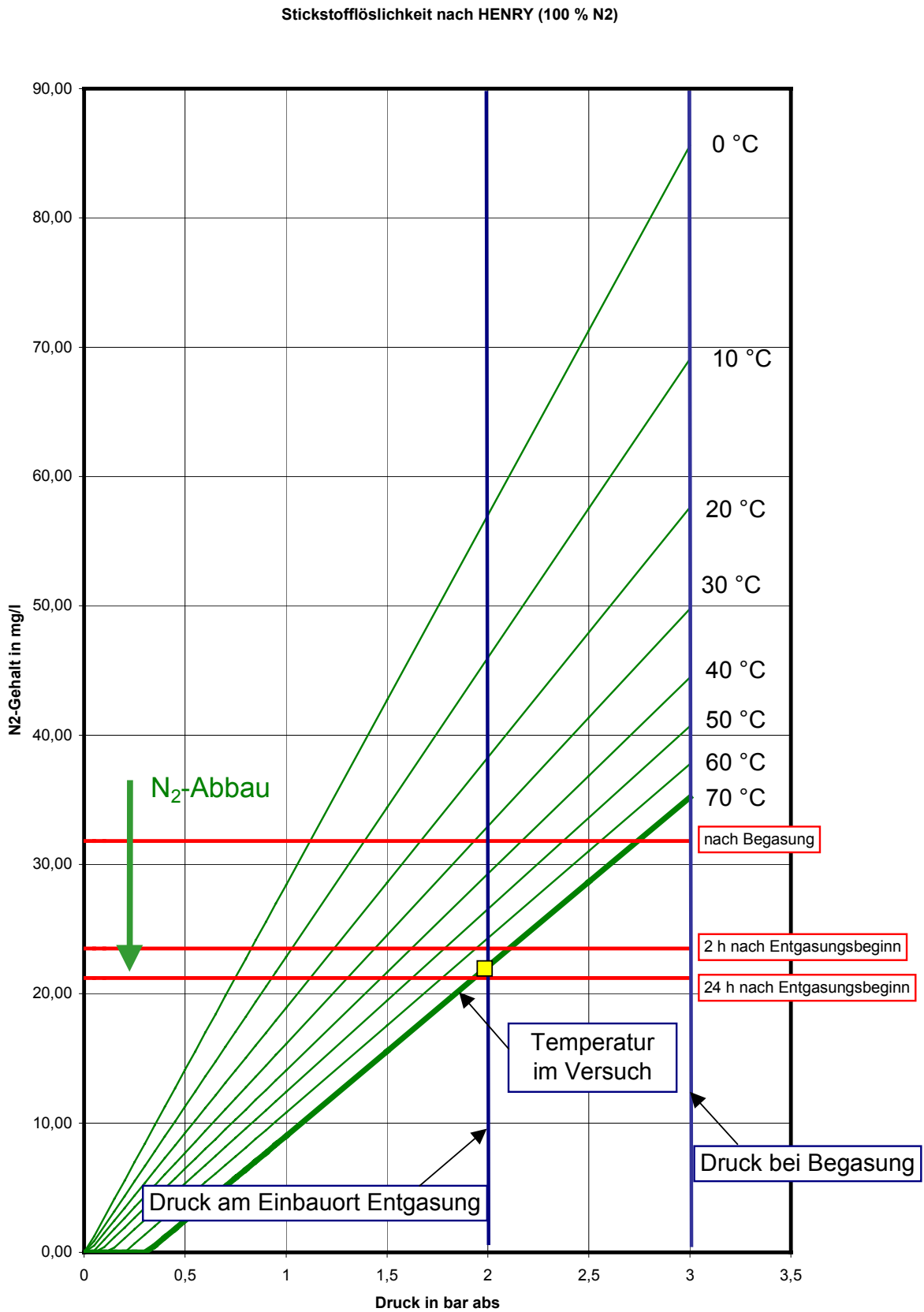


Abbildung 4-4 Test eines Mikroluftblasen-Abscheiders

Um auch für diese Geräte Aussagen zum Stickstoffabbau zu erhalten, wurde ein Ventojet in den Versuchsstand bei 2 bar_{abs} und 70 °C am Ort des Einbaus getestet. Der Volumenstrom wurde auf 8 m³/h eingeregelt, so dass je Stunde der Nenninhalt des Kreislaufs 4mal durch das Gerät strömte. Weitere Entgasungs- bzw. Entlüftungsbauteile waren nicht integriert. Das Inhaltswasser war sauerstofffrei. Zunächst erfolgte die Begasung mit technischem Stickstoff bei 3 bar_{abs} am Ort des Einbaus auf ca. 32 mg_{N₂}/l. Kontrollmessungen nach 2 bzw. 24 Stunden ergaben 23,5 bzw. 21,2 mg_{N₂}/l. Der Sauerstoffwert wurde am Austritt über den Versuchsverlauf kontrolliert und bewies mit Messwerten im Bereich von 0,001 bis 0,003 mg_{O₂}/l die Dichtheit des Gerätes. Der Stickstoffabbau wurde zur Interpretation in das HENRY-Diagramm für Gleichgewicht mit 100 % Stickstoff-Gasphase eingezeichnet (Abbildung 4-4). Der gelb eingetragene Punkt stellt die maximale Löslichkeit bei 3 bar_{abs} und 70 °C dar und kann als theoretischer Grenzwert für diesen Einsatzfall fungieren. Die Messung belegt recht deutlich, dass bereits nach 2 Stunden eine weitest gehende Annäherung an den Grenzwert erreicht wurde. Die Entgasungsleistung in den nächsten 22 Stunden war relativ gering. Der theoretische Grenzwert wurde unter Beachtung der Toleranz des Messverfahrens erreicht.

4.3 Kombinierte Kleinanlage zur Druckhaltung, Nachspeisung und atmosphärischen Entgasung

Aus der Erkenntnis heraus, dass automatische Be- und Entlüfter am Hochpunkt der Anlagen häufig mehr eine Gefahrenquelle darstellen als einen wirklichen positiven Effekt erzielen, geht der Trend am Markt zu kleinen Anlagen für den Ein- und Mehrfamilienhausbereich, die gleichzeitig Druckhalten, Entgasen und Nachspeisen übernehmen. Kommerziell verfügbar ist eigentlich nur ein Gerät, das von der Herstellerfirma zu Testzwecken zur Verfügung gestellt wurde. Es besitzt eine Leitung zum Heizungskreislauf, einen Anschluss an das Trinkwassernetz sowie einen Überlauf. Das Gerät ist derartig gekapselt, dass eine genaue Beschreibung der inneren Funktionsweise nicht möglich ist.

Das Gerät wurde für mehrere Tage angeschlossen. Vor Inbetriebnahme des Gerätes war das Netz auf Systemdruck zu füllen. Die Tests bezogen sich zunächst auf die reine Druckhaltungsfunktion. Zur Kontrolle wurde in den Anschluss an das Trinkwassernetz ein Volumenstromzähler mit Zählwerk installiert. Die Anlage war nicht in der Lage, die Druckhaltung stabil zu realisieren. Eine Verstellmöglichkeit bezogen auf den tatsächlichen Netzdruck gibt es am Gerät nicht. Teilweise brach der Druck völlig zusammen. Die Druckschwankungen betrugen ± 0,5 bar. Im Zeitraum vom 23. April bis 10. Mai 2001 wurden bei Simulation eines Heizbetriebs mit Nachtabsenkung bei einer Mitteltemperatur von 60 °C im Heizbetrieb allein 180

Liter Trinkwasser nachgespeist. Der Anfangsgehalt an Stickstoff im Netzinhalt betrug zu Beginn 30,2 und am Ende 28,5 mg_{N₂}/l_{H₂O}.

Es ist also weder von Druckhalte- noch von Entgasungsfunktion zu sprechen. Es ist zu hoffen, dass die Firma an der grundlegenden Verbesserung des Gerätes arbeitet.

4.4 Auffangbehälter von Pumpendruckhaltungen

Leider ist es uns nicht gelungen von den am Markt häufig anzutreffenden Produkten mit Auffangbehältern als offenes Ausdehnungsgefäß **ohne** Membran Testgeräte zu erhalten. Ein Hersteller hat uns ein Gerät, das einen Auffangbehälter mit Membran integriert, zur Verfügung gestellt. Es war uns damit möglich, verschiedene Membranmaterialien und -formen zu untersuchen sowie auch das offene Gefäß ohne Membran zu simulieren.



Abbildung 4-5 Aufbau Behältertest am Fernwärme-Versuchsstand

Deshalb wurde am Sekundärkreis des Fernwärme-Versuchsstandes der in Abbildung 4-5 dargestellte Versuchsaufbau zur Einbindung einer Pumpendruckhaltung mit Entgasung realisiert.

Die verschiedenen Betriebsarten können folgendermaßen charakterisiert werden:

Tabelle 4-2 Betriebsarten (0 = aus bzw. zu; 1 = an bzw. auf)

Betriebsart	P1	MV1	V1	V2	V3	V4
A – interner Kreis	1	1	0	1	0	0
B – Spülen über Sekundärkreis	1	1	0	0	1	1
C – Test Zustand Sekundärkreis	0	0	1	0	1	1

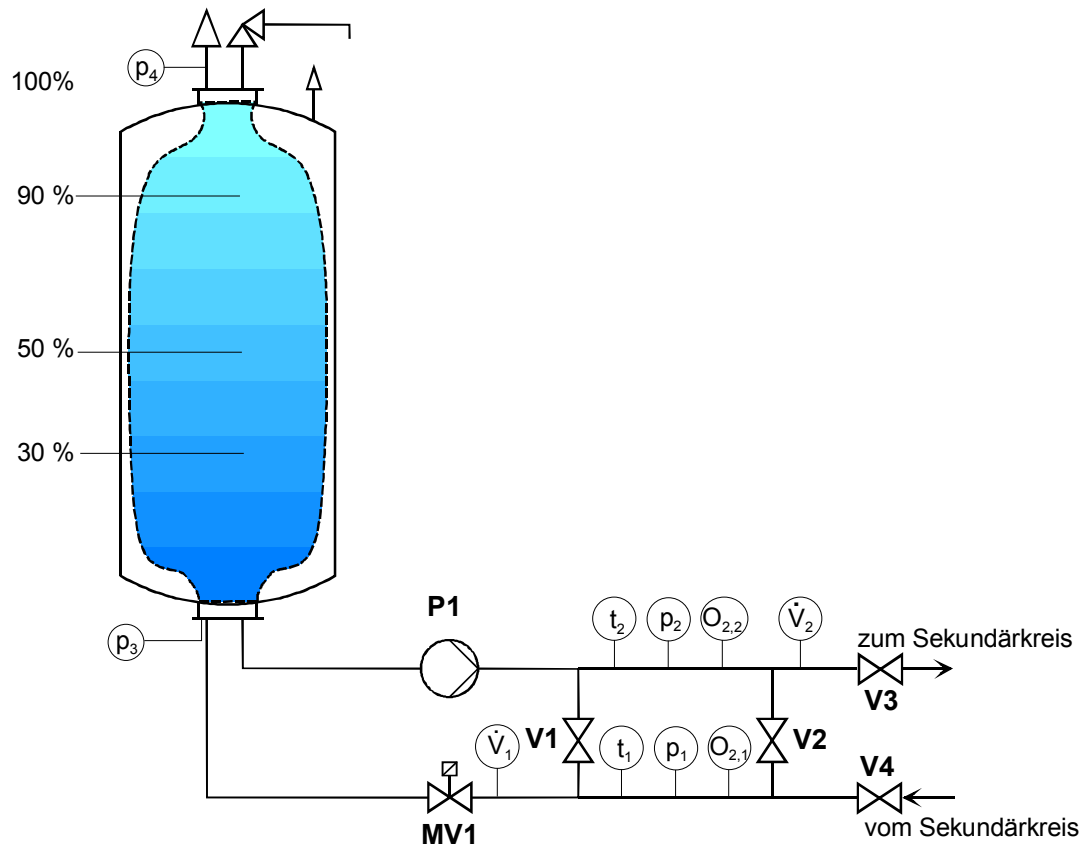


Abbildung 4-6 Prinzipdarstellung Einbindung Membrantest mit Messstellen

Die Versuche erfolgten mit einer Standard-Steuereinheit und einem 500-Liter-Auffangbehälter, wobei zwei verschiedene Stufenmembranen zu testen waren. Insgesamt wurden 5 Versuchsreihen mit folgendem Grundablauf gefahren:

- a) Füllen des Behälters mit sauerstofffreiem Wasser aus dem Sekundärkreis

- b) 1. Zyklus Dauerentgasung in Betriebsart A (interner Kreis)
- c) 1. Zyklus Intervallentgasung in Betriebsart A
- d) 2. Zyklus Dauerentgasung in Betriebsart A
- e) 2. Zyklus Intervallentgasung in Betriebsart A
- f) Auslitern des Gefäßes mit punktueller Bestimmung des O₂-Gehaltes

Jeder der Abschnitte a bis e wurde für die Dauer von mindestens 8 Stunden gefahren. Ursprünglich waren lediglich 2 Versuchsreihen geplant. Die im Ergebnis dieser 2 Versuchsreihen mit EPDM- bzw. Butyl-Stufenmembran gefundenen relativ hohen Sauerstoffkonzentrationen genügen heutigen technischen Standards im Sinne der VDI 2035 bzw. der VdTÜV-Richtlinie 1466 nicht. Deshalb wurden sowohl eine andere Befülltechnologie als auch ein anderes Pumpenfabrikat für weitere Versuchsreihen gewählt.

Bei den ersten beiden Versuchsreihen erfolgte eine Füllung des Auffangbehälters bis zu einem Wasserstand von 50 %. Der Gasraum innerhalb des Behälters war dementsprechend mit Luft gefüllt. Um den Einfluss dieser Atmosphärenluft auszuschließen und wirklich nur aus dem Behältermantelraum über die Membran diffundierte Sauerstoffmengen zu betrachten, wurde in den folgenden 3 Versuchsreihen (III.3 bis III.5) der Auffangbehälter zunächst bis 100 % mit O₂-freiem Wasser gefüllt, das Ausschieben der Luft gewährleistet und danach der Wasserstand auf ca. 50 % abgesenkt. Die Fülltemperatur betrug 60 bis 65 °C. Da im internen Kreis keine Nachheizung erfolgt, stellte sich im Gleichgewicht zwischen thermischen Verlusten über die Behälter- und Rohroberflächen und Energieeintrag durch die Druckhaltepumpe eine Temperatur im Bereich von 40 bis 50 °C ein.

Um die Versuchsergebnisse zu relativieren, erfolgte außerdem ein Test mit einer Butyl-Vollmembran.

Tabelle 4-3 gibt die Anlagenkonfiguration für die Versuchsreihen wieder.

Tabelle 4-3 Versuchsreihen – Anlagenkonfiguration

Versuch Nr.	Membran	Behälter	Pumpe	Fülltechnologie
III.1	EPDM-Stufenmembran	500 l	S1	nur bis 50 %
III.2	Butyl-Stufenmembran	500 l	S1	nur bis 50 %
III.3	Butyl-Stufenmembran	500 l	S1	100 % und Absenken auf ca. 50 %
III.4	Butyl-Stufenmembran	500 l	L1	100 % und Absenken auf ca. 50 %
III.5	Butyl-Standard-Vollmembran	200 l	L1	100 % und Absenken auf ca. 50 %

Die Versuche III.1 bis III.5 wurden im Herbst 1999 durchgeführt. Für alle 5 Versuchsreihen ist typisch, dass im ersten Zyklus der Dauerentgasung ein Anstieg der O₂-Werte zu verzeichnen ist. Während des zweiten Zyklus ist die Zunahme der O₂-Konzentration nur noch gering bzw. sinkt sogar leicht ab. Beispielhaft ist das in Anlage 4.1 bzw. 4.2 für den Versuch III.1 dargestellt.

Näher beleuchtet werden soll hier die am Ende der jeweiligen Versuchsreihe vorliegende O₂-Konzentration in den einzelnen Behälterschichten. Die Ermittlung dieser Werte ist sehr zeitaufwendig. Die Ermittlung der O₂-Konzentration konnte dabei nur punktuell erfolgen, weil:

- der aktive Behälterinhalt 85 bis 120 Liter betrug
- die O₂-Konzentration im freien Auslauf an der Behälterentleerung mit einer O₂-Sonde erfolgte, deren max. zulässiger Durchfluss 200 ml/min beträgt
- sich damit eine 8 h Versuchsdauer mit Handaufschreibung pro Versuchsreihe ergeben hätte.

Auf die unterschiedlichen Behälterinhalte sei nur kurz eingegangen. Beim Versuch III.1 wurde bei Bestimmung des maximalen Behälterinhalts bewusst ein Druckaufbau in der Membran in Kauf genommen. Selbst dabei konnte die EPDM-Stufenmembran im 500-Liter-Behälter nur mit 402 Litern Trinkwasser gefüllt werden. Es kann zusammengefasst werden, dass

- die getesteten Stufenmembranen nur etwa 280 l aktives Arbeitsvolumen in einem 500 l Behälter besitzen
- bei 40 % Wasserstand im Auffangbehälter hat die **Stufenmembran** im **500-Liter-Behälter 90 bis 120** Liter aktives Arbeitsvolumen
- bei 40 % Wasserstand im Auffangbehälter hat die **Standardmembran** im **200-Liter-Behälter ca. 85** Liter aktives Arbeitsvolumen

Das heißt, dass ein 2,5mal so großer Behälter durch Einsatz einer Stufenmembran nur ein 1,05 bis 1,4mal so großes Ausdehnungsvolumen aufnehmen kann.

Abbildung 4-7 zeigt zusammenfassend den Verlauf der O₂-Konzentrationen in mg/l über den Wasserstand im Behälter in Prozent. Generell ist zu bemerken, dass die vorgegebenen Testbedingungen extreme Anforderungen an die Anlage stellen. Im Prinzip hat die Pumpendruckhaltung, die sonst gegen mehrere Kubikmeter Anlageninhalt arbeitet, nur ca. 10 bis 12 Liter Inhalt im Dauer- und Intervall-Entgasungsbetrieb umgewälzt.

Die höchsten absoluten O₂-Konzentrationen wurden in der obersten Schicht der EPDM-Stufenmembran (1.) gemessen. Es ist anzumerken, dass nur beim Versuch III.1 die Bestimmung der O₂-Werte noch im „warmen Zustand“, also bei ca. 40 °C erfolgte. Alle anderen Werte wurden versuchsablaufbedingt jeweils am Folgetag nach Abkühlen auf ca. 20 °C bestimmt. Entsprechend der höheren Löslichkeit bei niedrigerer Temperatur ist der EPDM-Versuch unter günstigeren Bedingungen absolviert worden. Bei den anderen Versuchen kann zusätzlich über Nacht eine Aufnahme von Sauerstoff aus dem Membran-Gasraum erfolgt sein.

Auch die Butyl-Stufenmembran schnitt nicht wesentlich besser ab. Die Änderung der Fülltechnologie brachte in der Versuchsreihe III.3 einen geringeren O₂-Eintrag. Um auszuschließen, dass der eingesetzte Pumpentyp die Ergebnisse maßgeblich beeinflusst, wurde im Versuch III.4 die L1-Pumpe eingesetzt. Die O₂-Konzentrationen liegen – verglichen mit Versuch III.3 – jedoch nur ca. 5 bis 10 % niedriger.

Versuch III.5 belegt eindeutig den Vorzug der Standard-Butyl-Vollmembran. Die gemessenen O₂-Konzentrationen nach 60 bis 72-stündigem Betrieb von im Mittel 0,6 mg/l bestätigen die im Teil II der Untersuchungen nach nur 2-stündigem Dauerbetrieb gemessene O₂-Konzentration von 0,3 bis 0,5 mg/l.

Der Einsatz von Stufenmembranen kann nicht empfohlen werden. Offenkundig spielt der Gasraum zwischen Behälterwandung und Membran eine entscheidende Rolle. Dieser ist erstens bei der Vollmembran generell geringer. Zweitens ist die Vollmembran in der Lage, sich im Bereich der Wasserfüllung fast vollständig an die Behälterwand anzulegen. Dazu ist

die Stufenmembran offenkundig nicht in der Lage. Der Sauerstoff muss in weiten Bereichen nicht den „Umweg“ über den Gasraum im Behälter nehmen, sondern kann direkt über die Membran in das Wasser diffundieren.

Membrantest - Zusammenfassung Sauerstoffgehalte

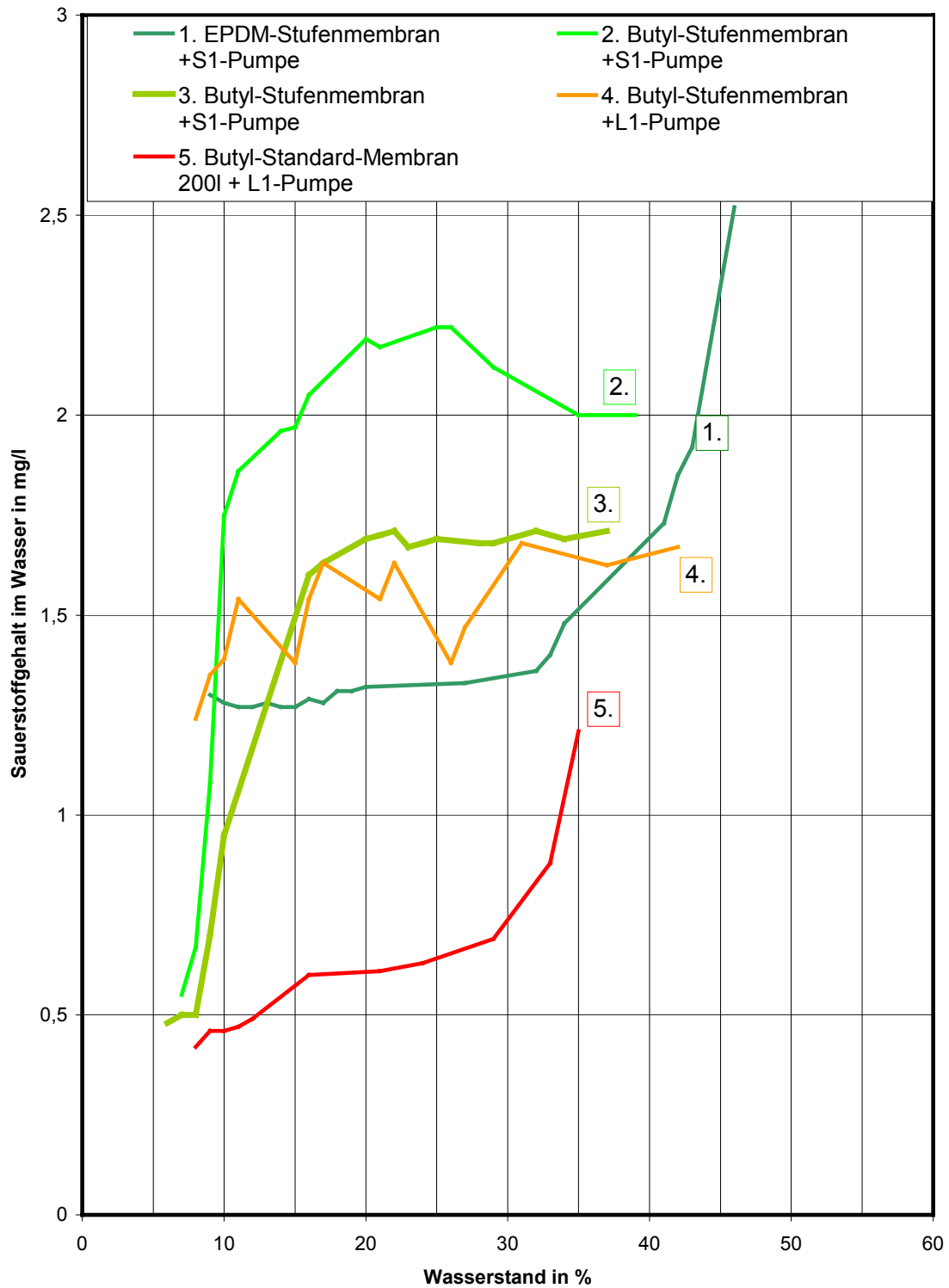


Abbildung 4-7 O₂-Gehalte in Abhängigkeit vom Wasserstand im Behälter

4.5 Vakuumentgasungsanlagen

4.5.1 servitec

4.5.1.1 Versuchsaufbau, Versuchsprogramm

Seit mehreren Jahren werden Entgasungsgeräte für Heiz- und Kühlanlagen unter dem Namen servitec am europäischen Markt vertrieben und eingesetzt. Die servitec-Geräte gehören zur Gruppe der Vakuumentgaser. Dieses Serienprodukt basiert auf der in /2.5/ entwickelten Pilotanlage. Die ausführliche Beschreibung und umfangreiche Testergebnisse sind /2.5/ und /3.1/ zu entnehmen.

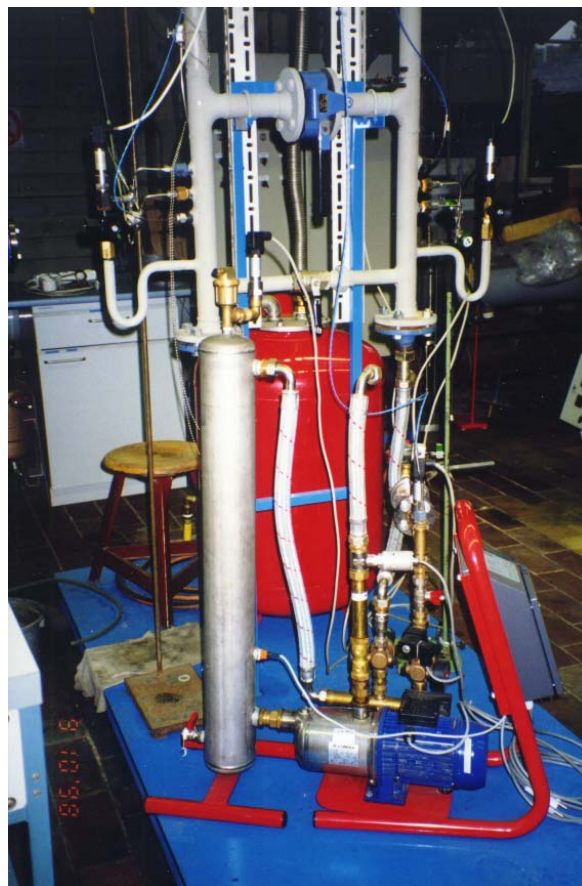


Abbildung 4-8 servitec-Entgasungsanlage am Fernwärme-Versuchsstand

Die servitec Anlage wurde in den Sekundärkreis des Fernwärme-Versuchsstandes der TU Dresden integriert. Die erste Inbetriebnahme erfolgte im Beisein eines verantwortlichen Mitarbeiters der Firma Reflex.

In Abstimmung mit der Firma Reflex erfolgte die Anpassung der äußeren servitec-Anlagenparameter. Um eine Veränderung der Zykluszeiten zu vermeiden, wurde eine Variation der Einstellung des eintrittseitigen Druckminderers vorgenommen, der Vordruck vor den Düsen beträgt mithin 2,2 bar_{abs} (Standardanlagen 1,8 bar_{abs}). Es wurden folgende vier Versuchsreihen absolviert:

- **Versuchsreihe 1** – servitec mit

$$p_{\text{Druckstutzen}} = 4,5 \text{ bar}_{\text{Ü}} (\pm 0,3 \text{ bar}_{\text{Ü}}); t_{\text{System Mittel}} = 70 \text{ °C} (\pm 5 \text{ K})$$

- **Versuchsreihe 2** – servitec mit

$$p_{\text{Druckstutzen}} = 2,5 \text{ bar}_{\text{Ü}} (\pm 0,3 \text{ bar}_{\text{Ü}}); t_{\text{System Mittel}} = 70 \text{ °C} (\pm 5 \text{ K})$$

- **Versuchsreihe 3** – servitec mit

$$p_{\text{Druckstutzen}} = 2,5 \text{ bar}_{\text{Ü}} (\pm 0,3 \text{ bar}_{\text{Ü}}); t_{\text{System Mittel}} = 50 \text{ °C} (\pm 5 \text{ K})$$

- **Versuchsreihe 4** – servitec mit

$$p_{\text{Druckstutzen}} = 2,5 \text{ bar}_{\text{Ü}} (\pm 0,3 \text{ bar}_{\text{Ü}}); t_{\text{System Mittel}} = 25 \text{ °C} (\pm 5 \text{ K})$$

Grundsätzlich wurde folgender Ablauf der 4 Versuchsreihen gewählt, wobei die 2 Versuchstage nicht immer in unmittelbarer zeitlicher Abfolge absolviert wurden.

- Einstellen eines Sauerstoffgehaltes im Kreislaufwasser von kleiner 0,1 mg O₂/Liter H₂O.

- Versuchsbedingungen:

1. Versuchstag: Begasung mit Stickstoff; Messung des Stickstoffabbaus innerhalb von 24 Stunden (2 Messungen – Startgehalt an Stickstoff, Endgehalt an Stickstoff)
2. Versuchstag: erneute Begasung mit Stickstoff zur Beobachtung der Funktion ohne Stickstoffmessung

Um die Versuche bezüglich der Entgasungsleistung noch besser untersetzen zu können, wurde je eine Versuchsreihe mit insgesamt 5 Stickstoffmesspunkten belegt.

4.5.1.2 *Auswertung der Versuchsreihen*

Die servitec-Anlage – hier ausgestattet mit zwei verschiedenen Pumpentypen – hat in allen 24-Stunden-Versuchen eine sehr gute Entgasungsleistung nachweisen können. Ein Sauerstoffeinbruch war in allen Fällen nicht zu verzeichnen. Die Sauerstoffmesswerte am Austritt lagen im Bereich von 0,002 bis 0,006 mg_{O₂}/l und können graphisch wegen des gegen Null tendierenden Wertes nicht sinnvoll dargestellt werden. Zu Beginn der Versuche erfolgte eine künstliche Begasung mit technischem Stickstoff. Das Inhaltswasser befand sich danach bezüglich der Stickstoffgehalte näherungsweise im Sättigungszustand.

Nachstehende Tabelle enthält die wesentlichen Systemparameter jeweils zu Beginn und zum Ende der Versuchsreihe 1. In Abbildung 4-9 ist neben dem Stickstoffabbau auch der Verlauf der wesentlichen anderen Parameter dargestellt.

Tabelle 4-4 Versuchsergebnisse für Anlagen bis 4,5 bar_ü Systemdruck

Daten Versuche		-	29.08.01	30.08.01
Temperatur		°C	70	70
Druck				
	Anfang	bar _{abs}	5,6	5,7
	Ende	bar _{abs}	5,5	5,5
Stickstoffgehalte im Wasser				
	N ₂ Anfang	mg/l	32,6	18,3
	N ₂ Ende	mg/l	1,8	1,6

70 °C; 1. Versuch - Gesamtdarstellung mit Gasabbau

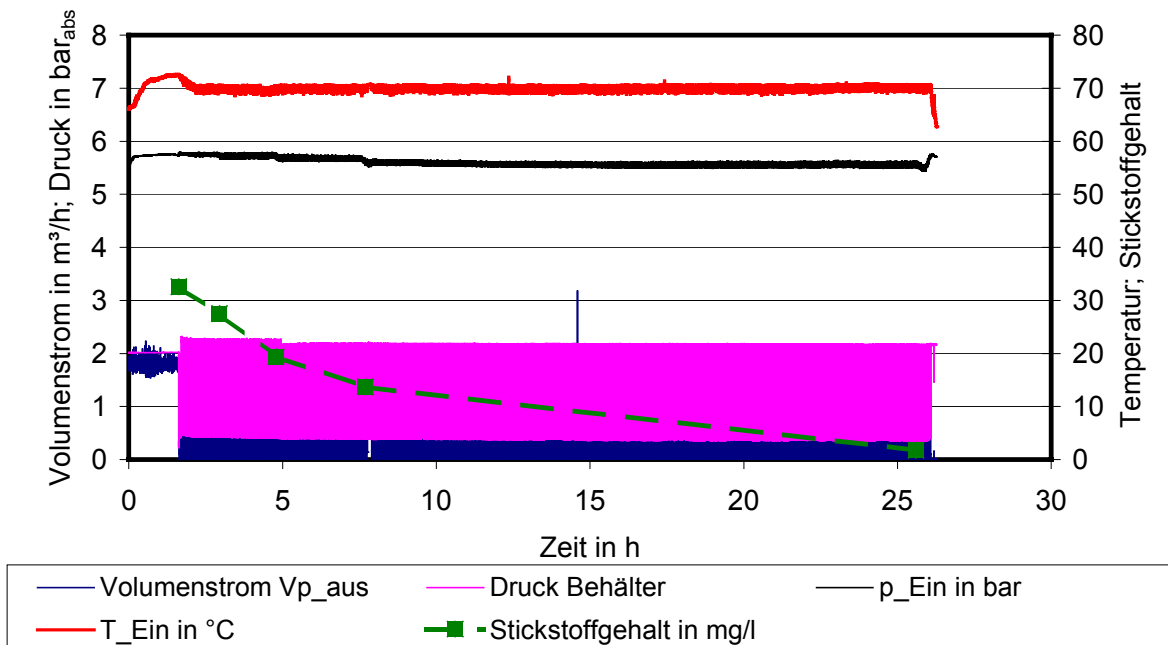


Abbildung 4-9 Entgasung mit servitec bei 70 °C und 4,5 bar_ü

Zur Bestimmung des Gütegrades der Entgasung wurden in dieser Versuchsreihe zusätzlich die Gasgehalte am Austritt der servitec bestimmt. Hier eignet sich Punkt 3 in Abbildung 4-10. Der Stickstoffgehalt am Eintritt in die servitec beträgt 19,4; am Austritt werden 4,2 mg_{N2}/l erreicht. In erster Näherung entspricht dies bez. Stickstoff der Entgasung von Trinkwasser.

$$\zeta_i = \frac{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Austritt,EG}}{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Grenz}} = \frac{18 \text{ mg/l} - 4,2 \text{ mg/l}}{18 \text{ mg/l} - 10 \text{ mg/l}} = 1,72$$

Der zu 1,72 bestimmte Gütegrad besagt, dass der formulierte Grenzwert in einem Durchgang durch das Gerät erreicht wird.

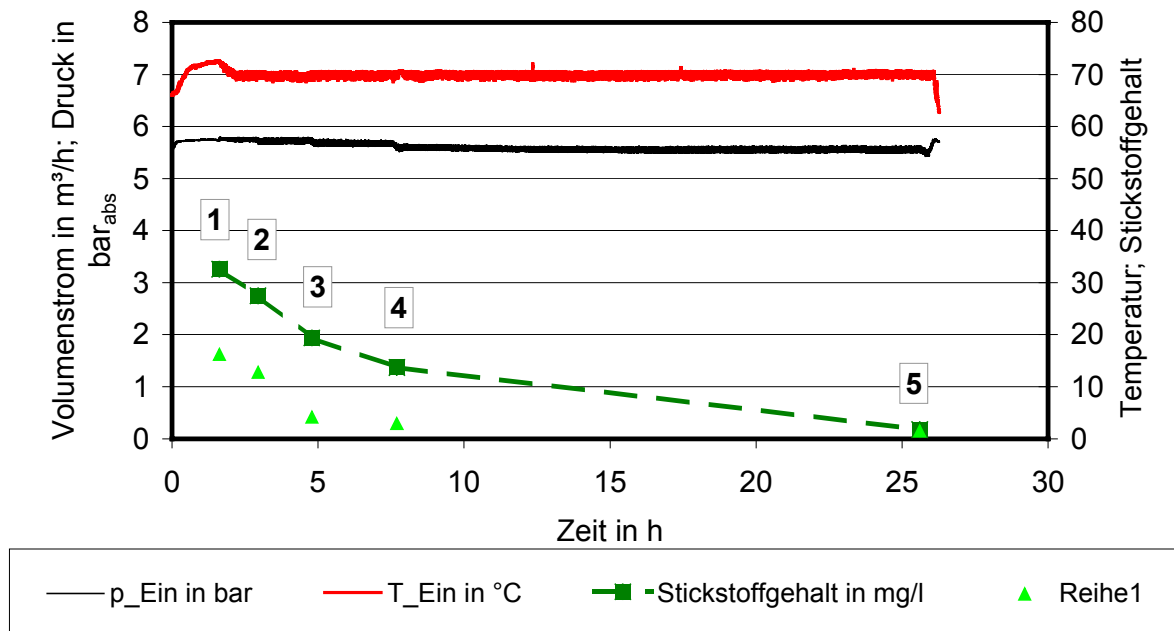


Abbildung 4-10 Entgasung in einem Zyklus am Beispiel des 70 °C-Versuchs bei 4,5 bar_Ü

Die Versuchsreihen 2 bis 4 sind nicht derart ausführlich mit Stickstoffgehaltsmessungen begleitet worden. Es wurde jeweils zu Beginn der Entgasung und am Ende der Versuche der Stickstoffgehalt bestimmt. Die einfache Verbindung von End- und Anfangspunkt über die Geraden in Abbildung 4-11 darf keinesfalls zu weiteren Interpretationen genutzt werden.

Lediglich für den zweiten Versuch der Versuchsreihe 2 – 70 °C – wurden zusätzlich nach 2, 5 und 15 Stunden Proben zur Gasgehaltsbestimmung entnommen. Nach 15 Stunden konnte bei einer extrem hohen Anfangsbeladung von 53 mg Stickstoff je Liter Wasser bereits der Grenzwert unterschritten werden.

Die ca. 2 m³ Nenninhalt der Versuchsanlage konnten mit Hilfe der servitec bei allen Versuchen innerhalb von 24 Stunden auf Gasgehalte von 1 bis 8 mg Stickstoff je Liter Wasser entgast werden. Wie die Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 zusammenfassend darstellen, wurde damit der obere Grenzwert für Stickstoffgehalte in Heiznetzen von 10 mg/l nicht nur erreicht, sondern sogar deutlich unterschritten.

Tabelle 4-5 Versuchsergebnisse für Anlagen bis 2,5 bar_Ü Systemdruck

Daten Versuche		-	10.09.01	12.09.01	13.09.01	19.09.01	16.09.01	21.09.01
Temperatur		°C	70	70	50	50	25	25
Druck								
Anfang	bar _{abs}		4,5	3,8	3,9 **)	3,9	3,7	3,8
Ende	bar _{abs}		3,5	3,4	3,5	3,7	3,4	3,5
Stickstoffgehalte im Wasser								
N2_Anfang	mg/l		53,3	44,9	48,0	49,0	43,0	41,0
N2_End	mg/l		3,3	6,4	7,3	6,5	8,0	4,4

Zusammenstellung Stickstoffabbau für Systemdrücke bis 2,5 bar(Ü)

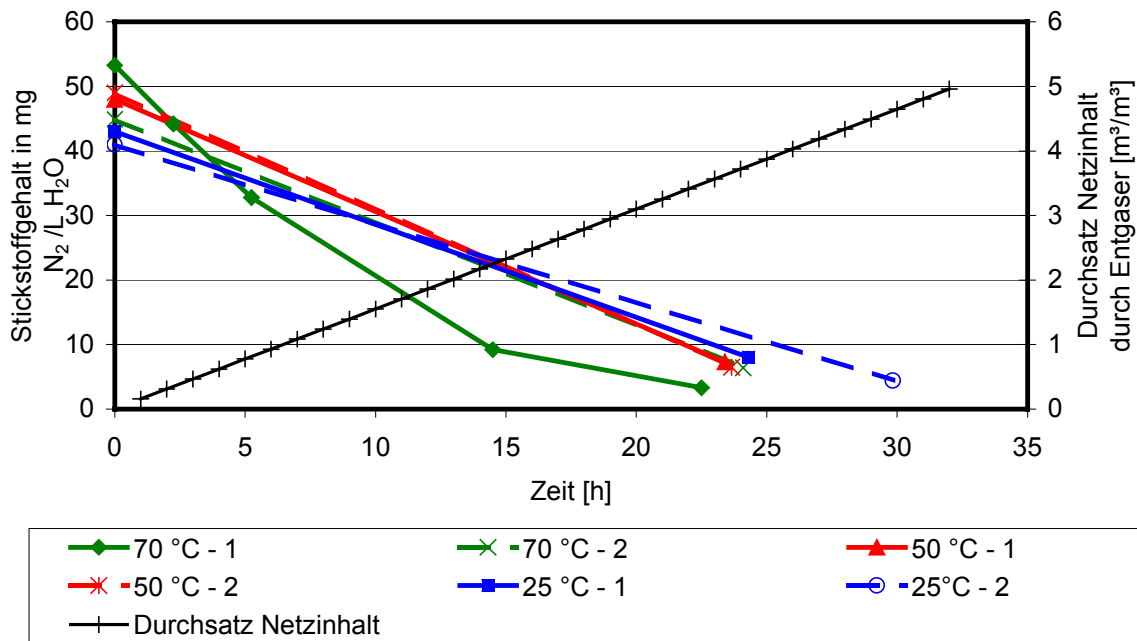


Abbildung 4-11 Entgasung mit servitec bei 70, 50 und 25 °C sowie 2,5bar_Ü

4.5.2 Ventomat

4.5.2.1 Versuchsaufbau, Versuchsprogramm

Seit mehreren Jahren werden Entgasungsgeräte für Heiz- und Kühlanlagen unter dem Namen VENTOMAT am europäischen Markt vertrieben und eingesetzt. Die VENTOMAT-Geräte gehören zur Gruppe der Vakuumentgaser. Während die Mediumtemperatur im System nicht aktiv beeinflusst wird, können die im Wasser gelösten Gaskomponenten entsprechend dem HENRY'schen Gesetz durch Realisierung eines Unterdrucks desorbieren. Die freien Gase werden gesammelt und anschließend über eine spezielle Gasausschubeinheit an die Umgebung abgeführt. Mit den am Fernwärme-Versuchsstand der TU Dresden vorge-

nommenen Versuchen sollte die Entgasungsleistung der neuen Gerätegeneration B2 bei variablen Netzparametern getestet werden.

Der Ventomat VMB B2 wurde in den Sekundärkreis des Fernwärme-Versuchsstandes der TU Dresden integriert (Abbildung 4-12).



Abbildung 4-12 Einbausituation am Fernwärmeversuchsstand der TU Dresden

Der Aufbau und Anschluss des VMB B2 erwies sich als unkompliziert. Der Ventomat VMB B2 war im Anlieferungszustand mit Frostschutzmittel gefüllt. Leider war diese Tatsache nicht deutlich genug am Gerät markiert.

Die Anordnung des Steuerteils in bedienerfreundlicher Höhe fällt positiv auf. Bei Geräten ohne Abdeckung ragt sie jedoch weit über das Gerät. Problematisch ist die Anordnung der funktionsrelevanten Schalter auf der Rückseite. Bei direkt an einer Wand oder in einer Ecke aufgestellten Geräten kann die Schalterstellung eigentlich nur mit einem Spiegel kontrolliert werden. Auch bei Montage des Steuerteildeckels (z.B. nach einer Umstellung der internen Jumper) kann die Schalterstellung sehr leicht unerwünscht verändert werden.

Die 24-Stunden-Versuchsreihen an der Fernwärme-Versuchsanlage der TU Dresden dienen dem Nachweis der Entgasungsleistung des Ventomaten VMB B2 nach differenzierter Begasung des Netzinhaltswassers mit technischem Stickstoff. Tabelle 2 zeigt die Übersicht der im Mittel angestrebten Druck- und Temperaturparameter in der Sekundärschleife des Fernwär

me-Versuchsstandes. Eine Ermittlung des Stickstoffgehaltes erfolgte jeweils zu Beginn der Entgasung, nach 1 Stunde, nach 3 Stunden, nach 6 Stunden und nach 24 Stunden.

Tabelle 4-6 Übersicht Versuchsparameter

Versuchsnummer	Druck in bar _{abs}	Druck in bar _ü	Temperatur in °C
1	4	3	50
2			70
2 a			70
3			90
4	3	2	50
5			70
5 a			70

Die Versuche 2a und 5a wurden zur Validierung der Versuche 2 und 5 nötig, da in beiden Versuchen durch einen Kesselausfall in der Nacht die Temperatur- und Druckbedingungen nicht eingehalten wurden. In den übrigen Versuchsreihen konnten im Entgasungszeitraum die Druckparameter mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ und die Temperaturparameter mit einer maximalen Abweichung von $\pm 5\%$ eingestellt werden.

Eine größere Bandbreite war im Bereich der realisierten Drücke notwendig. Grund dafür war die Unterbindung der automatischen Nachspeisung um Verfälschungen durch Nachspeisen von Trinkwasser auszuschließen. Außerdem war es nötig zu Beginn der Versuche einen geringfügig höheren Druck einzustellen, um die durch die Probenahme zur Bestimmung der Gasgehalte an Stickstoff verursachten Netzverluste zu berücksichtigen. Es war damit sichergestellt, dass am Ende der Versuche an allen Netzpunkten ausreichender Überdruck herrschte.

Ausgangspunkt aller Versuche war nahezu sauerstofffreies Wasser ($< 0,005 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$). Danach erfolgte eine Begasung mit technischem Stickstoff. Da es sich bei dem genutzten Teil der Versuchsanlage um einen realen Verhältnissen sehr ähnlichen Aufbau handelt, ist eine definierte Begasung auf einen punktgenauen Ausgangsgasgehalt nicht möglich. Beim Bestreben möglichst hohe Gehalte an Stickstoff zu simulieren, die praktischen Problemnetzen sehr ähnlich sind, kann es zu Gasansammlungen an strömungstechnischen Totpunkten kommen.

Ohne der Beschreibung und Auswertung der Versuche vorzugreifen, sei an dieser Stelle angemerkt, dass dem Ventomat VMB B2 für die gesamte Versuchsdauer eine ausgezeichnete

nete Güte bezüglich Sauerstoffdichtheit bescheinigt werden kann. Bei allen Versuchen mit 50 und 70 °C wurde an keinem Punkt der O₂-Gehalt von 5 ppb (ca. 5 µg/l) überschritten. Lediglich bei dem 90 °C-Versuch gab es kurzzeitige Piks von 5 ppb bis 12 ppb zu Beginn des Versuchs, die aber offenkundig mehr mit dem Problem des Austreibens von Resten des Frostschutzmittels in der ersten Versuchsphase zu tun hatte. Auf eine Darstellung in den Diagrammen wird deshalb verzichtet.

4.5.2.2 *Bestimmung der Entgasungsleistung bei verschiedenen Ausgangsgasgehalten*

Der Versuch 5a wurde dazu genutzt, in den jeweiligen Messpunkten die Entgasungsleistung des Ventomaten bei verschiedenen Ausgangsgehalten an Stickstoff zu bestimmen (Abbildung 4-13).

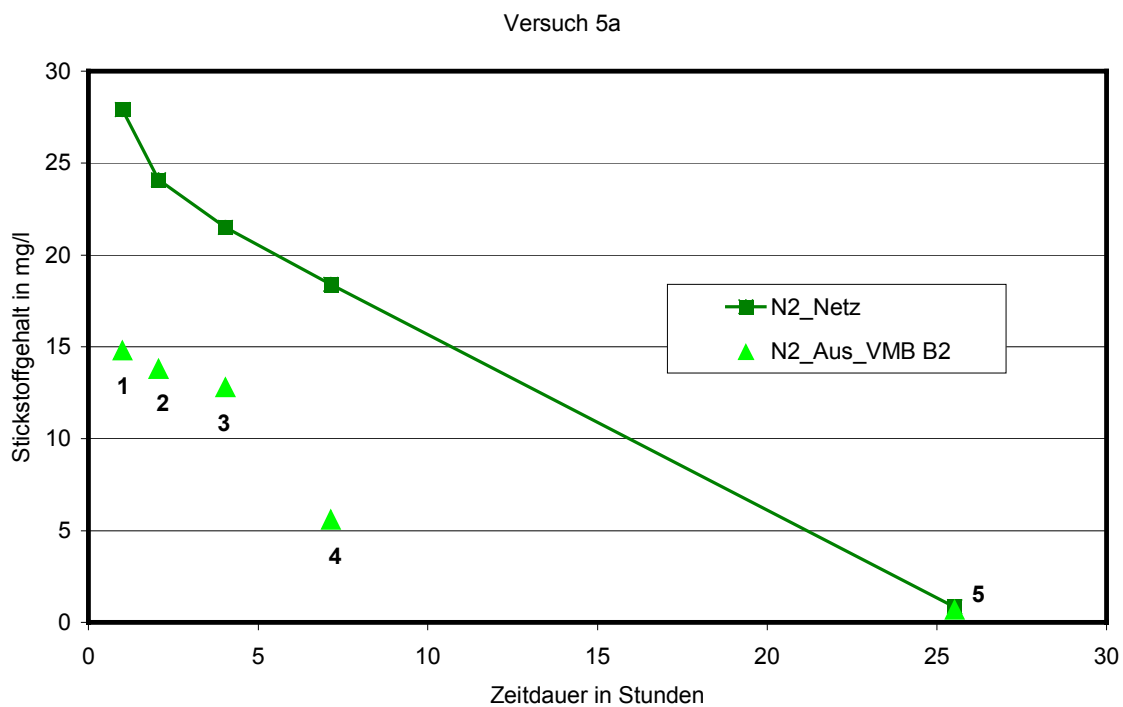


Abbildung 4-13 Stickstoffabbau im Versuch 5a und Messungen der Entgasungsleistung in den Messpunkten 1 bis 5

Die Probenahme zu den Vergleichsmesspunkten erfolgte in der 1. bis 2. Minute des 4-minütigen Arbeitsspiels zwischen 2 Pumpenabschaltungen. Sie dürften also in gewisser Weise den Bestpunkt der Entgasungsleistung im Zyklus wiedergeben. Stellt man die Hypothese auf, dass 30 % der gemessenen Entgasungsleistungen im jeweiligen Zeitabschnitt den Mittelwert repräsentieren würden, so wäre eine Überprüfung der Entgasungsleistung möglich.

Beispiel: Messzeitraum Punkt 1 \Rightarrow Punkt 2

$$x_{N_2,Netz}(1) = x_{N_2,Netz}(0) - \frac{\dot{V}_{Ventomat}}{V_{Anlage}} \cdot \frac{30\%}{100} \cdot [x_{N_2,Netz}(0) - x_{N_2,Aus}(0)] = 25 \text{ mg/l}$$

In Abbildung 4-14 ist diese fiktive Kurve eingetragen. Es wird deutlich, dass die oben aufgestellte Hypothese für die ersten 4 Punkte den Sachverhalt recht gut widerspiegelt. Für Punkt 5 trifft das nicht zu. Zwei Erklärungen bzw. Annahmen sind möglich:

1. Der Endwert im Punkt 5 wird nicht erst nach 24 Stunden, sondern bereits nach 16 Stunden erreicht.
2. Der Messwert $x_{N_2,Aus}$ im Punkt 4 ist nicht korrekt bzw. gibt einen Entgasungsbestpunkt wieder.

In Abbildung 4-14 wurde der mit der ersten Annahme berechnete Wert für Punkt 5 über die gestrichelte Linie fiktiv mit dem Wert nach 24 Stunden verbunden.

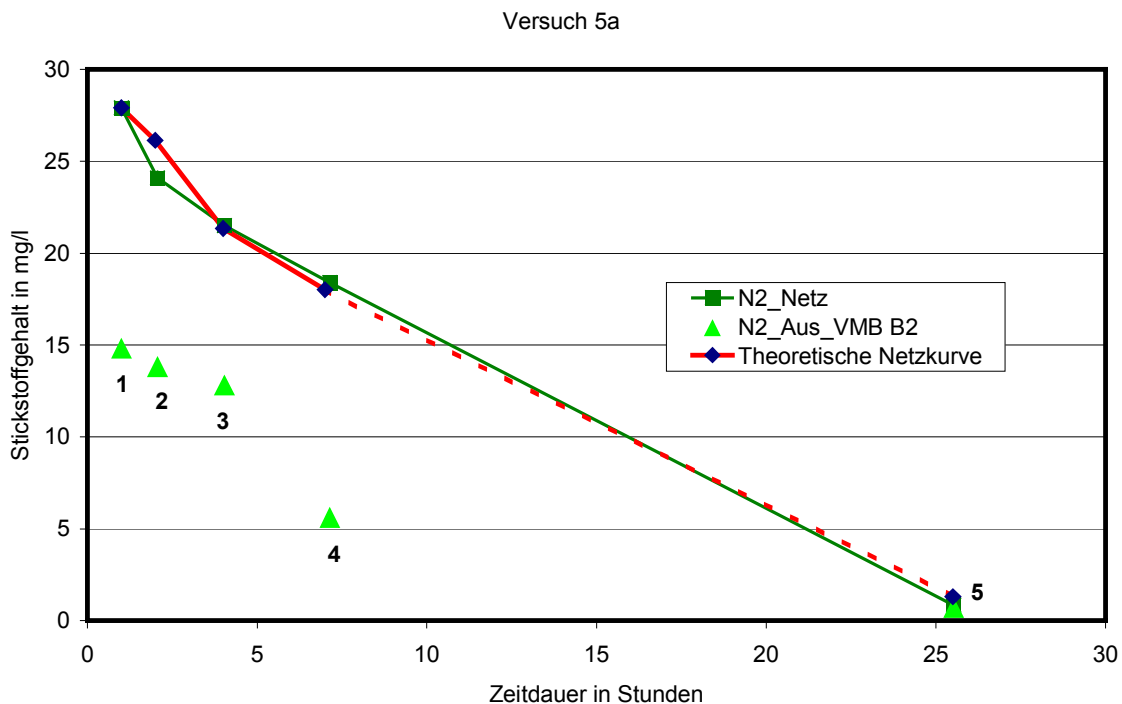


Abbildung 4-14 Theoretische Netzkurve

Punkt 4 ist sehr gut geeignet, den in Kapitel 3 definierten Gütegrad der Entgasung für Stickstoff zu bestimmen, da der N₂-Gehalt etwa dem von Trinkwasser entspricht.

$$\zeta_i = \frac{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Austritt,EG}}{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Grenz}} = \frac{18 \text{ mg/l} - 5,5 \text{ mg/l}}{18 \text{ mg/l} - 10 \text{ mg/l}} = 1,56$$

Damit wäre der Nachweis erbracht, dass der Grenzwert bez. Stickstoff vom Entgasungsgerät in einem Durchgang erbracht wird.

4.5.2.3 Auswertung der Versuchsreihen

Der Ventomat VMB B2 der Firma STÜCKLIN & CIE. AG, in Deutschland über die PNEUMATEX Vertriebsgesellschaft mbH tätig, hat in allen 24 Stunden-Versuchen eine sehr gute Entgasungsleistung nachweisen können. Zu Beginn der Versuche erfolgte eine künstliche Be-gasung mit technischem Stickstoff. Das Inhaltswasser befand sich danach bezüglich der Stickstoffgehalte näherungsweise im Sättigungszustand (entsprechend der vorliegenden Temperatur- und Druckbedingungen 28 bis 55 mg N₂/l). Die ca. 2 m³ Nenninhalt der Versuchsanlage konnten mit Hilfe des Ventomaten VMB B2 bei allen Versuchen innerhalb von 24 Stunden auf Gasgehalte von 1 bis 7 mg Stickstoff je Liter Wasser entgast werden. Wie Abbildung 4-15 zusammenfassend darstellt, wurde damit der obere Grenzwert für Stickstoffgehalte in Heiznetzen von 10 mg/l nicht nur erreicht, sondern sogar deutlich unterschritten.

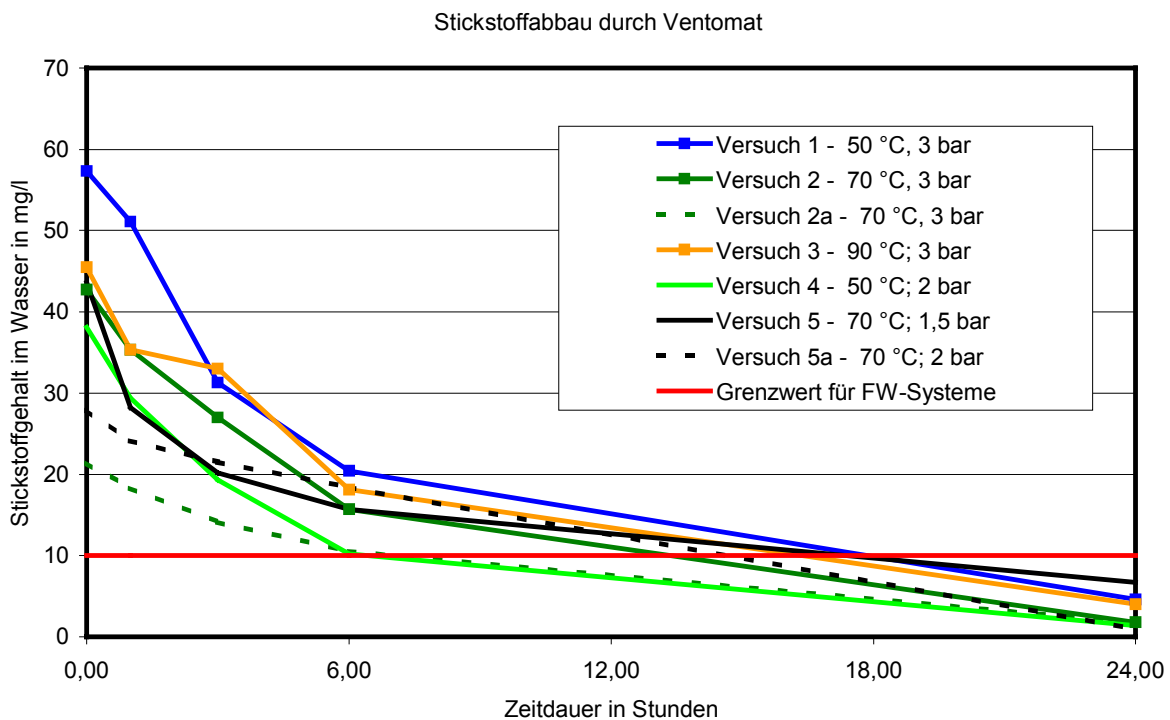


Abbildung 4-15 Übersicht Stickstoffabbau

Am Versuchsstand ermittelte Daten konnten bei der Validierung in praktischen Systemen in denen es lediglich um Reduzierung des Gasgehaltes im Netzwasser (also ohne undefinierten Gaseintrag) ging, mit einer Abweichung von weniger als 15 % gut reproduziert werden /2.5/. Größere Abweichungen sind im wesentlichen dadurch begründet, dass in praxi mit

Gaseintrag über Nachspeisung, Gasbildung über Korrosion und/oder biologische Prozesse, partiellen Unterdruck sowie Diffusion etc. in das System zu rechnen ist.

Der Volumenstrom durch den Ventomaten VMB B2 lag zwischen 0,86 und 1,15 m³/h. Setzt man im Mittel einen Volumenstrom von 1 m³/h an, so kann gesagt werden, dass im 2 m³-Netz nach minimal 6 und maximal 18 Stunden der Grenzwert von 10 mg/l erreicht wird. Der Ventomat kann bis zu einem Netzinhalt von 200 m³ zum Einsatz kommen. Es würden also zu Einsatzbeginn 600 bis 1800 Stunden, respektive 25 bis 75 Tage, für die sogenannte „Erstentgasung“ benötigt.

Die absolute Entgasungsleistung ist durch die unterschiedlichen Ausgangsgasgehalte, Drücke und Temperaturen nur bedingt vergleichbar. Zur besseren Übersicht wird in Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17 der Entgasungsverlauf nochmals getrennt für die 3 und die 2 bar_Ü – Versuchsreihen dargestellt.

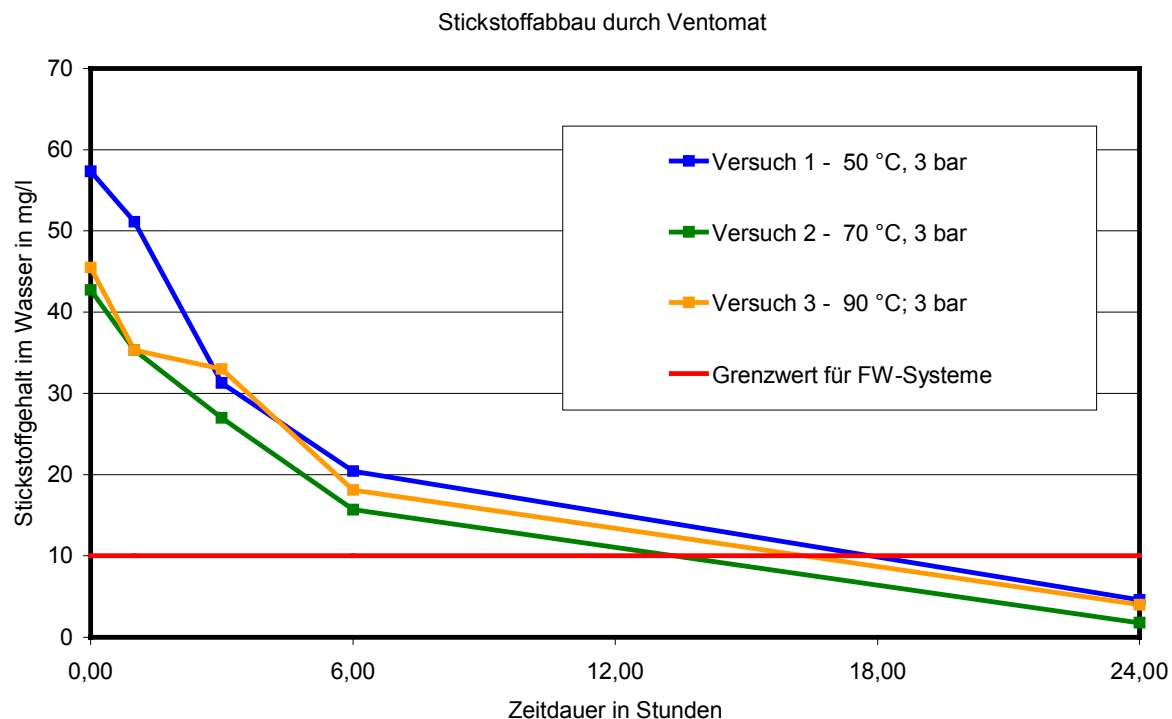


Abbildung 4-16 Abbau des Stickstoffgehaltes bei 3 bar_Ü

Sehr gut auswertbar ist für die Versuche 1 bis 3 die Entgasung von 30 auf 20 mg N₂/l. Unabhängig von der Temperatur ist eine Zeit von 2,8 ... 2,9 Stunden erforderlich.

Aus Abbildung 4-17 ist für die Versuche bei 1,5 bis 2 bar_Ü Systemdruck ableitbar, dass bei 70 °C – je nach Ausgangsgasgehalt – 15 bis 17 Stunden und bei 50 °C nur 6 Stunden benötigt werden. Ein Grund für diese doch starke Temperaturabhängigkeit kann an den Druck

verhältnissen an der Pumpe liegen. In den beiden Versuchen mit niedrigen Netzdrücken und 70 °C waren bei der Beobachtung der Versuche laute, kavitationsähnliche Pumpengeräusche zu registrieren.

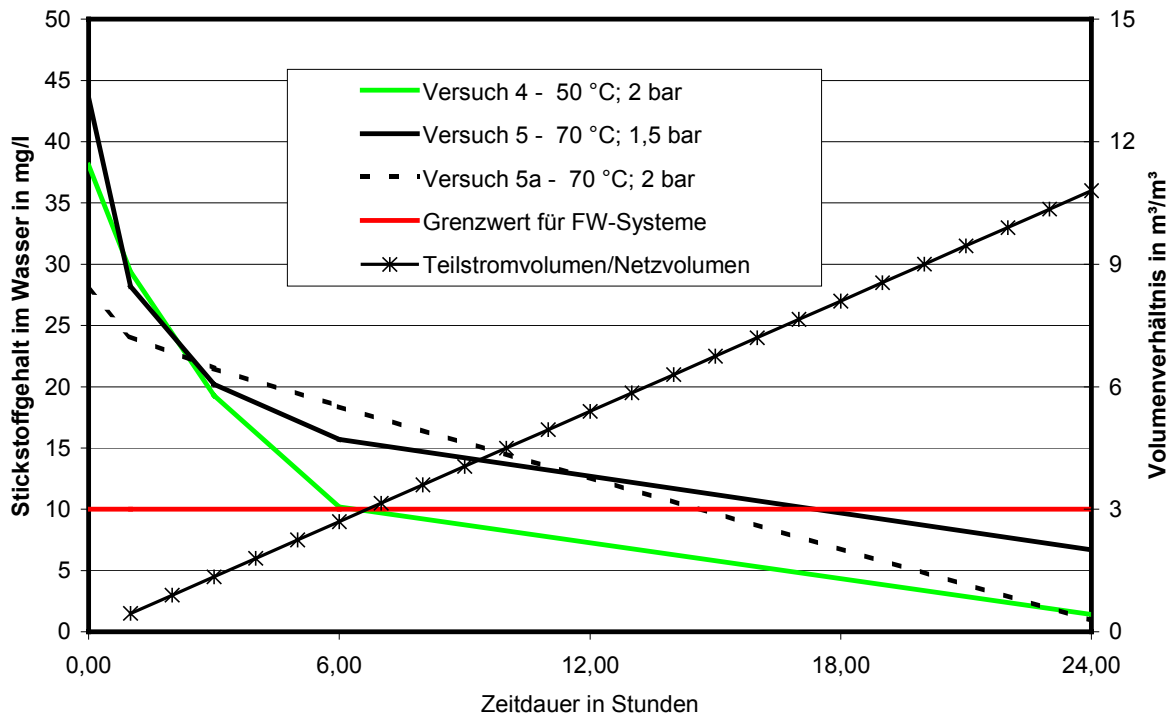


Abbildung 4-17 Abbau des Stickstoffgehaltes bei 1,5 bzw. 2 bar_ü

Zu Beginn aller Versuche befand sich das Inhaltswasser nach der Begasung mit technischem Stickstoff näherungsweise im N₂-Sättigungszustand. Ein O₂-Eintrag in die Anlage wurde in allen Versuchspunkten sicher vermieden.

4.5.3 Vergleich der Anlagen

Die beiden Vakuumentgaser servitec und Ventomat wurden unter nahezu gleichen Bedingungen am Fernwärme-Versuchsstand der TU Dresden getestet. Folgende Aussagen treffen gleichermaßen auf beide Anlagen zu:

1. Die getesteten Geräte haben in allen Versuchen Sauerstoffdichtheit unter Beweis gestellt.
2. Ausgehend von stark mit Stickstoff angereichertem Kreislaufwasser (35 bis 58 mg/l) können in der 2 m³- Anlage nach 24 Stunden sicher Stickstoffgehalte von 1 bis 8 mg_{N₂} /l_{H₂O} erreicht werden.

3. Der Gütegrad der Entgasung liegt bei beiden Geräten deutlich über 1 (1,7 bzw. 1,6). Dies konnte an jeweils einem ausgewählten Punkt in den 70 °C-Versuchen nachgewiesen werden. Die Unterschiede sind gering und liegen im Bereich der Fehlergrenzen der Messmethode und der Grenzen der Reproduzierbarkeit der äußeren Versuchsbedingungen.

Beide Geräte entscheiden sich jedoch in dem vom Hersteller angegebenen Netzinhalt, bis zu dem Sie sicher ihre Entgasungsfunktion in vertretbaren Zeiträumen absolvieren, d.h. den formulierten Grenzwert im Kreislaufwasser sicherstellen. Während die servitec-Anlage für Netze bis 100 m³ empfohlen wird, soll der Ventomat bis zu einem Netzinhalt von 200 m³ sicher arbeiten. Wie die Versuche gezeigt haben, erbringen beide Vakuumentgaser bei den Standardeinstellungen der Hersteller für Dauerentgasung in 24 Stunden nahezu identische Entgasungsleistungen. Der Unterschied in den Angaben zum Netzinhalt ist demzufolge nicht berechtigt.

Erwähnt sei an dieser Stelle auch noch der bei der servitec-Anlage geringere Volumendurchsatz durch das Gerät. Während der gesamte Netzinhalt von 2 m³ 3 bis 7 mal im Ventomaten entgast werden muss (Abbildung 4-17), reichen bei der servitec 2 bis 3 Durchgänge des Kreislaufwassers (Abbildung 4-11) aus.

4.6 Elektrochemische Sauerstoffeliminierung

4.6.1 Versuchsaufbau und Versuchsprogramm

Seit Jahren werden Korrosionsschutzanlagen für Heiz- und Kühlanlagen unter dem Namen ELYSATOR[®] am europäischen Markt vertrieben und eingesetzt. Die Wirkung der ELYSATOR[®]-Geräte basiert auf einem elektrochemischen Verfahren, das im Wasser gelösten Sauerstoff gezielt bindet. Ausgenutzt wird dazu die Potenzialdifferenz zwischen Stahl als Behältermaterial und einer Magnesiumelektrode entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe. Der für Korrosionsvorgänge notwendige Reaktionspartner Sauerstoff wird somit vom eigentlichen Systemkreislauf ferngehalten.

In praktischen Systemen wird die Wirkung der ELYSATOR[®]-Geräte meist durch die im System stattfindenden allgemeinen Korrosionsvorgänge überlagert. Um die Wirkung der Gerätegeneration bezüglich des Sauerstoffabbaus besser beurteilen zu können, wurde deshalb eine im Kapitel 2 näher beschriebene Versuchsanlage am Standort Wollerau aufgebaut. Die TU Dresden stellte entsprechende Sauerstoffmesstechnik zur Verfügung und begleitete die Messreihen im Zeitraum 02.-05. Mai 2000.

Die am Standort Wollerau aufgebaute Versuchsanlage kann folgendermaßen charakterisiert werden:

- Aufbau des Hauptkreises aus 100 % Kunststoff (PVC) mit ca. 25 l Inhalt
- Zuschaltung variabler Längen Kunststoffrohr möglich
- Zuschaltung eines Stahl-Plattenheizkörpers mit Anbindung aus Stahl; ohne Ventil sowohl in Reihe als auch in Parallelschaltung möglich (ca. 6 l Inhalt)
- Integration eines Elysators Typ 10 (10 l Inhalt für Anlagen bis 1,5 m³)
- O₂-Sonde Orbisphere Moca 3600 analyzer integriert

Eintritt – nach Elysator

Austritt – Rückspeisung auf Saugseite Pumpe

Den Versuchsaufbau zeigt Abbildung 4-18. Für die im Zeitraum absolvierten Versuchsreihen wurden 100 m neues PB-Rohr der Firma HAKA.GERODUR eingesetzt.

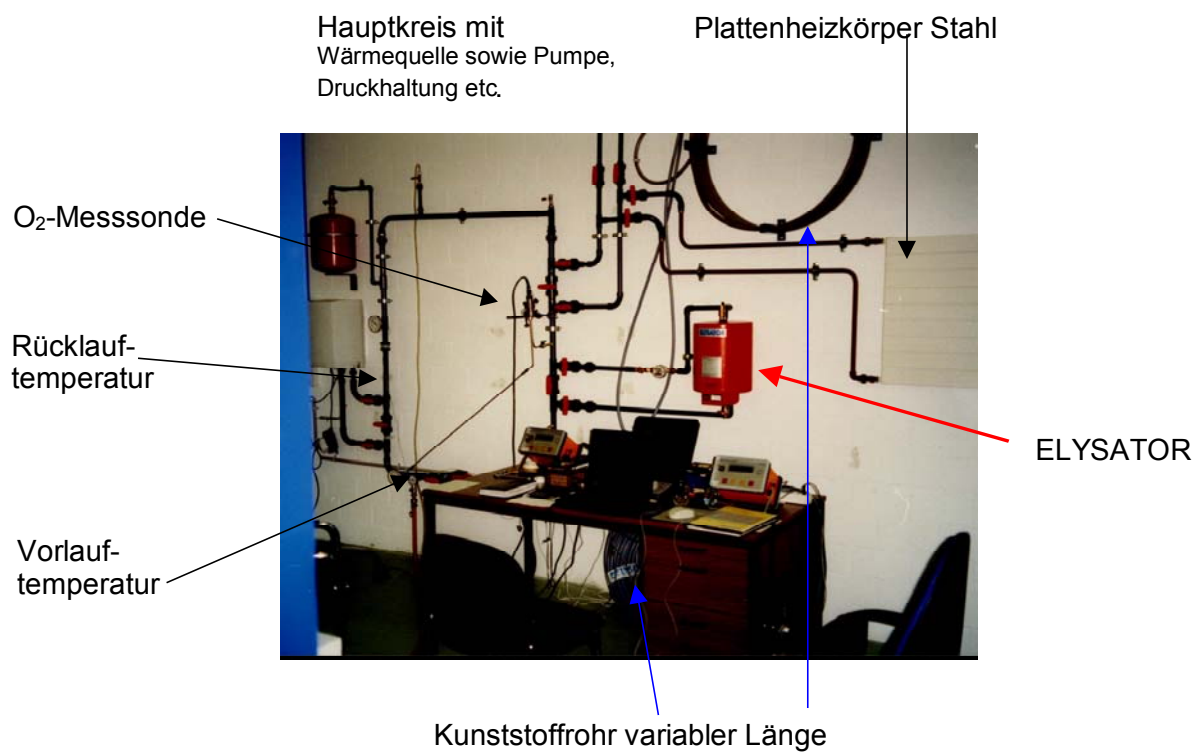


Abbildung 4-18 Versuchsaufbau 02.-05.05.2000; Wollerau

Am 02. Mai 2000 erfolgte zunächst der Aufbau sowie der Funktionstest der Messtechnik.

Mit den anschließenden Dauerversuchen waren die zeitlichen Verläufe des Sauerstoffabbaus im Kreislaufwasser der Versuchsanlage nach Füllung mit Trinkwasser zu erfassen.

Bis auf den Elysator sowie den Stahlheizkörper befanden sich im System keine Bauteile, die selbst eine sauerstoffabbauende bzw. -bindende Wirkung besitzen.

Während der Versuchsreihen war das O₂-Abbaupotential von :

- Versuchsreihe 1 - Elysator
- Versuchsreihe 2 - Elysator und Stahlheizkörper
- Versuchsreihe 3 - Stahlheizkörper

zu untersuchen.

Alle drei Versuchsreihen wurden mit vergleichbaren äußeren Bedingungen durchgeführt. Die Temperatur im System wurde durch thermostatische Regelung des integrierten Heißwasserspeichers im Bereich von 30 bis 40 °C – also dem typischen Einsatzbereich für Fußbodenheizungen – einreguliert.

4.6.2 Versuchsreihe 1

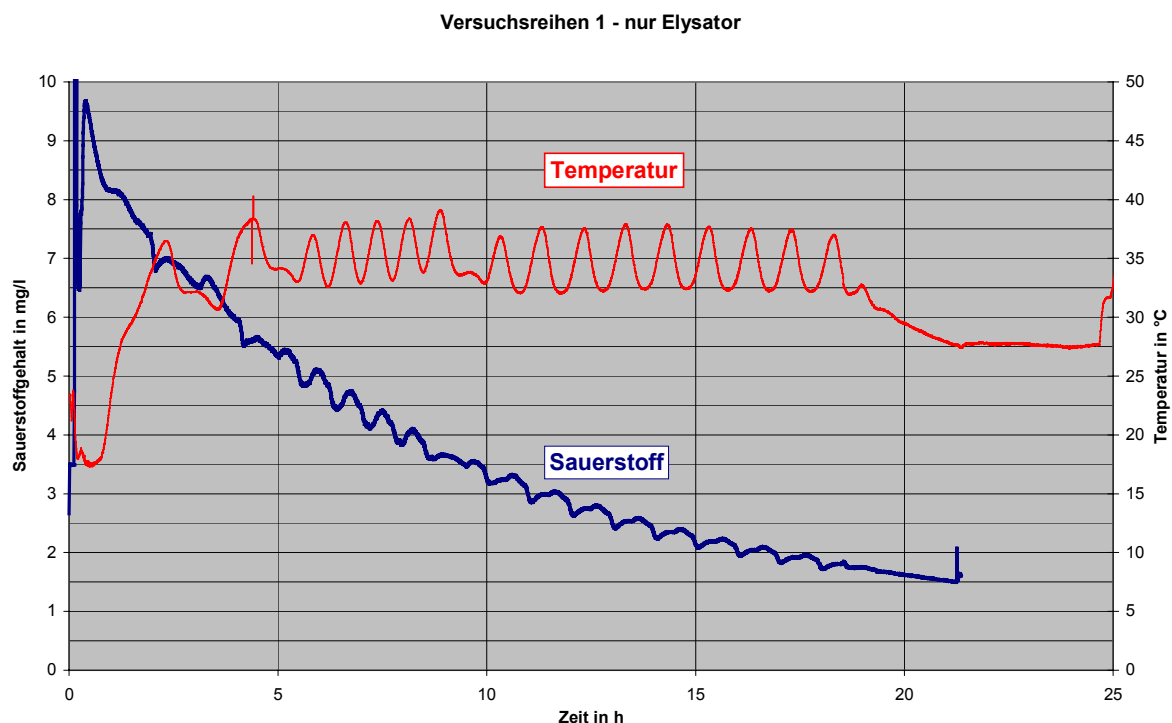


Abbildung 4-19 Versuchsreihe 1 – nur Elysator

Nach Füllen des Kreislaufes mit Trinkwasser erfolgte das Hochheizen des Kreislaufes mittels Boiler.

Hauptkreis, Elysator und Kunststoffrohrkreis wurden mit ca. 1,4 l/min durchströmt. Abbildung 4-19 zeigt die O₂-Abbaukurve sowie die Vorlauftemperatur.

Am 03.05.2000 wurde der Versuch aus Gründen der Zeitrationalität abgebrochen, da der O₂-Wert relativ lange auf ca. 1,53 mg/l verharrte, ohne nennenswert weiter abzusinken. Bei der Beurteilung des O₂-Abbaus ist zu beachten, dass das im Kreislauf integrierte Kunststoffrohr luftgesättigt war.

4.6.3 Versuchsreihe 2

Nach Abschluss der Versuchsreihe 1 erfolgte ein erneutes Füllen des Kreislaufes mit Trinkwasser für die Versuchsreihe 2.

Hauptkreis, Elysator, Stahlheizkörper und Kunststoffrohrkreis wurden in Reihe durchströmt. Abbildung 4-20 zeigt die O₂-Abbaukurve sowie die Vorlauftemperatur.

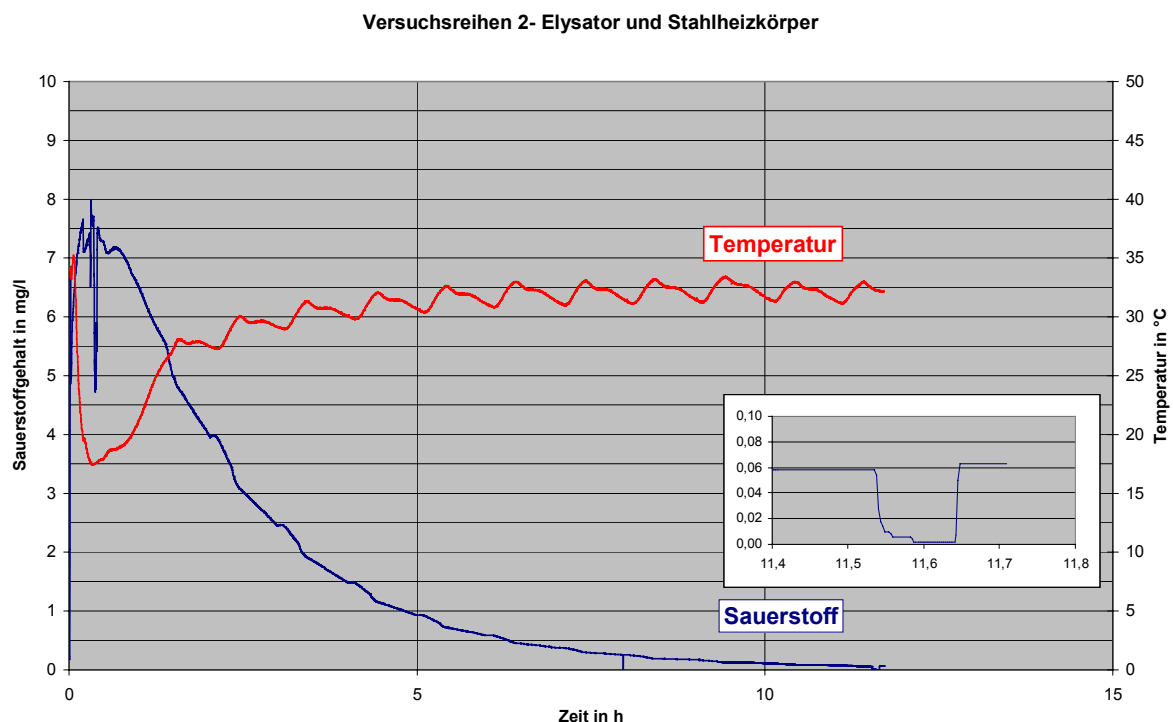


Abbildung 4-20 Versuchsreihe 2 –Elysator und Stahlheizkörper

Schon nach 12 Stunden ist der O₂-Messwert auf 0,06 mg/l abgesunken. Die Sinnfälligkeit der 0,06 mg/l als untere Grenze des Systems wurde über einen einfachen Versuch überprüft.

Wenn 0,06 mg_{O₂}/l den unteren Grenzwert darstellen, bedeutet dies, dass die Diffusionsrate über das Kunststoffrohr doch relativ hoch ist.

Um auszuschließen, dass eventuell ein Restfehler in der O₂-Messung zu suchen ist, wird am Ende des Versuchs (s.a. vergrößerter Abschnitt im Abbildung 4-20) die O₂-Sonde abgesperrt. Die Beobachtung ergibt, dass das O₂-Signal sofort in Richtung 0,01 mg/l wandert. Nach etwa 3,5 min ist der O₂-Wert der Anzeige am Gerät auf <0,01 mg/l abgesunken, die Protokollierung weist 0,0014mg/l, also den unteren Grenzwert des Messgerätes, aus. Nach weiteren 2,5 Minuten erfolgt ein erneutes Öffnen des O₂-Sensors. Der O₂-Wert schwingt sich nach ca. 3 bis 4 min wieder auf 0,06 mg/l ein. Es ist also richtig, der Wert 0,06 mg/l stellt einen unteren Grenzwert dar, also ist ein Gleichgewicht zwischen O₂-Abbaupotential im System und Diffusion von Sauerstoff in den Kreislauf erreicht.

Diese Tests wurden weitergeführt und sind als Versuch 2a in Abbildung 4-21 dokumentiert. Der Volumenstrom betrug dabei ca. 2,2 l/min.

Abschnitt II **Wegschalten Elystator** zum Test der eventuellen Sauerstoffbeladung

Beobachtung: Wert von ca. 0,06 mg/l bleibt über 4 h nahezu konstant; d. h. Korrosionspotential des Heizkörperkreises ist groß genug, um Wiederbeladung zu verhindern

Abschnitt III **Wegschalten HK-Kreis und Zuschalten Elystator**

Beobachtung: O₂-Wert sinkt sofort nach Zuschalten des Elystator auf ca. 0,001 mg/l. D. h., auch ohne Durchströmung hat im Elystator ein O₂-Abbau stattgefunden. Zunächst dürfte also nur nahezu O₂-freies Wasser am O₂-Sensor ankommen, da volle Durchströmung des Elystators erfolgt und erst nachdem die ca. 15 l Inhalt des Elystatorkreislaufs verdrängt sind, dürfte wieder ein Anstieg des O₂-wertes geschehen.

Volumenstrom: ca. 1,4 l/min

Die Beobachtung ergibt, dass der O₂-Wert leicht steigt; nach 1,5 h ca. 5 µg/l. Dies bedeutet, der Elystator baut den Sauerstoff langsamer ab als der Heizkörper

Abschnitt IV **Abschalten Elystator**, HK bleibt außer Betrieb;

Die O₂-Zunahme über Diffusionsvorgänge, vermutlich aus dem Kunststoffrohr heraus ist deutlich abzulesen.

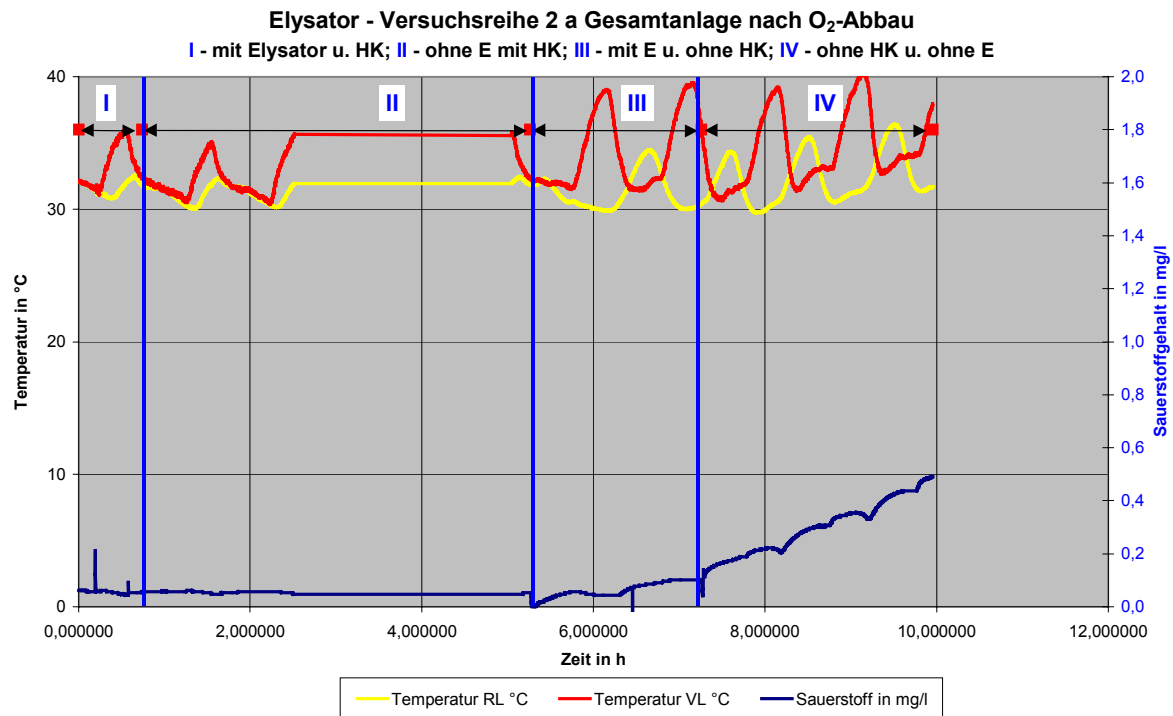


Abbildung 4-21 Sauerstoffgehalt bei verschiedenen Systemkonfigurationen

4.6.4 Versuchsreihe 3

Den Abschluss der Messreihen bildete der Versuch zur Aufzeichnung des O₂-Abbaus nach Neubefüllung mit Trinkwasser und dem Stahlheizkörper als einzigem O₂-Abbaupotential im Kreislauf. Abbildung 4-22 zeigt den zeitlichen Verlauf.

Nach Aufheizen auf ca. 35 °C wird das System Hauptkreis-Stahlheizkörper-Kunststoffrohrsystem mit ca. 0,8 l/min durchströmt.

Bei Vergleich mit den Versuchen vom Vortag mit Elysator und Heizkörper durch das Kunststoffrohrsystem wird deutlich, dass der O₂-Abbau langsamer vonstatten geht.

Der Versuch ist über Nacht stabil gelaufen und es stellt sich wieder der relativ stabile Wert von 0,06 mg O₂/l ein.

Es wird eine Versuchsreihe 3a angeschlossen, die in Abbildung 4-23 graphisch dargestellt ist.

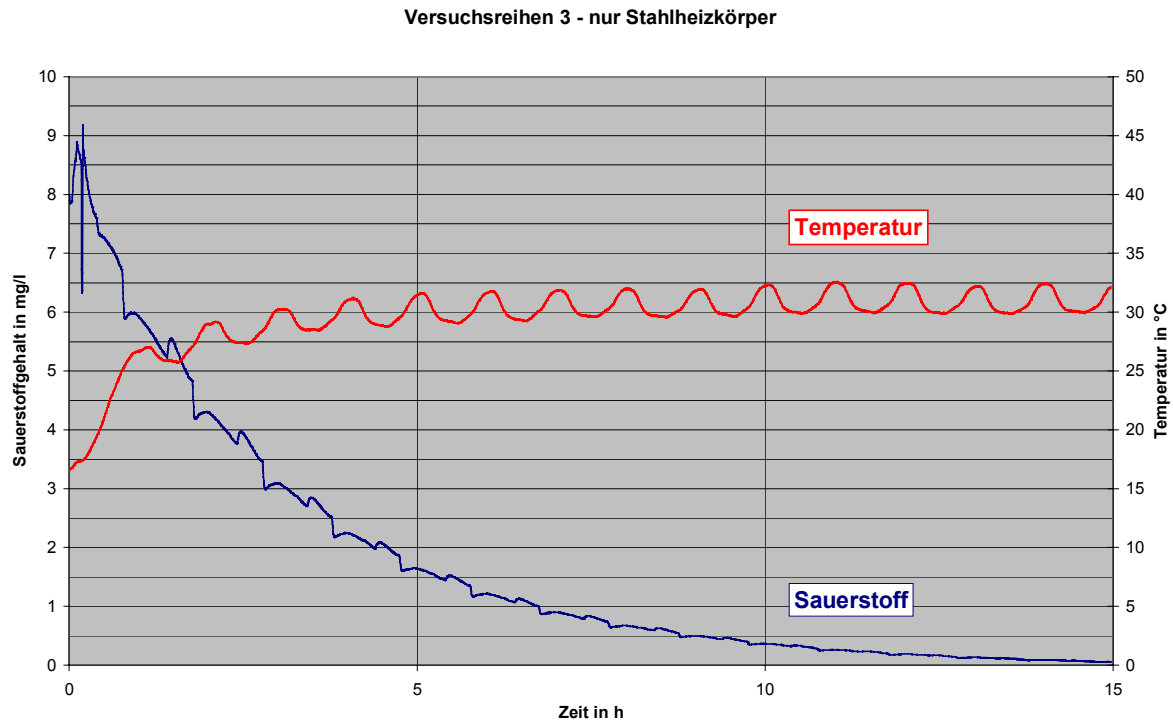


Abbildung 4-22 Versuchsreihe 3 – nur Stahlheizkörper

Abschnitt I Abschalten des Heizkörpers; Im Gegensatz zum Versuch 2a erfolgt keine Veränderung des O_2 -Wertes. Es liegt die Vermutung nahe, dass die innere Kunststoffschicht des Rohres inzwischen durch die Versuche vom Sauerstoff befreit wurde. Es bleibt somit der Nachteil, dass die Kurven untereinander nur bedingt vergleichbar sind.

Abschnitt II Teilzugabe von Trinkwasser, um Veränderung der Kurve darstellen zu können. **Zuschalten Heizkörperkreis,** Elysator bleibt ausgeschaltet.

Kurzes Absinken O_2 -Wert durch untersättigtes Wasser aus dem Heizkörperkreis.

Abschnitt III Abschalten Heizkörper nachdem $O_2 \leq 0,06$ mg/l erreicht.

Teilzugabe von Trinkwasser; im Gegenzug Ablassen Netzwasser.

Elysator und Heizkörper bleiben abgeschaltet. Abwarten der Vergleichmäßigung; Zuschalten Elysator; der O_2 -Abbau erfolgt wesentlich langsamer als im Abschnitt II.

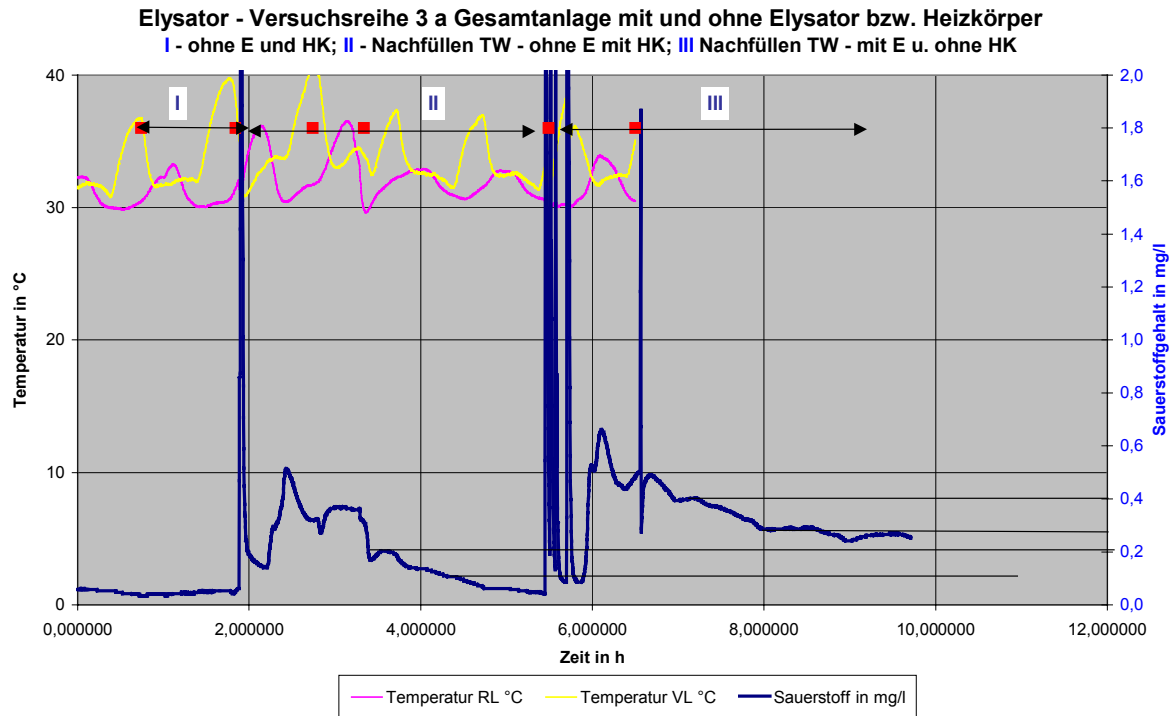


Abbildung 4-23 Versuchsreihe 3a

4.6.5 Auswertung

Zur Zusammenfassung der 3 Dauerversuche ist in Abbildung 4-24 der O_2 -Abbau aller 3 Versuchsreihen dargestellt.

Die Interpretation der Versuchsreihen kann nicht losgelöst von den Versuchen 2a und 3a erfolgen. Es ist zu vermuten, dass die Versuchsreihe 3 gegenüber der Versuchsreihe 1 deutlich bevorteilt war. Aufschluss können eigentlich nur nochmalige Versuche mit Fahren der Versuche in umgekehrter Reihenfolge ergeben. Dazu war der geplante Zeit- und Mittelumfang nicht ausreichend.

Trotzdem ist zu konstatieren, dass der Elysator einen nennenswerten Beitrag zum O_2 -Abbau im System leisten kann. Es wird jedoch auch deutlich, dass die Wirkung des Elysators geringer ist als das „einfache Korrosionspotential“ integrierter Stahlbauteile.

Die in der Praxis durch die Firma Elysator und diverse Betreiber beobachtete positive Wirkung durch Passivierung von Oberflächen und die integrierte Schlamm sammelfunktion sind mit derartigen Versuchen von nur wenigen Stunden Dauer leider nicht nachweisbar.

Im Hinblick auf das deutsche Normenwerk (VDI 2035, VdTÜV 1466) sollten derartige Nachweise aber unbedingt erbracht werden. Allein die optische Qualität des Inhaltswassers in den Versuchsreihen 2 und 3, also bei Zuschaltung des Stahlheizkörpers, würde vorstehenden Richtlinien nicht entsprechen.

Elysator - Versuchsreihen 1,2 und 3 - nach Füllung mit Trinkwasser

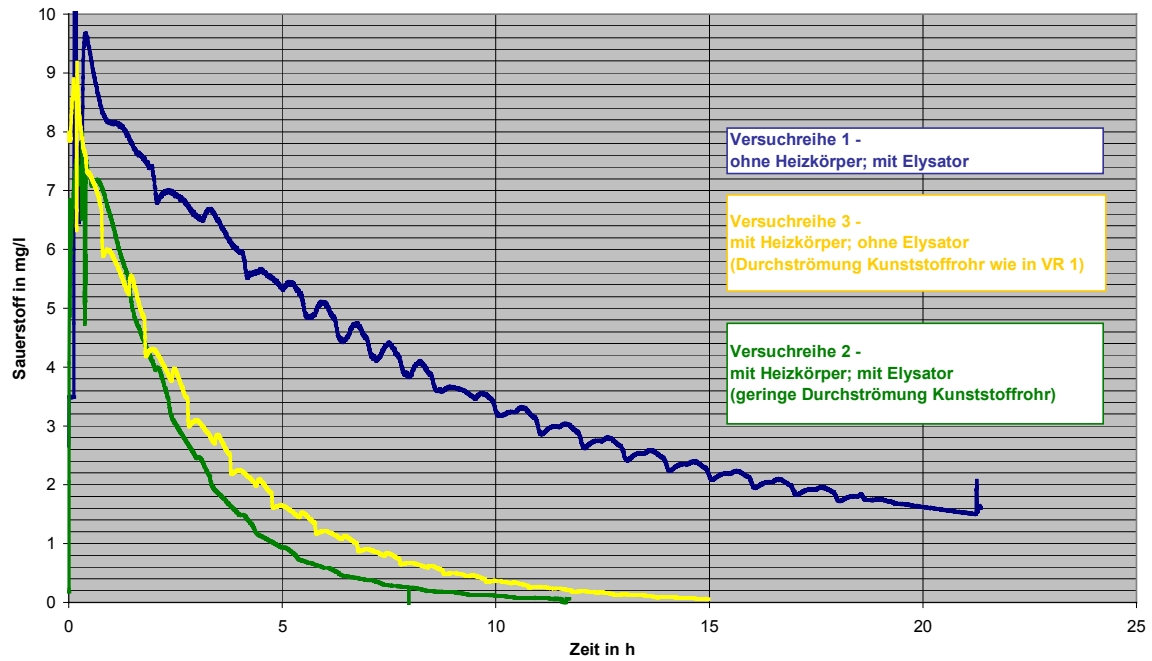


Abbildung 4-24 Zusammenfassende Darstellung des Sauerstoffabbaus in den Versuchsreihen 1 bis 3

5 Praxisbeispiele im Kurz- und Langzeittest

5.1 Konventionelles Heiznetz mit Handentlüftung

Allgemein bekannt ist die Tatsache, dass beim Füllen von Anlagen Luftblasen und lokale Luftansammlungen eingeschlossen und vom Kreislaufwasser absorbiert werden. Das Begleiten der Inbetriebnahme einer Heizungsanlage in einem Mehrfamilienhaus mit einer als Standardinstallation zu bezeichnenden Heizanlage mit Radiatoren sollte beispielhaft die Größenordnung der Gaseinschlüsse anhand der Mitschreibung des Sauerstoffgehalts dokumentieren.

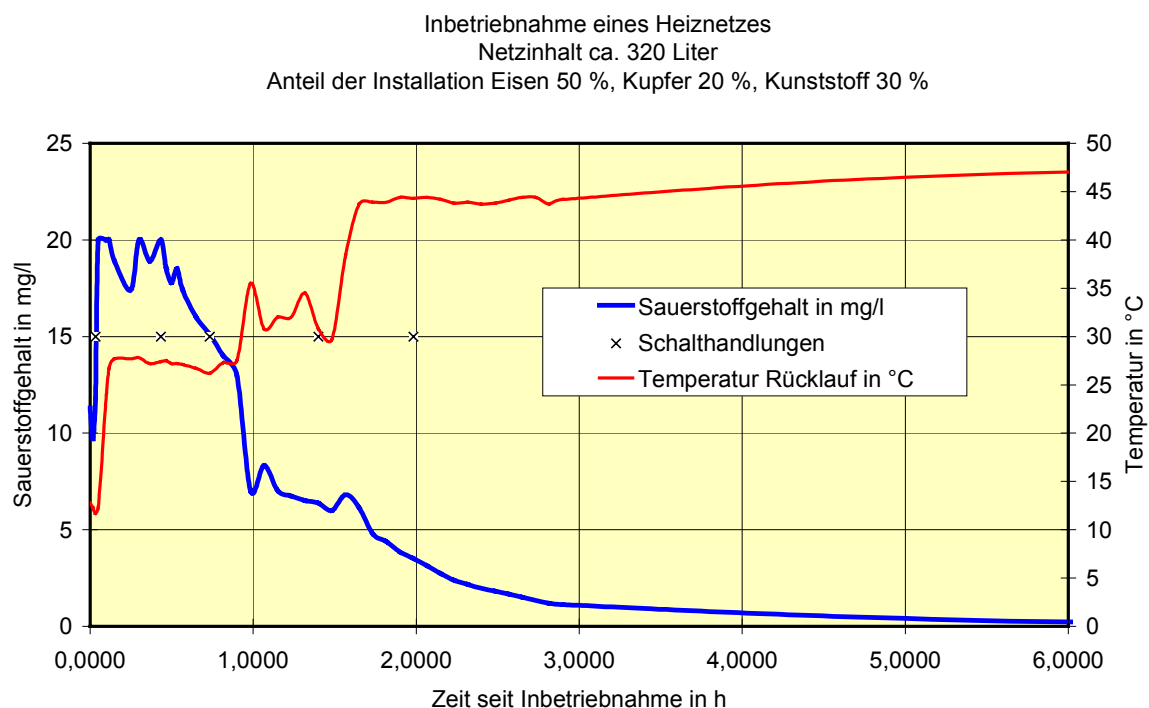


Abbildung 5-1 Sauerstoffgehalt bei Inbetriebnahme einer Neuanlage

Mit dem Trinkwasser selbst werden die ca. 11 mg_{O₂}/l eingetragen. Die Sauerstoffgehalte von bis zu 20 mg_{O₂}/l – also fast das Doppelte – belegen das hohe Maß an Gaseinschlüssen während eines normalen Füllvorgangs. Während der Sauerstoff nach ca. 6 Stunden nahezu vollständig über Korrosion abgebaut wurde, verbleibt der Stickstoff – vermutlich in der Größenordnung von 30 mg_{N₂}/l im Wasser.

Zur Validierung wurde die Versuchsanlage der TU Dresden mit Trinkwasser gefüllt und anschließend – jedoch ohne Aufheizung – umgewälzt. Es zeigte sich ein ähnlicher Effekt. Auch hier lag der Sauerstoffwert mit 15 mg/l deutlich über dem Trinkwasserwert.

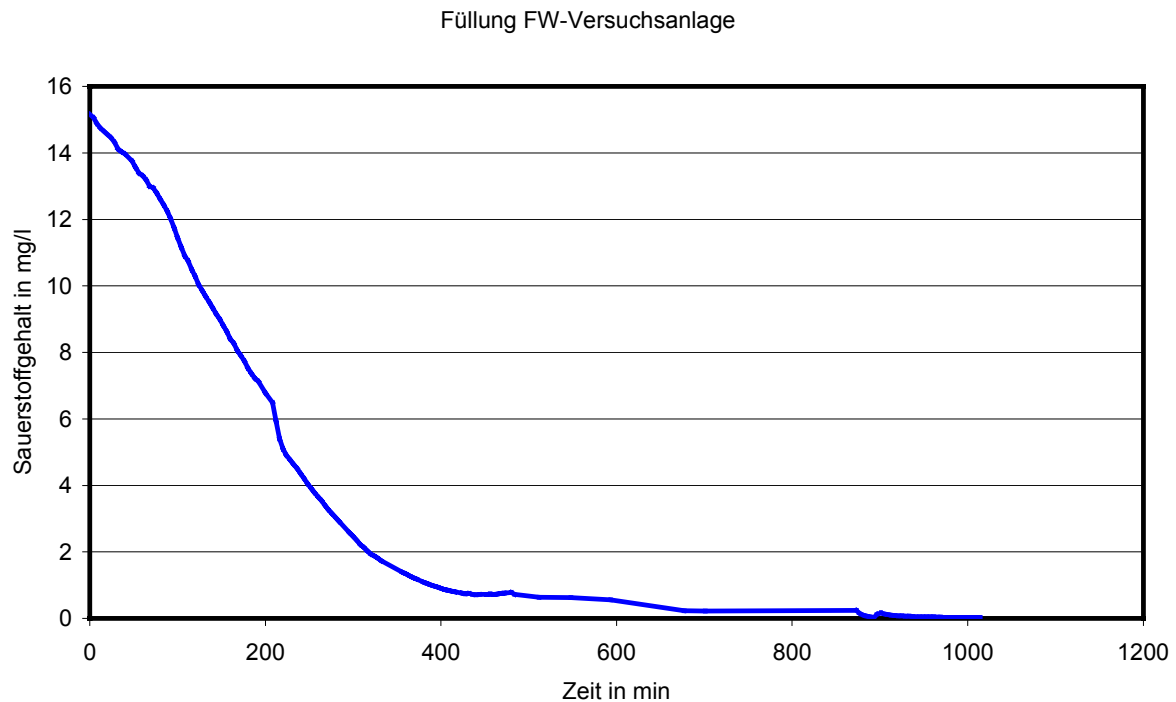


Abbildung 5-2 Füllung der Versuchsanlage mit Trinkwasser

Nach vollständigem Entleeren der Anlage erfolgte das Neubefüllen auch mit Trinkwasser, jedoch wurde eine Entgasung des Füllwassers über einen Vakuumentgaser vorgenommen.

Mitgeschrieben wurde sowohl der Sauerstoffgehalt des Trinkwassers am Eintritt als auch der Sauerstoffgehalt am Austritt des Entgasers. Der Sauerstoffgehalt des Trinkwassers lag erwartungsgemäß bei ca. 11 mg/l. Durch den Vakuumentgaser konnten etwa 2/3 des Sauerstoffgehaltes vor Eintritt in das System über gezielte Entgasung eliminiert werden. (Abbildung 5-3)

Interessant ist der Vergleich von Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3. Während Sauerstoffgehalte unter 0,1 mg/l bei Füllung mit unentgastem Trinkwasser nach mehr als 15 Stunden allein über Korrosion erreicht werden, benötigt die Anlage beim Befüllen mittels Vakuumentgaser nur ca. 7 Stunden.

Gute Vakuumentgaser für kleine und mittlere Anlagen sollten deshalb über ein spezielles Füllprogramm verfügen. Neben dem Effekt des drastisch reduzierten Sauerstoffeintrags kann der Entlüftungsaufwand erheblich reduziert werden und gegebenenfalls ganz entfallen.

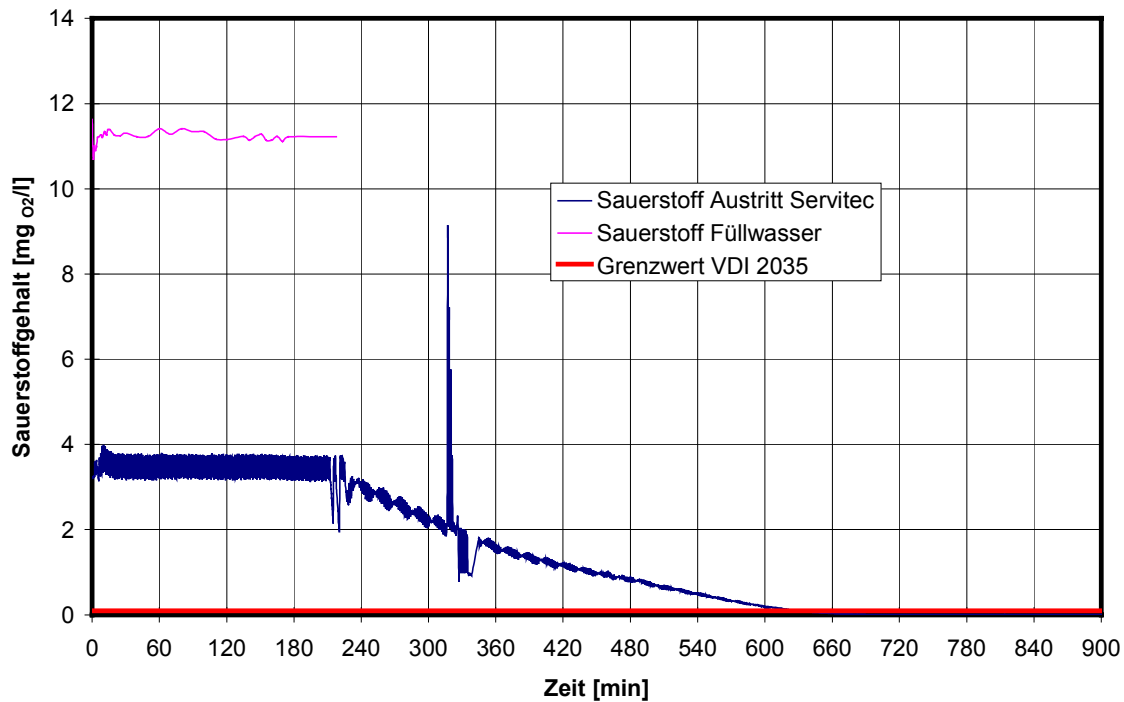


Abbildung 5-3 Befüllen über einen Vakuumentgaser

5.2 Heiznetze mit automatischen Entlüftern

Ein im Jahre 1999 neu errichtetes Labor- und Forschungsgebäude wird mit Betriebsführungsproblemen auf der Heiznetzseite konfrontiert. Die Anlage verfügt nur über automatische Entlüfter und teilweise Handentlüftungseinrichtungen mit Entlüftungsleitungen aus Luftsammlertöpfen. Die Erstbefüllung erfolgte mit Primärwasser aus dem salzarm und ohne weitere Zusätze betriebenen Netz der Stadtwerke. Es wird nicht ausgeschlossen, dass zu hohe Gasgehalte des Heiznetzwassers eine Ursache der Beeinträchtigung der Betriebsführung sind.

Die Messungen erfolgten am 11.01.2001. Grundsätzlich wurde die Probenahme an KFE-Hähne im Netzbereich angeschlossen. Tabelle 1 zeigt die Messwerte. Die im Labor der DREWAG bestimmten wasserchemischen Parameter sind der Anlage zu entnehmen.

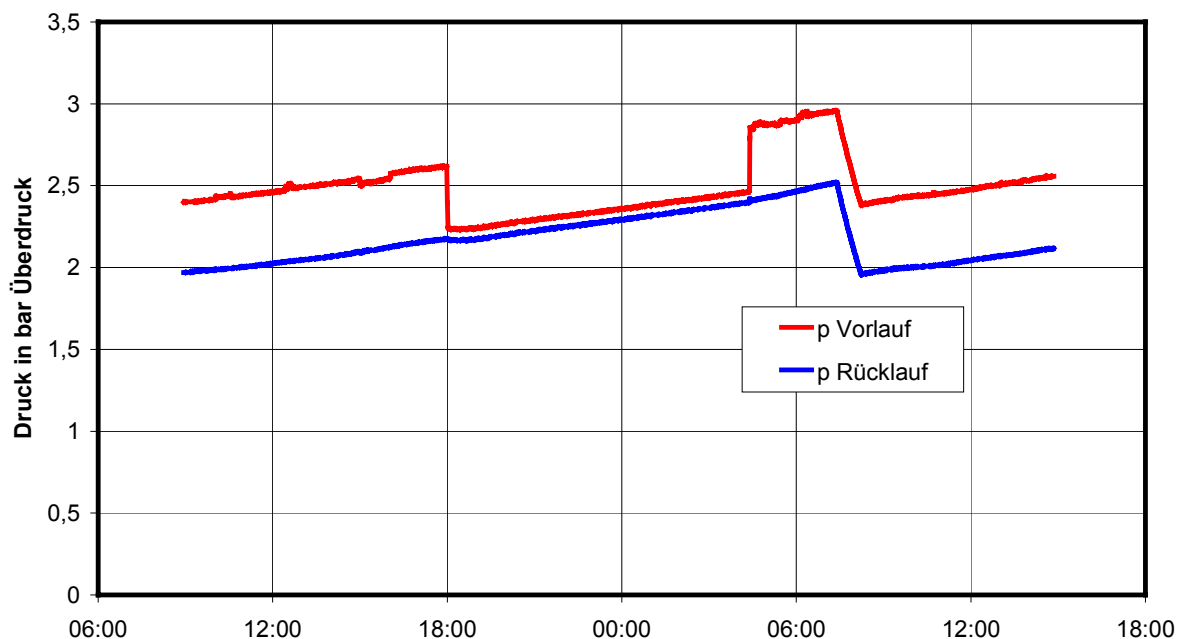
Die in den 3 untersuchten Netzen gefundenen Gehalte an Methan deuten darauf hin, dass in diesen Netzen aktive biologische Prozesse ablaufen. Im Falle des Vorliegens von Methan CH₄ ist häufig das Vorhandensein von organischen Materialien wie Fetten, Ölen etc. sowie eine bakterielle Stützung der Reaktionskette durch sogenannte sulfatreduzierende Bakterien die Ursache. Der bestimmte TOC-Gehalt von 6,7 bzw. 6,9 mg/l (max. zulässiger Wert im Trinkwasser 1 mg/l) unterstützt diese Vermutung.

Tabelle 5-1 Übersicht Messwerte

Meßwert	Rücklauf Lehre Nord (Bauteil D)	Hauptrücklauf	Überströmleitung Druckhaltung (rechtes MAG)
	Heizwasser 1	Heizwasser 2	Heizwasser 3
Sauerstoff in mg/l	0,012 ± 0,002	0,010 ± 0,002	0,008 ± 0,002
Stickstoff in mg/l	35,7 ± 10 %	31,5 ± 10 %	35,1 ± 10 %
Methan in mg/l	1,4 ± 10 %	1,4 ± 10 %	1,5 ± 10 %
PH-Wert	9,6	9,6	9,5
Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$	107	104	104

Da die Auswertung dieser Aspekte noch eine Reihe von weiteren Informationen erfordert, die nur dem Auftraggeber selbst vorliegen, soll hier auf eine detaillierte Betrachtung verzichtet werden. Alle Probenahmestellen wiesen kritische Gehalte an Stickstoff auf, die mit 31 bis 36 mg/l beim Doppelten des Gehalts von Trinkwasser liegen. Für einen sicheren Betrieb eines Heiznetzes werden 10, maximal jedoch 15 mg/l empfohlen.

Kontrolle Druck Heizungsverteilung Radiatoren

**Abbildung 5-4** Druckmessung in einem Labor- und Forschungsgebäude im Februar 2001

Um auszuschließen, dass an den Hochpunkten des Netzes Gaseintrag durch zu geringe Überdrücke bzw. sogar Unterdrücke möglich wird, erfolgte über einen gewissen Zeitraum eine Druckmessung an einem Hochpunkt. Die Auswertung der Messungen zeigt neben der

über den reduzierten Vorlaufdruck deutlich abzulesenden Nachtabsenkung ein erstaunliches Phänomen (Abbildung 5-4). Während andere Netze mit Netzverlusten zu kämpfen haben, tritt hier der Eintritt von Fremdwasser auf. Der Druck steigt kontinuierlich bis zum Grenzwert des Sicherheitsventils und muss dann von den Betreibern per Handentleerung abgebaut werden (ca. 8.00 Uhr in der Grafik). Diese Fremdeinspeisung erklärt vor allem die Methan-gehalte.

5.3 Heiznetze mit atmosphärischen Entlüftern/Entgasern

5.3.1 *Auffangbehälter als offenes Ausdehnungsgefäß*

5.3.1.1 *Beispiel 1*

Seit geraumer Zeit gab es Betriebsführungsprobleme in einem von der Nahwärme Düsseldorf betriebenen Netz mit ca. 450 kW thermischer Leistung. Nach Aussagen des Versorgers ist das Verteilnetz in PE-Rohr verlegt. Das System des Kunden ist heizungsseitig unter Verwendung eines Kupfer-Pressfitting-Systems direkt angeschlossen. Die Ursache der aufgetretenen Betriebsführungsprobleme wurde in freien Gasen vermutet, obwohl zur Entgasung ein Olymp-Entgaser ohne Nachspeisefunktion¹ des Typs HC-E/S II integriert ist.

Mit den Messungen sollte einmal der Gehalt an gelösten und freien Gasen (N₂, O₂, ggf. CH₄ und H₂) im Netzinhaltswasser sowie der Sauerstoffgehalt im Inhaltswasser des Entgasers bestimmt werden.

Die Messung erfolgte am 20. Juni 2001. Tabelle 5-2 zeigt die Messwerte. Die **Sauerstoff-Messwerte** sowohl im Behälterinhaltswasser als auch im Netzinhaltswasser sind bez. der Korrosionsgefahr als **bedenklich** einzuschätzen. In beiden Fällen – insbesondere jedoch im **Behälter der eigentlichen Entgasung** – wird der zur Vermeidung von Korrosion in der VDI 2035 Bl. 2 empfohlene Grenzwert von 0,1 mg Sauerstoff je Liter Wasser überschritten. Bei den im Netzurücklauf gemessenen Werten kann es sich ohne weiteres um über die Kunststoffrohre diffundierte Sauerstoffmengen handeln. Es ist zu konstatieren, dass der integrierte Olymp-Entgaser bezüglich Sauerstoff als „Begaser“ wirkt und im unmittelbaren Kesselbereich die Gefahr von Korrosionsschäden deutlich erhöht (Überschreitung des empfohlenen Grenzwertes um >700 %!). Die Ursache dürfte im Funktionsprinzip des Entgasers selbst zu

¹ Nachspeisung wird über separate Nachspeiseeinheit realisiert

suchen sein. Es entspricht – zumindest während des Ausschubs – einem gegen Atmosphäre offenen Behälter.

Tabelle 5-2 Übersicht Messwerte Düsseldorf

Probe Nr.	Messgerät	Orbisphere Moca II	Probenahme	Probenahme
	Gasgehalt	Sauerstoff O ₂	Stickstoff N ₂	Methan CH ₄
	Einheit	mg/l	mg/l	mg/l
	Beschreibung			
3	Behälterinhalt	0,880 ± 0,005	-	-
4	Hauptrücklauf Netz	0,112 ... 0,128 ± 0,005	26,9 ± 10 %	5,7 ± 10 %

Bezüglich Stickstoff sollten bei Atmosphärendruck arbeitende Entgaser – je nach Temperatur im Behälter – in der Lage sein, einen Wert von $\leq 18 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$ einzustellen. Der Messwert signalisiert eine mangelhafte Entgasungsfunktion

Der mittels der beschriebenen Probenahme bestimmte Stickstoffgehalt des Wassers liegt mit 26,9 mg/l deutlich über der Stickstoffbeladung von Trinkwasser (18 mg/l).

Zur Interpretation soll Abbildung 5-5 herangezogen werden. Dort ist der Messwert für das Netzwasser aus Tabelle 5-2 in das sogenannte HENRY-Diagramm für Stickstoff eingetragen. Die grünen Linien zeigen für die jeweils angegebene Temperatur die maximal im Wasser zu lösende Menge an Stickstoff in Abhängigkeit vom Druck. Das Diagramm ist so zu lesen:

- Alle Wertepaare der Netzparameter Druck und Temperatur auf den grünen Isothermen, die **unterhalb** des eingetragenen Messwertes liegen sind bezüglich Bildung freier Gasblasen **kritisch**,
- Alle Wertepaare der Netzparameter Druck und Temperatur auf den grünen Isothermen, die **oberhalb** des eingetragenen Messwertes liegen sind bezüglich Bildung freier Gasblasen **unkritisch**.

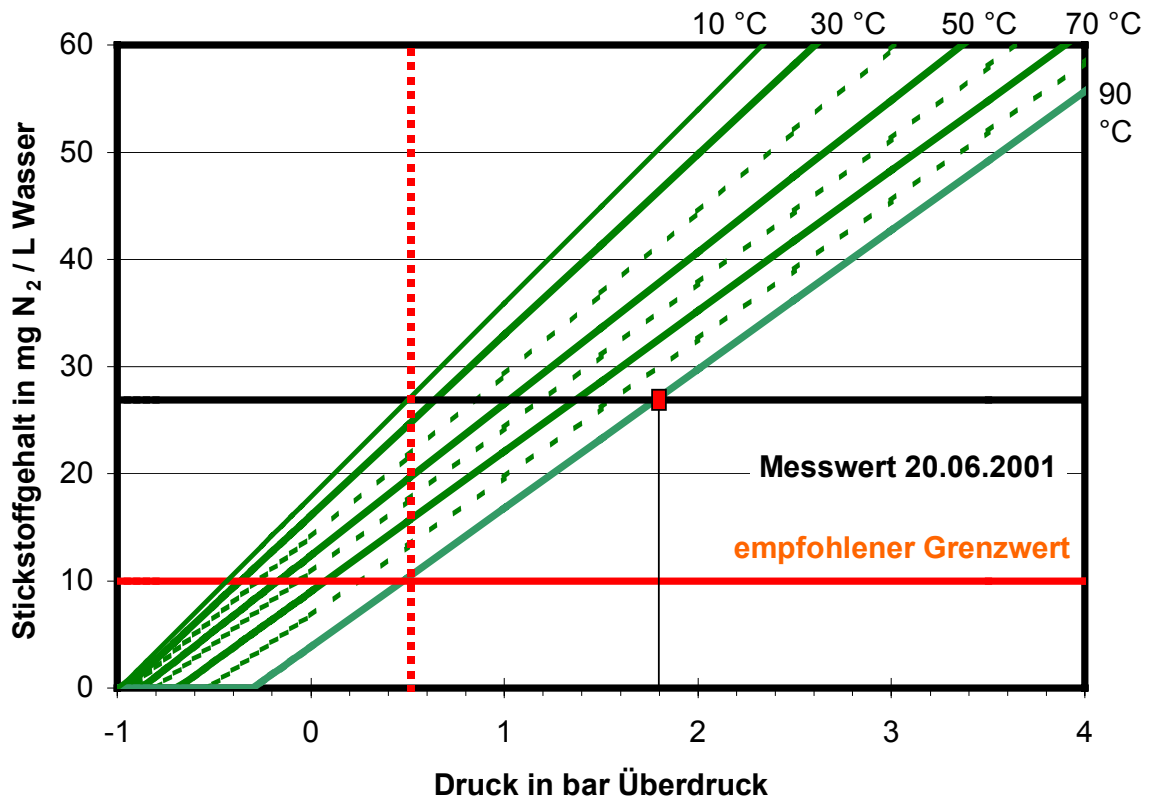


Abbildung 5-5 HENRY-Diagramm für N_2 mit Messwert und empfohlenem Grenzwert

Für den sicheren Betrieb von Netzen wird ein Grenzwert von 10 mg/l Stickstoff (rote Linie) empfohlen. Da nach den anerkannten Regeln der Technik in Heizsystemen der Druck an keiner Stelle des Systems $0,5 \text{ bar}_\text{Ü}$ überschreiten soll, ist damit sichergestellt, dass auch bei 90 °C an keiner Stelle des Netzes freie Gasblasen entstehen können.

Für den eingetragenen Messwert von $26,9 \text{ mg/l}$ folgt daraus:

Liegt der niedrigste Druck im System wirklich bei $0,5 \text{ bar}_\text{Ü}$, so ist ab Temperaturen von 10 °C mit der Bildung freier Stickstoffblasen zu rechnen.

Soll die Bildung freier Stickstoffblasen auch bei 90 °C sicher vermieden werden, so darf der Druck an keiner Stelle des Systems $1,8 \text{ bar}_\text{Ü}$ überschreiten.

Für die Verhältnisse am Messtag ($t = 50 \text{ °C}$, $p_{\text{VL}} = 2,8 \text{ bar}$; $p_{\text{RL}} = 1,7 \text{ bar}$; 8 m statische Höhe) kann überschlägig ein Überdruck am Hochpunkt von ca. $1,4 \text{ bar}$ angenommen werden. Freie Gasblasenbildung dürfte nicht vorliegen.

Kritisch ist der gemessenen **Methangehalt von $5,7 \text{ mg/l}$** einzuschätzen. Die genaue Ursache muss über zusätzliche Analysen gefunden werden. Als Ursache kommen z.B. in Frage:

- O₂-Eintrag über den bez. O₂ als Begaser wirkenden OLYMP HC-E/SII, Kunststoffrohre etc. als Basis für Korrosion ggf. durch Bakterien biologisch unterstützt,
- Abbau von Fetten und Ölen nach Reparaturen und dergleichen (z.B. auch aus den Pressfitting-Systemen).

Der Methangehalt soll, schon wegen der damit im Zusammenhang zu sehenden Korrosionsvorgänge, möglichst gegen 0 mg/l gehen. Das Vorhandensein von Methan kann unter Umständen auf bereits entstandene Vorschädigungen von Kupferbauteilen durch Kupfersulfid-Bildung hinweisen. Mit atmosphärischen Entgasern kann der Methangehalt nur auf 4 (70 °C) bis 10 mg/l (30 °C) reduziert werden. Der Methangehalt von 5,7 mg/l lag also am Untersuchungstag im Netz in gelöster Form vor. Die Netzsituation bez. der Beladung des Netzinhaltswassers mit freien und gelösten Gasen ist als kritisch einzuschätzen.

5.3.1.2 *Beispiel 2*

In den Heiz- und Kühlkreisläufen eines Bürohochhauses in Düsseldorf arbeiten diverse Druckhaltungsanlagen, die zusätzlich die Funktion des Entgasens des Netzinhaltswassers bei Umgebungsdruck (ca. 1 bar_{abs} = 0 bar_ü) übernehmen sollen.

Beabsichtigt war die Bestimmung des Gehalts an freien und gelösten Gasen (N₂, O₂, CH₄, H₂) im Netzinhaltswasser sowie die Kontrolle des Sauerstoffgehalts im Inhaltswasser der Ausgleichsbehälter beider Anlagen.

Die Messung am OLYMP-Heizwasser-Controller HC-5L im Kühlkreislauf erfolgte am 20. Juni 2001. Tabelle 5-3 zeigt die Messwerte. Das Netz, welches dem Transport von Kaltwasser zur Raumkühlung mittels flexibel angeschlossenen Cu-Kühldecken dient, arbeitete am Untersuchungstag aktiv bei folgenden Parametern:

Vorlauftemperatur $t = 15\text{ °C}$; $p = 3,7\text{ bar}$

Rücklauftemperatur $t = 17\text{ °C}$; $p = 2,7\text{ bar}$

Berücksichtigt man die statische Höhe des untersuchten Teilsystems von ca. 21 m, so herrschte am Hochpunkt der Anlage ein Überdruck von ca. 1 bar_ü.

Der **Sauerstoff-Messwert** im Netzinhaltswasser liegt unter dem in VDI 2035 empfohlenen Grenzwert von 0,1 mg/l. Die Sauerstoffmesswerte des Behälter-Inhaltswassers liegen deutlich darüber. Da aber über diesen Auffangbehälter auch enthartetes, aber nicht entgastes Rohwasser mit bis zu 10 mg/l O₂-Gehalt nachgespeist wird, ist nicht zweifelsfrei zu klären, ob die ca. 1000% über dem Grenzwert liegenden Messdaten einer Begasung im Behälter oder dem Rohwasser zuzuschreiben sind.

Tabelle 5-3 Übersicht Messwerte Kühlkreislauf

Probe Nr.	Messgerät	Orbisphere Moca II	Probenahme	Probenahme
	Gasgehalt	Sauerstoff O ₂	Stickstoff N ₂	Methan CH ₄
	Einheit	mg/l	mg/l	mg/l
	Beschreibung			
3	Behälterinhalt OLYMP	1,07 ... 1,11 ± 0,01	-	-
4	Hauptrücklauf Netz	0,043 ± 0,005	25,1 ± 10 %	n.n. (<0,1)

n.n. – nicht nachweisbar

Der mittels der beschriebenen Probenahme bestimmte Stickstoffgehalt im Netzwasser liegt mit 25,1 mg/l über der Stickstoffbelastung unentgastem Rohwassers (ca. 18 mg/l).

Zur Interpretation soll Abbildung 5-6 herangezogen werden. In der Abbildung ist der Messwert für das Netzwasser aus Tabelle 5-3 in das sogenannte HENRY-Diagramm für Stickstoff eingetragen. Die grünen Linien zeigen für die jeweils angegebene Temperatur die maximal im Wasser zu lösende Menge an Stickstoff in Abhängigkeit vom Druck. Das Diagramm ist so zu lesen:

- Alle Wertepaare der Netzparameter Druck und Temperatur auf den grünen Isothermen, die **unterhalb** des eingetragenen Messwertes liegen sind bezüglich Bildung freier Gasblasen **kritisch**,
- Alle Wertepaare der Netzparameter Druck und Temperatur auf den grünen Isothermen, die **oberhalb** des eingetragenen Messwertes liegen sind bezüglich Bildung freier Gasblasen **unkritisch**.

Für den sicheren Betrieb von Kaltwasser-Netzen wird ein Grenzwert von 24 mg/l Stickstoff (blaue Linie) empfohlen. Da nach den anerkannten Regeln der Technik in Heiz- und Kühlsystemen der Druck an keiner Stelle des Systems 0,5 bar_ü unterschreiten soll, ist damit sichergestellt, dass auch in Stillstandszeiten von Kühlsystemen (oft mit einer Aufwärmung bis auf 30 °C verbunden) an keiner Stelle des Netzes freie Gasblasen entstehen können.

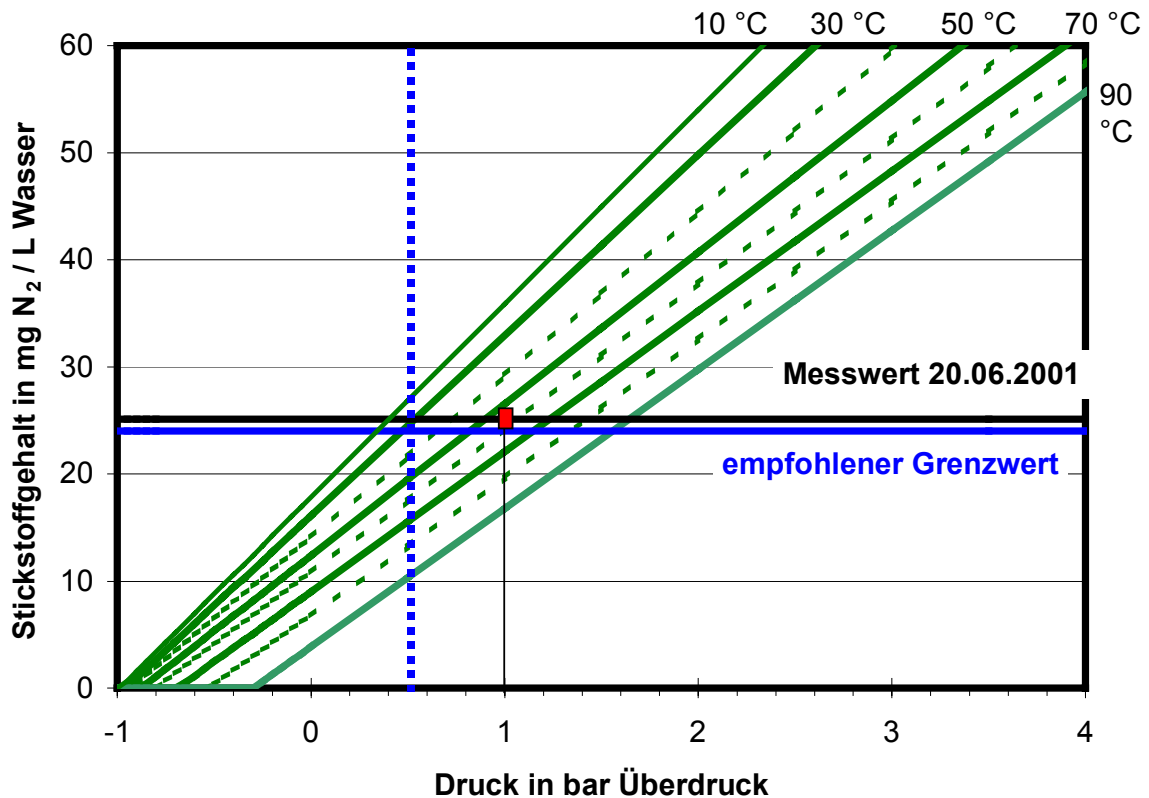


Abbildung 5-6 HENRY-Diagramm für N₂ mit Messwert Kaltwassernetz

Der gemessene Stickstoffgehalt von 25,1 mg/l kann – nicht zuletzt unter Berücksichtigung der Fehlergrenze des Messverfahrens – als ausreichend niedrig für Kühlsysteme gelten, liegt jedoch über dem für atmosphärische Entgasungssysteme (die bei Umgebungsdruck und ca. 10 bis 20 °C arbeiten) zu erwartenden Wert von ca. 18 mg/l.

5.3.2 Auffangbehälter als offenes Ausdehnungsgefäß mit Membran

5.3.2.1 Beispiel 1

Seit geraumer Zeit gibt es Betriebsführungsprobleme in der von der Erzeugeranlage der Harpen Energie Contracting GmbH versorgten Kundenanlage der Zeche Zollverein Essen. Das System des Kunden ist heizungsseitig direkt angeschlossen. Nach Aussagen von Harpen Energie sind in den problematischen oberen Geschossbereichen Fußbodenheizungen – ebenfalls ohne weitere Systemtrennung – installiert.

Die Ursache der Betriebsführungsprobleme wird in freien Gasen vermutet. Um auszuschließen, dass durch die installierte OTTO ex-air E-plus (2x3500l, Baujahr 1993) die Gase eingeschleust werden, sollten Kontrollmessungen zum Gasgehalt im Behälterinhalt der ex-air und im Kreislaufwasser selbst vorgenommen werden.

Nach den von der Harpen Energie Contracting GmbH übergebenen Unterlagen wird „hygel[®] H 100 MP als Korrosionsinhibitor dosiert, der nach Aussagen des Lieferanten (hydrogel-Chemie, Werl, 07.07.2000) korrekt dosiert wird. Die analysierten Wirkstoffgehalte bewegen sich aber an der oberen Grenze der Dosierung. Der pH-Wert im System von 8,8 ist relativ niedrig, die Leitfähigkeit von 1214 $\mu\text{S}/\text{cm}$ als relativ hoch einzuschätzen.

Der Netzinhalt ist nicht genau bekannt. Die Nachspeisemenge von ca. 45 m^3/a kann deshalb nicht genau interpretiert werden.

Die Messung erfolgte am 20. Juni 2001.

Tabelle 5-4 Übersicht Messwerte

Probe Nr.	Messgerät	Orbisphere Moca II	Probenahme	Probenahme
	Gasgehalt	Sauerstoff O ₂	Stickstoff N ₂	Methan CH ₄
	Einheit	mg/l	mg/l	mg/l
	Beschreibung			
3	Behälterinhalt ex-air	0,006 ± 0,005	17,6 ± 10 %	n.n. (<0,1)
4	Hauptrücklauf Netz	0,007 ± 0,005	18,0 ± 10 %	16,2 ± 10 %

Die **Sauerstoff-Messwerte** liegen sowohl im Behälterinhaltswasser als auch im Netzinhaltswasser unter 0,02 mg/l und sind damit als sehr gut einzuschätzen. Die Messwerte können aber nicht so interpretiert werden, dass an keiner Stelle des Systems Sauerstoff eintritt. Z.B. über die Kunststoffrohre diffundierende Sauerstoffmengen würden durch Korrosionsvorgänge im System abgebaut, ohne je zentral erfasst werden zu können.

Die mittels der beschriebenen Probenahme bestimmten Stickstoffwerte liegen mit 17,5 bzw. 18 mg/l im Bereich der Stickstoffbeladung von Trinkwasser. Zur Interpretation ist in Abbildung 5-7 der Messwert für das Netzwasser aus Tabelle 5-4 in das sogenannte HENRY-Diagramm für Stickstoff eingetragen. Die grünen Linien zeigen für die jeweils angegebene Temperatur die maximal im Wasser zu lösende Menge an Stickstoff in Abhängigkeit vom Druck.

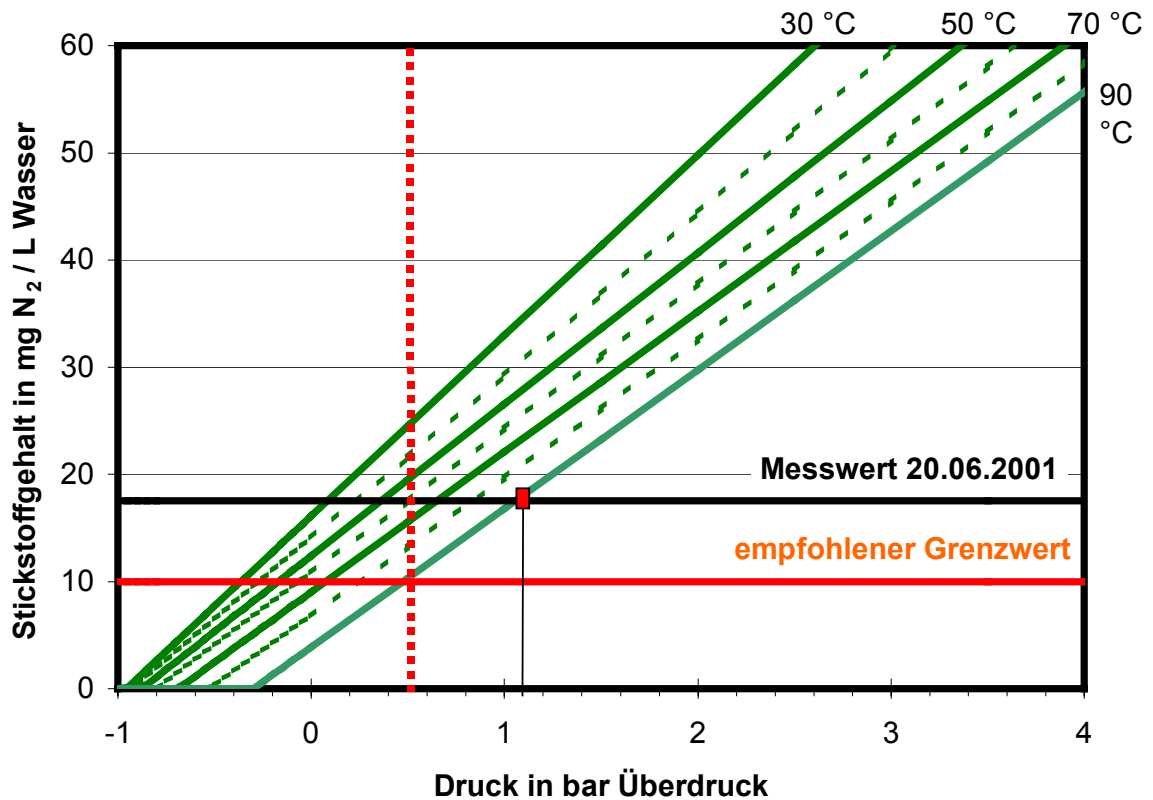


Abbildung 5-7 HENRY-Diagramm für N_2 mit Messwert und empfohlenem Grenzwert

Für den sicheren Betrieb von Netzen wird ein Grenzwert von 10 mg/l Stickstoff (rote Linie) empfohlen. Da nach den anerkannten Regeln der Technik in Heizsystemen der Druck an keiner Stelle des Systems 0,5 bar_ü unterschreiten soll, ist damit sichergestellt, dass auch bei 90 °C an keiner Stelle des Netzes freie Gasblasen entstehen können.

Für den eingetragenen Messwert von 18 mg/l ergibt sich:

- Liegt der niedrigste Druck im System wirklich bei 0,5 bar_ü, so ist ab Temperaturen von 60 °C mit der Bildung freier Stickstoffblasen zu rechnen.
- Soll die Bildung freier Stickstoffblasen auch bei 90 °C sicher vermieden werden, so darf der Druck an keiner Stelle des Systems 1,1 bar_ü unterschreiten.

Viel kritischer ist der gemessenen Methangehalt von 16,2 mg/l einzuschätzen. Die genaue Ursache muss über zusätzliche Analysen gefunden werden. Als Ursache kommen z.B. in Frage:

- O_2 -Eintrag über Kunststoffrohre etc. als Basis für Korrosion ggf. durch Bakterien biologisch unterstützt,
- Abbau von Fetten und Ölen nach Reparaturen und dergleichen.

Die erste Ursache sollte ohnehin seitens des Kunden durch Abtrennung der Kunststoffrohr-Kreisläufe mittels Edelstahl-Wärmeübertrager(n) vom übrigen Kreislauf beseitigt werden.

Der Methangehalt soll schon wegen der damit im Zusammenhang zu sehenden Korrosionsvorgänge möglichst gegen 0 mg/l gehen. Im vorliegenden Fall ist bez. der Bildung freier Gasblasen durch Methan folgendes zu sagen:

- Liegt der niedrigste Druck im System wirklich bei 0,5 bar_ü, so ist ab Temperaturen von 25 °C mit der Bildung freier CH₄-Blasen zu rechnen.
- Soll die Bildung freier CH₄-Blasen auch bei 90 °C sicher vermieden werden, so darf der Druck an keiner Stelle des Systems 2,3 bar_ü unterschreiten.

Nach Literaturangaben kann der Methanabbau im System selbst mehrere Jahre in Anspruch nehmen. Deshalb wird für den Hauptkreislauf zumindest eine temporäre Entgasung mittels einer Vakuumentgasung empfohlen.

5.3.2.2 Beispiel 2

Im Heizkreislauf des Objektes Kölner Straße 234 in Krefeld ist eine Druckhaltungs- und Entgasungsanlage variotec 2-1/60 der Fa. OTTO HEAT integriert. Mit der Kontrollmessung sollte die Wirksamkeit der atmosphärischen Entgasung im Heiznetz überprüft werden. Tabelle 5-5 zeigt die Messwerte.

Tabelle 5-5 Übersicht Messwerte Krefeld

Probe Nr.	Messgerät	Orbisphere Moca II	Probenahme (siehe 2.)	Probenahme (siehe 2.)
	Gasgehalt	Sauerstoff O ₂	Stickstoff N ₂	Methan CH ₄
	Einheit	mg/l	mg/l	mg/l
	Beschreibung			
8	Rücklauf Heiznetz	0,018 ± 0,005	14,4 ± 10 %	1,2 ± 10 %
-	Behälter variotec	0,045 ... 0,065 ± 0,005	-	-

Bei der Bewertung der Messwerte ist zu berücksichtigen, dass die Anlage zum Zeitpunkt der Untersuchungen quasi als Dauerentgaser lief, da das einströmseitige Magnetventil nicht vollständig schloss.

Die **Sauerstoff-Messwerte** liegen im Netzinhaltswasser unter 0,02 mg/l und sind damit als sehr gut einzuschätzen. Unter den Bedingungen der Dauerdurchströmung des Behälters der variotec können auch die O₂-Konzentrationen im Behälterinhaltswasser (Füllstand

33 ... 35 %; 45 °C) als sehr gut eingeschätzt werden. Sie sind gleichzeitig Indiz für die Güte der Gasausschubeinheit der variotec sowie die Membranqualität.

Der mittels der beschriebenen Probenahme bestimmte Stickstoffwert von 14,4 mg/l wurde zur Interpretation in Abbildung 5-8 eingetragen.

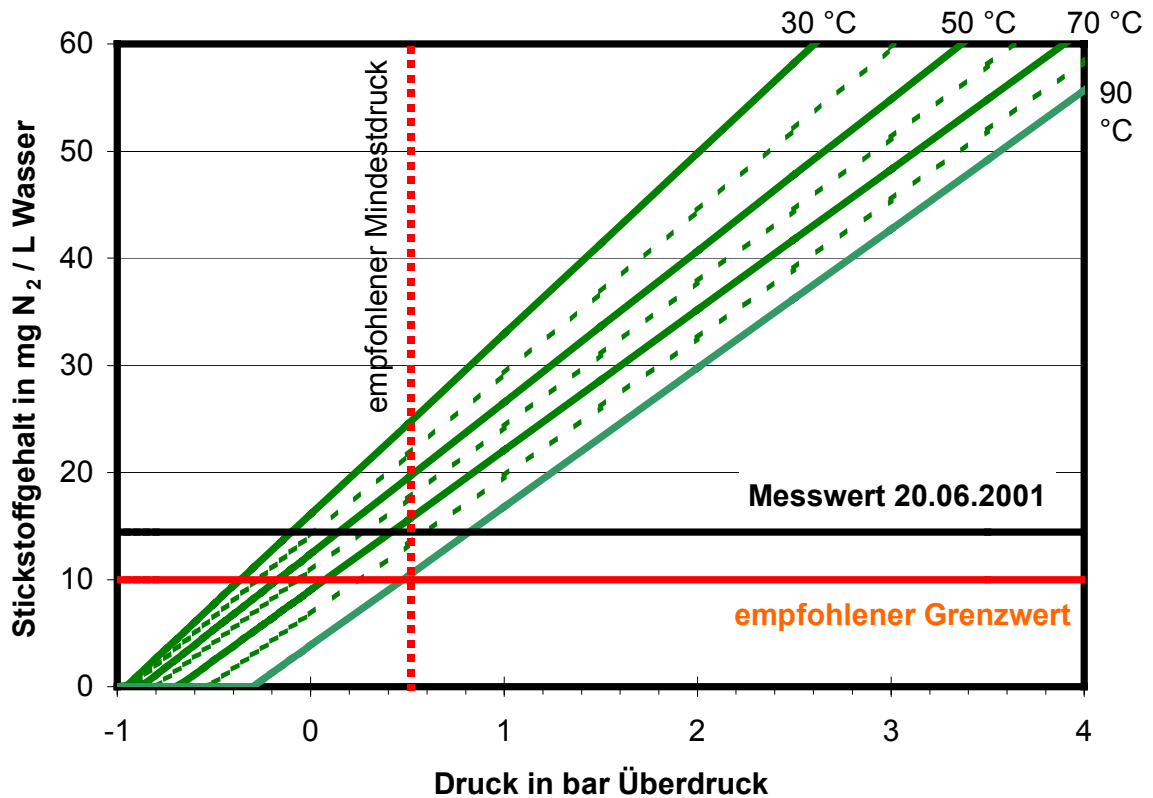


Abbildung 5-8 HENRY-Diagramm für N₂ mit Messwert und empfohlenem Grenzwert

Für den sicheren Betrieb von Netzen wird ein Grenzwert von 10 mg/l Stickstoff (rote Linie) empfohlen. Da nach den anerkannten Regeln der Technik in Heizsystemen der Druck an keiner Stelle des Systems 0,5 bar_ü unterschreiten soll, ist damit sichergestellt, dass auch bei 90 °C an keiner Stelle des Netzes freie Gasblasen entstehen können.

Für den eingetragenen Messwert von **14,4 mg/l**, der den an atmosphärische Entgaser zu stellenden Anforderungen im vollen Umfang genügt, **ergibt sich**:

- Liegt der niedrigste Druck im System wirklich bei 0,5 bar_ü, so ist erst ab Temperaturen von 70 °C mit der Bildung freier Stickstoffblasen zu rechnen.
- Soll die Bildung freier Stickstoffblasen auch bei 90 °C sicher vermieden werden, so darf der Druck an keiner Stelle des Systems 0,9 bar_ü unterschreiten.

Da das System als 70/50 – System betrieben wird, dürfte die Bildung freier Stickstoffblasen nicht auftreten.

Der gemessene **Methangehalt von 1,2 mg/l** ist als niedrig zu bezeichnen, sollte jedoch normalerweise 0 mg/l betragen. Die genaue Ursache müsste über zusätzliche Analysen gefunden werden.

Mit atmosphärischen Entgasern kann der Methangehalt nur auf 4 (70 °C) bis 10 mg/l (30 °C) reduziert werden. Der Methangehalt von 1,2 mg/l liegt also im hier untersuchten Netz und im atmosphärischen Entgaser stets in gelöster Form vor.

Es ist festzustellen, dass sich im Netzinhaltswasser Parameter eingestellt haben, die von ordentlich funktionierenden atmosphärischen Entgasern nach dem geschlossenen Prinzip zu erwarten sind.

5.3.2.3 *Beispiel 3*

Die Abteilung Anlagentechnik der Flughafen Berlin Schönefeld GmbH hat festgestellt, dass teilweise erhebliche Gasgehalte des Heiznetzwassers auftreten, welche die Betriebsführung beeinträchtigen. Um weitere technische Maßnahmen z.B. in Richtung Druckhaltung, Wasserbevorratung und Entgasung gezielt bewerten und auslegen zu können, war in einem Vor-Ort-Termin die Situation zu beraten. Es erwies sich als notwendig, den Gehalt des Inhaltswassers im Nahwärmenetz an den wichtigsten gelösten und freien Gasen messtechnisch zu erfassen und zu bewerten.

Die Anlage befindet sich nach den Angaben des Betreibers seit 1993 im Dauerbetrieb. Bis 1996 wird der Betrieb als störungsfrei eingeschätzt. Seit 1996 treten Betriebssituationen auf, in denen die Druckdiktierpumpen im Heizwerk keine Leistung mehr erbringen.

Als Füll- und Ergänzungswasser kommt enthärtetes Trinkwasser zum Einsatz. Zur Restsauerstoffbindung wird Natriumsulfit dosiert und zur Härtestabilisierung Trinatriumphosphat zugegeben.

Nach der vom Betreiber der Anlage vorgelegten Wasseranalyse der Schilling-Chemie GmbH liegt gemäß der Definition im VdTÜV-Merkblatt Technische Chemie 1466 (Auszug in Anlage 5.1) mit 140 mS/m = 1400 µS/cm salzhaltige Fahrweise vor. Der pH-Wert, die Summe Erdalkalien sowie die Natriumsulfit-Dosierung liegen im zulässigen Bereich. Der Phosphatgehalt überschreitet den zulässigen oberen Grenzwert geringfügig, sollte jedoch bei direkter Trinkwarmwasserbereitung im Abnehmerbereich (empfohlen max. 7 mg/l) überdacht werden.

Vom Anlagenbetreiber selbst wurden mit einem kombinierten pH-Wert/ Leitfähigkeit/ Sauerstoff Messgerät von Dr. Lange hohe, unzulässige Sauerstoffgehalte von 0,6 bis 0,9 mg Sauerstoff je Liter Wasser analysiert. Solch hohe Sauerstoffgehalte sind in Stahlrohrnetzen – wie es in diesem Fall betrieben wird – in praxi bisher von der TU Dresden noch nicht nachgewie

sen worden. Wie in Tabelle 5-7 nachzulesen, wurde am 01.03.2001 mit dem Messsystem MOCA II auch nur die zulässige O₂-Konzentrationen von 0,002 mg/l analysiert.

Um die nachfolgend diskutierten Stickstoffkonzentrationen richtig interpretieren zu können, sei hier bemerkt, dass die Stickstoffkonzentration im Inhaltswasser von Fernwärmenetzen zur Vermeidung von Betriebsstörungen durch Gasdesorption (partielle Gasblasenbildung) den Grenzwert von $x_{N_2} \leq 10 \text{ mg N}_2 / \text{Liter Inhaltswasser}$ nicht überschreiten sollte. Beim vorliegenden Netz können im wesentlichen drei Dinge für einen erhöhten Stickstoffgehalt verantwortlich sein:

- Stickstoffgehalt des Füll- und Ergänzungswassers
- Stickstoffauflastung im Druckhaltebereich
- Baumaßnahmen im Abnehmer- und Netzbereich

Da das Heiznetz bisher ohne Teilstromentgasung für das Füll- und Ergänzungswasser arbeitet, werden mit jedem Liter Wasser durchschnittlich 18 mg Stickstoff eingetragen. Der Abbau setzt die Nutzung des „thermischen Entgasungseffekts“ durch das Aufheizen auf Vorlauftemperatur voraus. Der Abbau kann beim vorliegenden Systemkonzept eigentlich nur an den Hochpunkten der Anlage über entsprechende Lufttöpfe bzw. Luftabscheider erfolgen.

Im Ausgleichsbehälter der zentralen Pumpendruckhaltung erfolgt eine direkte Stickstoffauflastung auf die Wasseroberfläche. Der Vordruck für die Druckdiktierpumpen bewegt sich laut Angaben des Betreibers je nach Höhenstand in den Ausgleichsbehältern zwischen 0,8 und 1,7 bar_ü. Unter Berücksichtigung des statischen Drucks durch die Füllhöhe dürfte von einem Stickstoff-Auflastdruck von 0,5 bis 0,7 bar_ü auszugehen sein.

Tabelle 5-6 zeigt die aus dieser Stickstoffauflastung maximal resultierenden Stickstoffgehalte in Abhängigkeit von der Temperatur. Gewählt wurde der im Kontaktbereich zwischen Stickstoff und Wasser zu erwartende Temperaturbereich zwischen 30 und 50 °C.

Tabelle 5-6 Ausgewählte Werte für maximale Stickstoffgehalte im Wasser in mg Stickstoff je Liter Wasser

Druck in bar _ü	Temperatur in °C		
	30	40	50
0,5	24,5	21,7	19,5
0,7	27,9	24,7	22,3

Generell gilt:

- je höher die Temperatur, desto niedriger der maximal mögliche Gasgehalt,
- je höher der Druck, desto höher der maximal mögliche Gasgehalt.

Der theoretisch allein aus dieser Stickstoffauflastung resultierende N₂-Gehalt kann also zwischen 19,5 und 27,9 mg/l liegen. Dieser Ansatz würde aber voraussetzen, dass das **gesamte** Netzinhaltswasser in den letzten 7 Jahren genügend lange im Auffangbehälter verweilen konnte. Das ist aber eher unwahrscheinlich. Ein grober Überschlag wäre über die verbrauchte Stickstoffmenge für die Auflastung möglich.

Viel mehr ist aus unseren Praxiserfahrungen und -messungen heraus die Ursache in Instandhaltungs- und Reparaturmaßnahmen zu sehen. Der Einschluss von Luftansammlungen durch zu schnelles Füllen der Anlagen und die unkontrollierte Nachspeisung von Trinkwasser (immerhin im Jahresdurchschnitt 18 mg_{N2}/l Nachspeisewasser) sind die häufigsten Quellen. Man sollte sich immer verdeutlichen, dass 1 Liter Luft ca. 790 mg Stickstoff enthält, also 79 Liter stickstofffreies Wasser auf den Grenzwert anheben könnte!

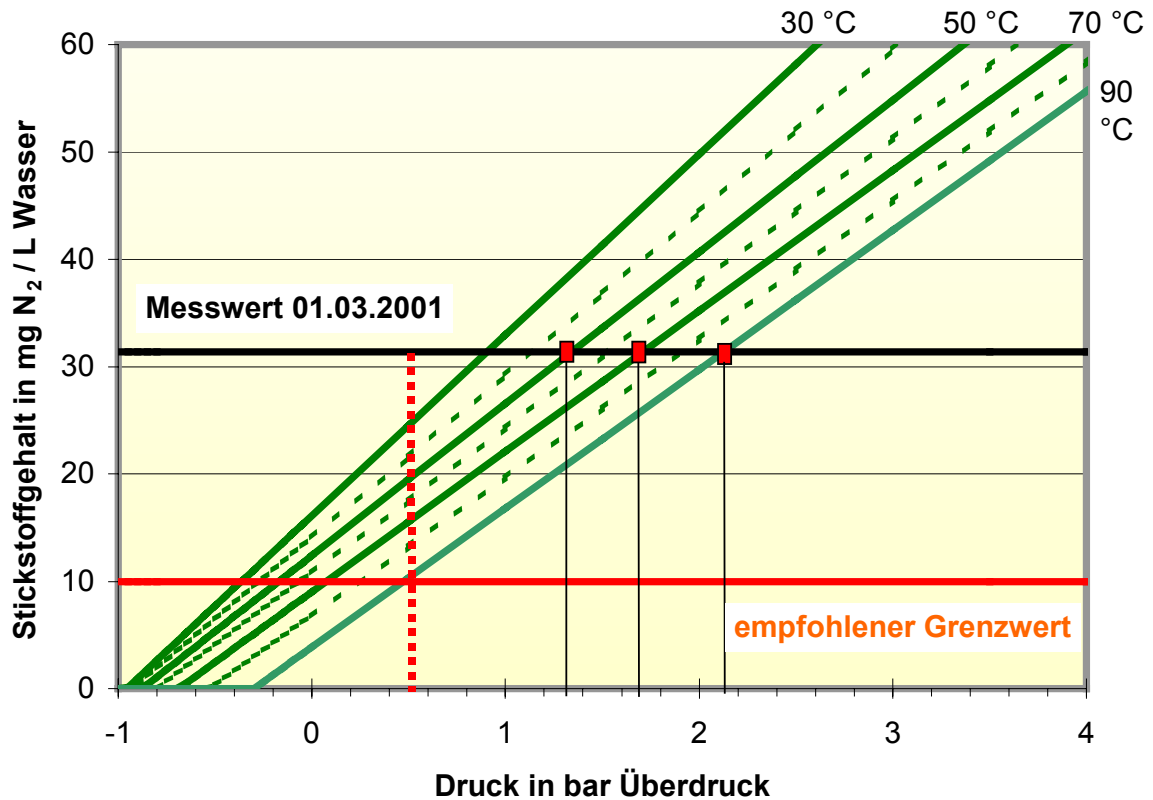


Abbildung 5-9 Messwerte im Heiznetz Flughafen Schönefeld

Die Messungen erfolgten am 01.03.2001. Die Probenahme wurde an der zentralen Probenahmestelle des Betreibers (Rücklauf Nahwärmenetz) angeschlossen. Tabelle 5-7 zeigt die Messwerte zum Gasgehalt sowie pH-Wert und Leitfähigkeit.

Tabelle 5-7 Übersicht Messwerte

Messwert in mg/l	Rücklauf zentrale Probenahme
Sauerstoff in mg/l	0,002 ± 0,001
Stickstoff in mg/l	31,4 ± 10 %
Methan in mg/l	<0,1 ± 10 %
pH-Wert	9,2
Leitfähigkeit in µS/cm	1869

Die Messung ergab einen kritischen Gehalt an Stickstoff von 31,4 mg/l. Er liegt damit sowohl über den aus der Beladung des Füll- und Ergänzungswassers, als auch aus der Stickstoffauflastung resultierenden Gasgehalten. Für einen sicheren Betrieb eines Heiznetzes werden

– wie schon erwähnt – 10 mg/l empfohlen. Beim vorliegenden Netz mit Rücklaufdruckhaltung und ohne nennenswerte statische Höhendifferenzen zwischen Erzeugerwerk und höchstem Abnehmerpunkt bildet die Saugseite der Pumpe den kritischen Punkt bezüglich Gasdesorption.

In Abbildung 5-9 ist der Messwert aus Tabelle 5-7 in das sogenannte HENRY-Diagramm für Stickstoff eingetragen.

Das heißt, für die eingetragenen Beispiele bezogen auf den Messwert von 31,4 mg N₂/l darf:

- bei 50 °C ein Druck von 1,3 bar_ü,
- bei 70 °C ein Druck von 1,7 bar_ü und
- bei 90 °C ein Druck von 2,1 bar_ü

nicht unterschritten werden.

Damit wird klar, dass bei den Verhältnissen auf der Saugseite der Druckdiktierpumpen (Rücklauftemperaturen bis 90 °C; Saugdrücke von 0,8 bis 1,7 bar_ü) die Bildung freier Gasblasen in einer Vielzahl von Betriebspunkten vorprogrammiert ist. Verschärfend kommt hinzu, dass zusätzlich vom am Saugstutzen der Pumpe zu messenden Druck der NPSH-Wert der Pumpe (0,2 bis 0,4 bar) abzuziehen ist. Im Extremfall können also lokal im Saugstutzen der Pumpe bei minimalem Wasserstand in den Ausgleichsbehältern Drücke von 0,4 bis 0,6 bar_ü herrschen.

Zur Verdeutlichung wurde in Abbildung 5-9 die 0,5 bar_ü – Linie eingezeichnet. Ein Gasblasenbildung ist also nur bei Einhaltung des empfohlen Grenzwertes, besser noch bei 7 bis 8 mg N₂ je Liter Inhaltswasser sicher zu vermeiden.

Die am Rande der Nachweisgrenze gefundene geringe Methankonzentration sowie der TOC-Wert von 4,1 mg/l können auf biologische Reaktion im Netz hinweisen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass diese Werte lediglich aus dem niedertemperierten stationären Probekühler resultieren. Eine erneute Bestimmung des TOC-Gehaltes mit einem mobilen Probekühler bei direkter Entnahme aus dem Netz könnte Aufschluss geben.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bezüglich der Gasdesorptions-Problematik die Integration einer Teilstromentgasung, die auch das Ergänzungswasser einbezieht dringend zu empfehlen ist. Der herausgearbeitete Sollwert von 8 bis 10 mg/l kann nur mit Techniken der thermischen Entgasung bzw. Vakuumentgasung erreicht werden. Da Dampf nicht zur Verfügung steht, sind nur Vakuumentgaser möglich. Die Vakuumentgaser haben sich in den letzten Jahren ohnehin wegen der geringen Investitions- und Betriebskosten bei gleichzeitiger Gewährleistung der vollwertigen Funktion bez. der Stickstoffentgasung für Fernwärmenetze immer mehr durchgesetzt. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass der Hersteller auch

die Einhaltung der hier herausgearbeiteten Stickstoffgrenzwerte bei gleichzeitiger Sauerstoffdichtheit des Entgasers gewährleistet. Nach Inbetriebnahme wird empfohlen, den Verbrauch an Stickstoff für den Vordruck der Ausgleichsgefäße der Druckhaltung kritisch zu überwachen.

Ob zusätzlich die Umstellung auf salzarme Fahrweise sinnvoll ist, sollte im Nachgang geprüft werden. In Deutschland werden sowohl salzarme als auch salzhaltige Fahrweisen realisiert. Problematisch einzustufen ist eigentlich nur der Chlorid-Gehalt mit 123 mg/l bezüglich der Spannungsrisskorrosion an Edelstahlbauteilen (insbesondere an gelöteten Plattenwärmeübertragern).

5.4 Heiznetz mit Kompressordruckhaltung

Die Gefahr des Eintrags von Sauerstoff über Kompressordruckhaltungen wurde anhand von Beispielen ausführlich in /2.5/ und /5.1/ diskutiert. Aufgrund eines aktuellen Schadensfalles an einem Plattenwärmeübertrager wurde deutlich, dass die Gefahr des mit der Kompressordruckhaltung verbundenen Sauerstoffeintrags nach wie vor unterschätzt wird.



Abbildung 5-10 Einbausituation PWÜ

Zur kompletten Schadensanalyse an einem kupfergelöteten PWÜ wurde im Zuge der Aufnahme der Anlagendaten der Gasgehalt bestimmt und eine Sauerstoffmessung vorgenommen. Im untersuchten Netz liegt auf der Sekundärnetzseite die Einbindung der Kompressordruckhaltung unmittelbar vor Eintritt in den PWÜ. Bei der Probenahmeprobereitung zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes fiel auf, dass der Sauerstoffmesswert mit 0,42 bis 0,5 mg_{O₂}/l sehr hoch lag. Nach einfachem Absperrern der Druckhalteleitung sank der Sauerstoffwert

sofort auf Werte um die 0,03 bis 0,04 mg_{O2}/l. Das Sekundärnetz ist für Temperaturen 110/70 °C ausgelegt und arbeitete am Tag der Probenahme auf dem Niveau 93/78 °C. Die über die Kompressordruckhaltung permanent induzierte Sauerstoffbeladung erhöht die Korrosionswahrscheinlichkeit erheblich und sollte deshalb unbedingt abgestellt werden.

Der mit 24,3 mg_{N2}/l ermittelte Messwert ist wiederum anhand der Eintragung in das HENRY-Diagramm zu diskutieren.



Abbildung 5-11 Diagramm mit Messwert Brandenburg

Aus den Druckverhältnissen am Messtag ($p_{VL} = 2,6 \text{ bar}_U$; $p_{RL} = 2,3 \text{ bar}_U$) und bei Annahme von 15 m statischer Höhe ergibt sich ein Druck am Hochpunkt von ca 1 bar_U. Desorption von Stickstoff ist somit sehr wahrscheinlich.

5.5 Heiz- und Klimakältenetze mit Vakuumentgasern

5.5.1 Beispiel 1

Im Bericht zum Vorläuferthema AiF 11103 B konnte ein Beispiel für die Beladung der Kühl- und Heizkreisläufe des Konrad-Zuse-Instituts Berlin (ZIB) mit Stickstoff und Methan bei gleichzeitig hoher Dosierung eines Inhibitors dokumentiert werden. Die Dosierung war so weit getrieben worden, dass die Leitfähigkeit $1898 \mu\text{S}/\text{cm}$ betrug. Heizkörper blieben kalt, Klimageräte konnten nicht korrekt arbeiten. Aus dem in /2.5/ nachzulesenden Bericht wurde dem Betreiber der Einsatz einer Entgasungsanlage sowie das Abstellen der Dosierung empfohlen. Seit November 1999 ist eine servitec-Anlage im Einsatz, die an zwei Tagen der unmittelbaren Inbetriebnahme und nach 18 Monaten Dauerbetrieb beprobt wurde.

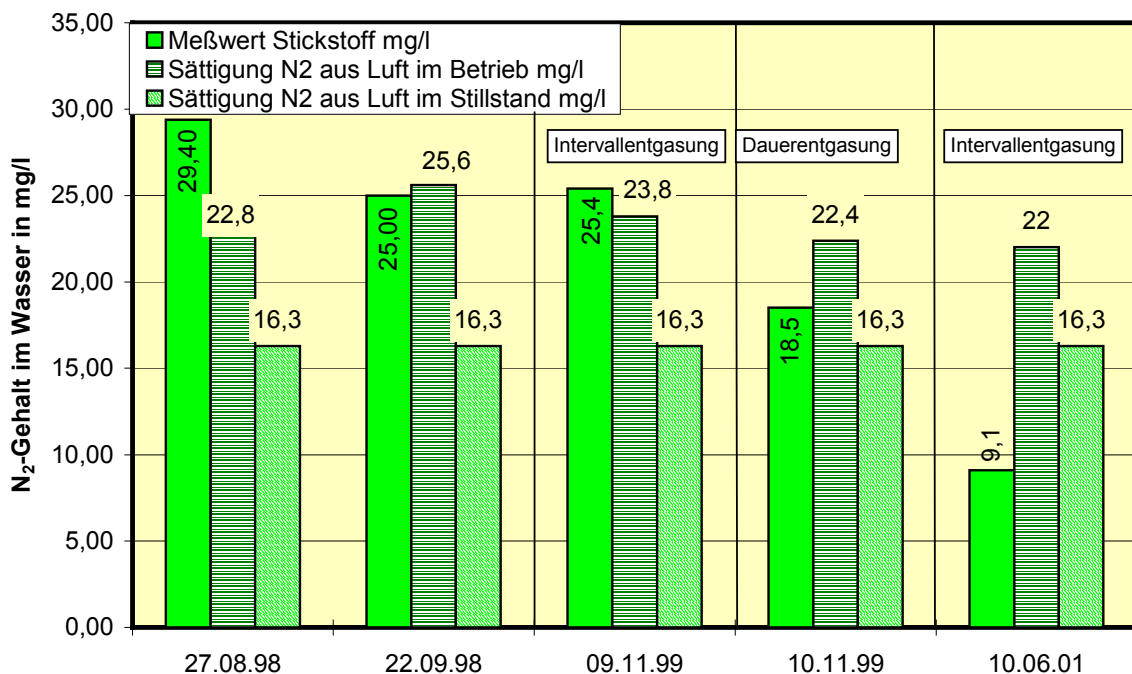


Abbildung 5-12 Messungen Stickstoff ZIB – Langzeitergebnis Heiznetz

Die Intervallentgasung am Tag der Inbetriebnahme konnte keine messbare Entgasungsleistung erbringen. Erst durch Umstellung auf Dauerentgasung ist nach 24 Stunden mit $18,5 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}$ ein Stickstoffgehalt erreicht, der Gasblasendesorption am Hochpunkt ausschließt. In der Zeit bis zum letzten Kontrollmesspunkt am 10.06.2001 arbeitete die Anlage nur in den Wintermonaten im Heiznetz. In der Sommerzeit war die Anlage im Kältenetz im Einsatz. Mit $9,1 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}$ konnte selbst in diesem intermittierenden Betrieb der Grenzwert von $10 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}$ unterschritten werden.

Wie Abbildung 5-13 recht schön wiedergibt, ist inzwischen kein Methan mehr nachweisbar. Da gleichzeitig auch der Sauerstoffmesswert extrem niedrige Werte aufweist, dürfte inzwischen auch der Korrosionsprozess in der Anlage selbst stark eingedämmt worden sein.

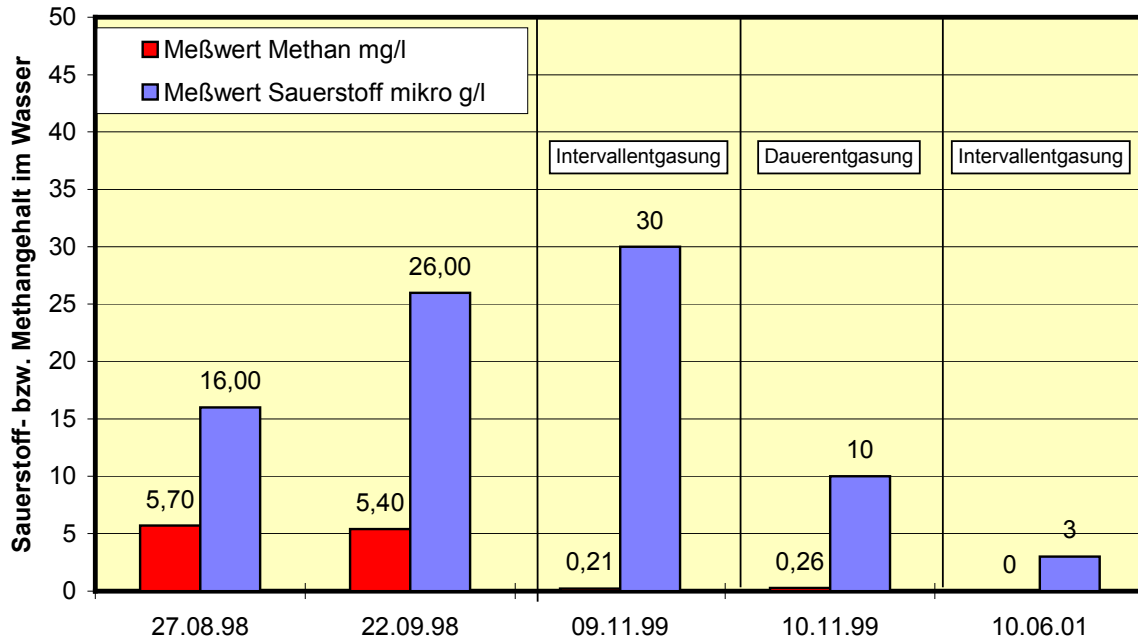


Abbildung 5-13 Messungen Methan und Sauerstoff ZIB – Langzeitergebnis Heiznetz

Eine ähnlich positive Bilanz kann für das Klimakältenetz gezogen werden. Auch hier konnte der Einsatz der Vakuumentgasung Positives bewirken. Im Zeitraum November 1999 bis Juni 2001 arbeitete die Anlage jeweils nur in den Sommermonaten aktiv. Zum Zeitpunkt der letzten Kontrollmessung war seit ca. 1 Monat keine Entgasung erfolgt.

Die Betriebsführungsprobleme sind seit dem Einsatz der Entgasungsanlage nach Aussagen des Betreibers vollständig ausgeräumt.

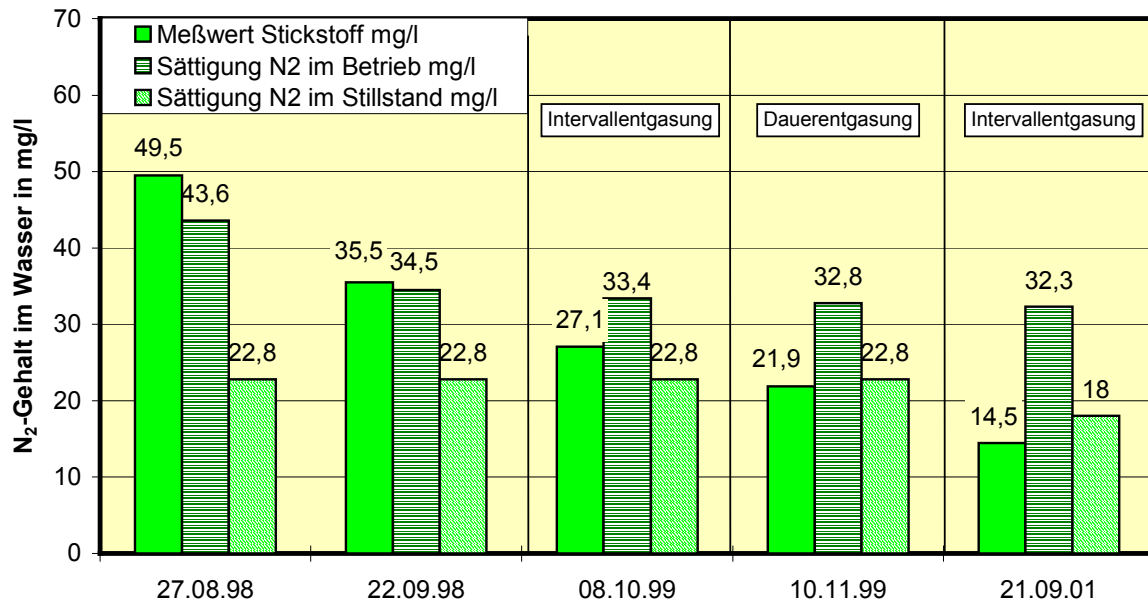


Abbildung 5-14 Messungen Stickstoff ZIB – Langzeitergebnis Klimakältenetz

5.5.2 Beispiel 2

Am 14.05.2001 wurde durch den Pneumatex-Service eine Ventomat VMB B2- Vakuum-Entgasungsanlage in Betrieb genommen. Die Anlage soll ein offenkundig mit Gas beladenes Netz mit ca. 1200 m³-Netzvolumen (Angabe Betreiber) über einen längeren Zeitraum entgasen. Die Gasgehaltsbestimmung vor Inbetriebnahme des Gerätes belegte, dass es sich bei der Gasbeladung nur um Stickstoff (37 mg/l) handelt. Der Eintrag mit nicht entgastem Füll- und Nachspeisewasser sowie externe Füllvorgänge bei Havarien und nach Reparaturen im Abnehmerbereich kommen als Quellen in Frage.

Die Kontrollmessung erfolgte am 25.10.2001. Laut Aussagen des Betreibers arbeitete die Anlage bis Mitte September im Dauerbetrieb, danach im Eco-Betrieb. Im gesamten Zeitraum wurden in der Zentrale 251 m³ enthärtetes, unentgastes Wasser nachgespeist. Davon entfallen ca. 60 m³ auf eine größere Kesselreparatur Ende September. Seit dieser Maßnahme ist wieder Dauerbetrieb zu verzeichnen. Der Gasausschub tendierte in praxi bei der Kontrollmessung gegen Null.

Beide Messwerte für den Stickstoffgehalt im Kreislaufwasser (schwarze Horizontallinien) sind in nachstehender Abbildung 5-15 in das HENRY-Diagramm (grüne Linien) eingetragen.

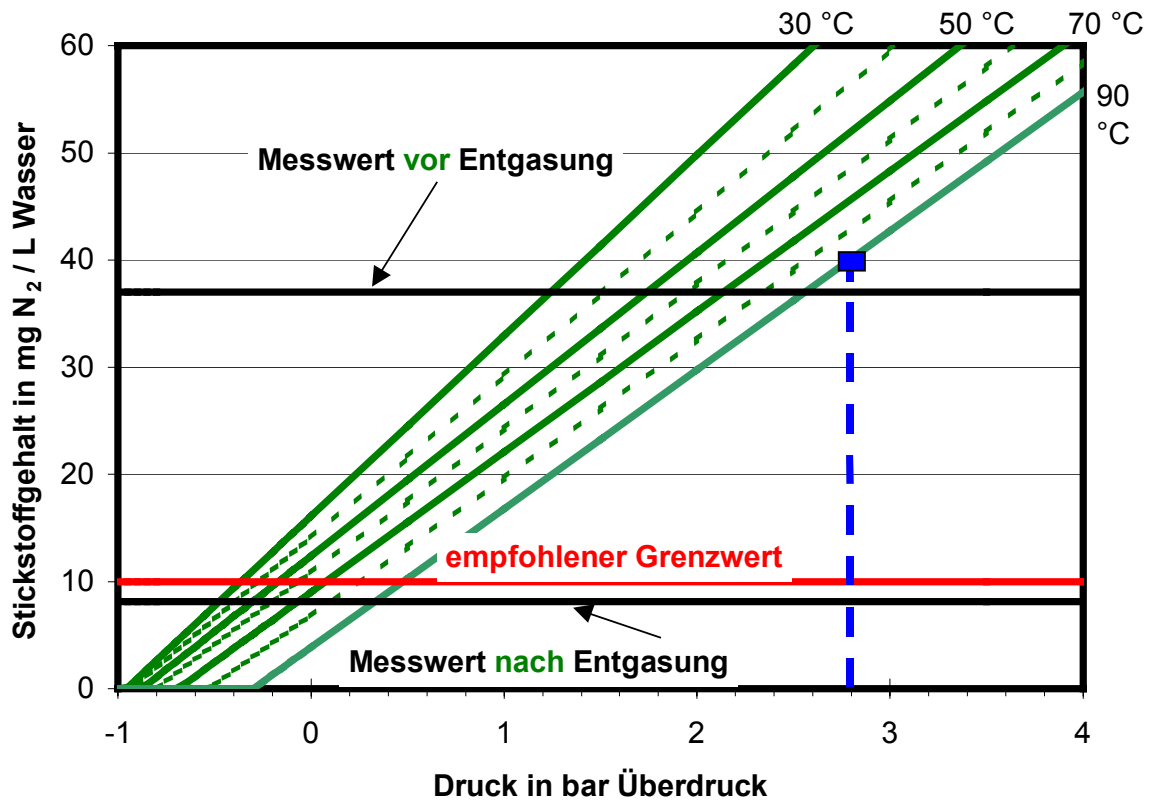


Abbildung 5-15 Stickstoffmesswerte Lauchhammer im HENRY-Diagramm für Stickstoffsättigung aus Luftatmosphäre

Die rote Linie markiert den für Fern- und Nahwärmenetze empfohlenen Grenzwert für den Stickstoffgehalt im Kreislaufwasser. Dieser Grenzwert geht davon aus, dass am Hochpunkt einer Anlage gerade der empfohlene Mindestüberdruck von 0,5 bar_ü eingehalten wird.

Allein das relativ hohe Systemdruckniveau hat vor Inbetriebnahme des Entgasers sichergestellt, dass an den Hochpunkten keine permanente Gasausscheidung zu verzeichnen war. Bei 40 m Höhendifferenz zwischen Erzeuger und höchstem Punkt der Anlage sind am Hochpunkt der Anlage beim vorliegenden Vorlauf/Rücklaufdruckniveau noch ca. 2,9 bis 3 bar_ü zu erwarten. Diese Linie wurde in Abbildung 5-15 als blau gestrichelte, vertikale Linie eingezeichnet. Da der Schnittpunkt mit der grünen 90°C-Sättigungskurve oberhalb des gemessenen Stickstoffgehaltes liegt wird Gasdesorption gerade noch vermieden. Schon kleinere Druckschwankungen konnten aber die temporär beobachteten Gasausscheidungen an den Hochpunkten bewirken.

Interpretiert man nun die Übertragbarkeit von den am Fernwärme-Versuchsstand der TU Dresden in Kapitel 4 ermittelten Testergebnisse auf praktische Verhältnisse, so kann eine

gute Übereinstimmung festgestellt werden. In Kapitel 4 war – in Extrapolation der Testergebnisse – die Zeitdauer für die Entgasung einer 200 m³-Anlage

- bei 70 °C und
- ca. 35 bis 40 mg_{N₂}/l_{H₂O}

am Eintritt in den VMB B2 mit ca. 25 Tagen beziffert worden. Ein 1200 m³-Netz müsste also in 150 Tagen entgast werden können. Zwischen Inbetriebnahme und der Kontrollmessung lagen ca. 160 Tage. Setzt man den Zeitpunkt Anfang September an (erstmalig ECO-Betrieb), so wären sogar nur ca. 120 Tage benötigt worden.

Unter Beachtung der Ungenauigkeiten der Ausgangsdaten, insbesondere des Netzinhaltes, bestätigen die Praxismessungen die über Extrapolation aus den Versuchsergebnissen gewonnenen Einsatzkriterien.

5.5.3 Beispiel 3

Die am Versuchsstand der TU Dresden getestete servitec-Anlage sollte einem 3-monatigen Dauertest in einer Praxisanlage unterzogen werden, in dem die thermisch-hydraulischen Bedingungen im Bereich der zu erwartenden maximalen Grenzbelastungen für die Pumpe ausgesucht werden. Der Netzdruck am Einbindepunkt der Anlage müsste also im Bereich von 2,5 bis 3 bar_ü liegen. Deshalb wurde die Anlage in das Heiznetz des Malteser-Krankenhauses Kamenz integriert.

Netzdaten: Netzinhalt ca. 60 m³
 $t_{VL/RL} = 70/50$ °C
 $p_{VL/RL} = 3,3/2,9$ bar(ü)

Einbindung servitec: Eintritt – Vorlauf Heiznetz nach hydraulischer Weiche
 Austritt – Rücklauf Heiznetz vor Eintritt in hydraulische Weiche

Beginn servitec-Einsatz: 15.11.2001

Ende servitec-Einsatz: 28.02.2002

Die Druckhaltung im System wird durch eine intermittierend arbeitende Pumpendruckhaltung mit integrierter atmosphärischer Entgasung des Typs Multimat der Fa. Reflex realisiert. Trotz dieser integrierten atmosphärischen Entgasungsfunktion wies das Heiznetz nach diversen größeren Reparaturen im Herbst 2001 keine zufriedenstellenden Gasgehalte auf.

Ist:	35,2 mg N ₂ /l
Soll für atmosphärische Entgasung:	15 bis 18 mg N ₂ /l

Der Test der WILO MP 304 erfolgte druck- und temperaturseitig an der oberen Grenze des Einsatzbereiches und zu Beginn des Einsatzes war auch eine echte Entgasungsleistung zu erbringen.

Hauptziel des dreimonatigen Praxistests war der Nachweis der Sauerstoffdichtheit der servitec-Anlage. Parallel dazu war der Stickstoffgehalt zum Nachweis der Entgasungsfunktion zu kontrollieren.

Nachfolgende Tabelle zeigt die bei den 5 Kontrollen ermittelten Messwerte.

Tabelle 5-8 Messwerte Kontrollmessungen Praxiseinsatz Krankenhaus

<i>Kontrollmessungen</i>	<i>Stickstoffgehalt Heiznetz</i> in mg/l	<i>Sauerstoffgehalt Heiznetz</i> in mg/l	<i>Sauerstoffgehalt Austritt servitec</i> in mg/l		
0	15.11.01	35,2	0,080 ... 0,085	0,002 ... 0,020	
1	6.12.01	5,1	0,015 ... 0,029	0,002 ... 0,012	
2	19.12.01	3,2	0,020 ... 0,030	0,001 ... 0,005	
3	14.2.02	12,1	0,055 ... 0,059	0,001 ... 0,008	*)
4	28.2.02	2	0,032 ... 0,035	0,001 ... 0,006	

*) Anlage war nach größeren Umbauarbeiten für 10 Tage nicht in Betrieb

Bezüglich der Sauerstoffgehalte ist das gewohnte Bild zu konstatieren. Trotz der hohen Stickstoffbeladung zum Start der Entgasung am 15.11.2001 liegt der Sauerstoffgehalt unter dem in der VDI 2035 empfohlenen Grenzwert von 0,1 mg/l. Der Abbau des Sauerstoffs erfolgte also vorzugsweise durch Korrosionsvorgänge im Heiznetz (vorwiegend Stahlinstallation). Obwohl an allen Messtagen bereits am Eintritt in die Vakuumentgasungsanlage sehr niedrige O₂-Gehalte vorliegen, erfolgte stets eine Entgasung bez. der Sauerstoffkomponente auf Werte deutlich unter den in der VdTÜV 1466 für salzhaltige Fahrweise formulierten Grenzwert von 0,02 mg/l. Die dargestellte Schwankungsbreite der O₂-Werte resultiert aus der quasikontinuierlichen Betriebsweise der servitec. Der Nachweis der Sauerstoffdichtheit für die servitec wurde somit für die getestete Einheit an allen Messtagen erbracht.

Wie **Tabelle 5-8** zeigt, wurde auch im Praxiseinsatz die Entgasungsfunktion bezüglich der Komponente Stickstoff erbracht. Bislang gibt es keinen gesetzlich festgeschriebenen Grenzwert für den Stickstoffgehalt. Der Grenzwert ist deshalb für jedes System aus den konkreten Hochpunktbedingungen (Punkt im Netz mit niedrigstem Druck und höchster Temperatur) abzuleiten.

In Kamenz sind am Hochpunkt der Anlage die sensiblen Klimageräte kalt- und heizwasserseitig eingebunden. Der Druck am Hochpunkt liegt durch den knapp bemessenen p₀-Wert

praktisch nie über 0,5 bar_ü. Zieht man in Betracht, dass mit maximalen Vorlauftemperaturen von 70 °C gearbeitet wird, so ergibt sich der in Abbildung 5-16 eingetragene Grenzwert von ca. 15 mg_{N₂}/l für das Heiznetz.

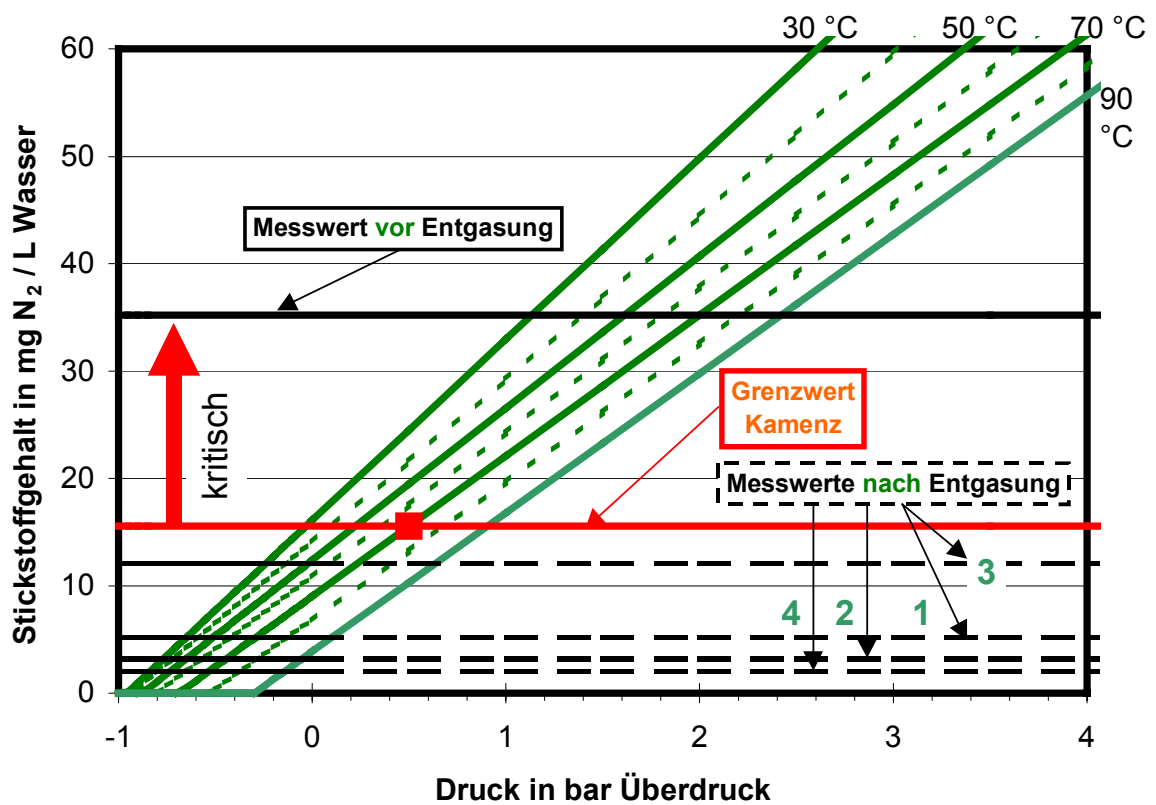


Abbildung 5-16 N₂-Messwerte im HENRY-Diagramm für atmosphärische Stickstoffsättigung

Die scheinbare Verschlechterung des Netzzustandes bei Messung 3 resultiert nicht etwa aus einer Fehlfunktion der servitec, sondern aus umfangreichen Umbauarbeiten im Bereich der hydraulischen Weiche unmittelbar vor der Kontrollmessung 3. Wie die Sauerstoffmessung belegt, arbeitete die servitec sofort nach Inbetriebnahme korrekt. Der praktische Nachweis der Entgasungsfunktion bez. der Komponente Stickstoff wurde somit für die getestete Anlage erbracht.

5.5.4 Beispiel 4

Die als Serienprodukt für den Einsatz in kleineren Netzen etablierten servitec-Geräte haben durch ein entsprechendes up-scaling als Sonderanlagen erste Einsätze in Netzen mit bis zu 10.000 m³ gefunden. Der Platzbedarf beschränkt sich auf eine Grundfläche von 1 bis maximal 2 m² bei Höhen bis 2,5 m und entspricht mithin etwa der Größe der in /2.5/ entwickelten Pilotanlage.

Im Zusammenhang mit der Inbetriebnahme von zwei Vakuumentgasern servitec der OTTO HEAT GmbH & Co. KG wurden zur Kontrolle der Wasserqualität bezüglich der Konzentration von Sauerstoff und Stickstoff Kontrollmessungen durchgeführt.

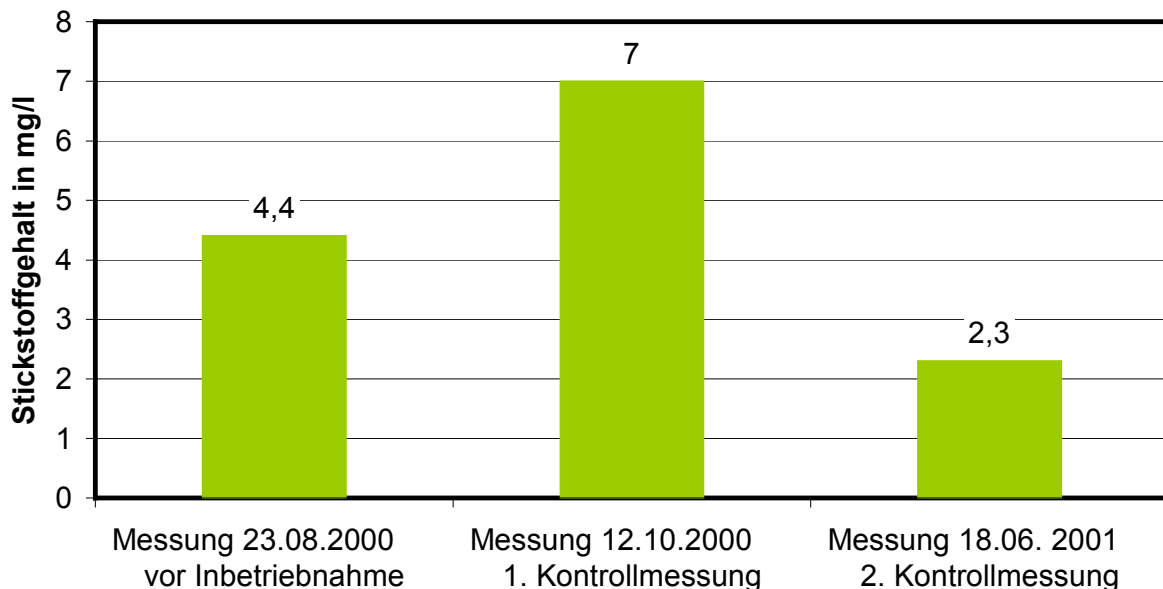


Abbildung 5-17 Stickstoffkonzentration seit Inbetriebnahme der Vakuumentgaser

Die bestimmten Werte zeigen, dass der Netzzustand bezüglich der Beladung mit Stickstoff nach 10 Monaten Dauerbetrieb der Vakuumentgaser auf den Wert von 2,3 mg/l eingestellt werden konnte. Der Wert liegt mithin ca. 2,1 mg/l unter dem Stickstoffgehalt vor Inbetrieb

nahme der Anlage (4,41 bzw. 4,49 mg/l) im Jahr 2000. Der Sauerstoffgehalt im Netz lag erwartungsgemäß sehr niedrig (an allen drei Messtagen unter 20 ppb) und erfüllt somit die einschlägigen Richtwerte (VdTÜV 1466 etc.).

Der bei der ersten Kontrollmessung am 12. Oktober 2000 gemessene erhöhte Stickstoffgehalt von 7 mg/l sowie der leichte Methangehalt von 0,1 mg/l konnte damit erfolgreich unter bzw. auf die Parameter vor Inbetriebnahme der Entgaser abgesenkt werden.

Erfahrungsgemäß treten in den Netzen mit Beginn der Heizperiode, die ja zwischen den ersten beiden Messtagen lag, erhöhte Gasgehalte im Netzwasser durch Inbetriebnahme von im Sommer abgesperrten bzw. sanierten Netzabschnitten auf. Insbesondere durch den Eintrag von Fetten und Ölen sowie u.U. sogar mikrobiologische Vorgänge wäre auch der leichte Methangehalt erklärbar.

5.6 Gewächshausbeheizung

Mehr als in jeder konventionellen Heizung haben die Kosten für die Gewächshausbeheizung enormen Einfluss auf den Preis der Erzeugnisse. Deshalb sei hier die Behauptung erlaubt, dass Gärtner häufig die besseren Heizanlagenbetreiber sind. Sie setzen sich mit auftretenden Problemen sehr kritisch auseinander.

Ausgehend von ständigen Pumpenausfällen in Versuchsgewächshäusern – die Pumpen fielen durch vermehrte Eisenschlambildung immer wieder aus, O₂ Messung im Heizungswasser am Kessel ergab praktisch Null Sauerstoff – suchte die Landwirtschaftskammer des Rheinlands Kontakt zu uns.

Es wurde vermutet, dass ein Teil der Schäden auf gelöste und freie Gase zurückzuführen ist. Bisher konnte nur der Sauerstoffgehalt mit dem WTW Oxi 96 (untere Grenze Messbereich 0,1 mg/l) gemessen werden. Im laufenden Betrieb waren dabei nie erhöhte Sauerstoffkonzentrationen nachweisbar. Aussagen zum eventuell denkbaren Einfluss von Stickstoff, Sauerstoff und Methan fehlen bisher.

Schon rein optisch schieden erhöhte Stickstoffgehalte als Ursache aus. Nach eingehender Systemanalyse war klar, dass die flexible Anbindung der Hebeheizung, die mit den Kulturen, wie Gurken und Tomaten „mitwachsen“, als Ursache in Frage kommen.

Die Messung erfolgte am 24.08.1999 am Standort Gartenbauzentrum Straelen. Punktuell untersucht wurden Heizkreise von Hebeheizungen mit unterschiedlichen Werkstoffkombinationen und in unterschiedlichen Betriebszuständen.

Versuch 1 – Heizkreis (Stahl/Tricoflex KAS 9501) nach kurzzeitigem Stillstand

Versuch 2 – Heizkreis (Stahl/Alu/Tricoflex KAS 9501) nach ca. 24 Stunden Stillstand

Versuch 3 – Heizkreis Hebeheizung (Alcor/ Tricoflex KAS 9501) intern

Bei den Versuchen 1 und 2 war der jeweils untersuchte Heizkreis direkt mit dem zentralen Erzeugerkreis verbunden.

Beim Versuch 3 wurde durch Nutzung der 3-Wege-Ventile ein interner hydraulischer Kreis durchströmt, der vom zentralen System abgekoppelt war.

Grundsätzlich konnten in den untersuchten Heizkreiswässern von den möglichen Gasen nur Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen werden.

Stickstoff ist ein Inertgas und deshalb für Heiz- und Kühlkreisläufe erst dann bedenklich, wenn er in gelöster Form auftritt. Für die in Gewächshausheizsystemen üblichen Drücke größer/gleich 1,5 bar_{abs} (0,5 bar_ü) und Temperaturen bis maximal 40 °C sollten die N₂-Konzentrationen unter 21,5 mg/l liegen.

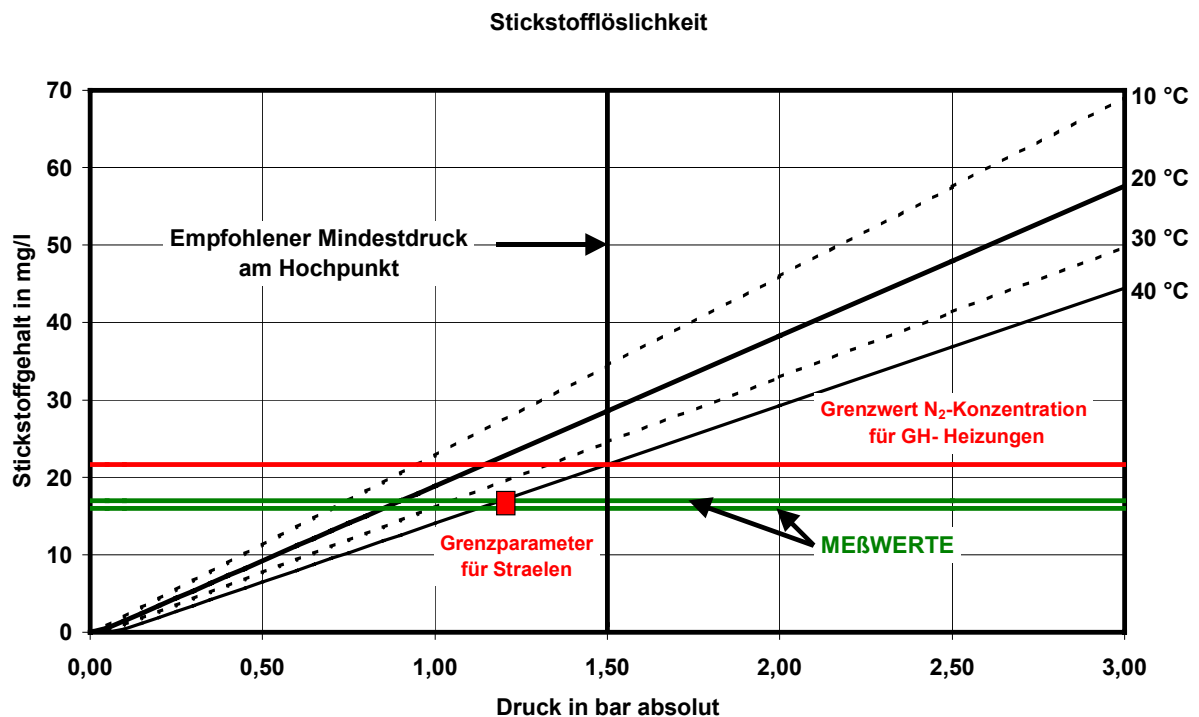


Abbildung 5-18 Messergebnisse Gartenbau Straelen

Die bei allen drei Proben analysierten Stickstoffkonzentrationen lagen im Bereich von 16 bis 17 mg/l. In Abbildung 5-18 wurden die Stickstoffmesswerte eingetragen. Alle über den Messwertgeraden liegenden Kombinationen von Druck und Temperatur sind als unbedenklich einzustufen. Alle darunter liegenden Punkte sind mit der Bildung freier Gasblasen verbunden.

Wie Abbildung 5-18 verdeutlicht, sind die gemessenen Konzentrationen für die Verhältnisse in der Gewächshausheizung unbedenklich. Die in Straelen gemessenen N₂-Konzentrationen

gewährleisten einen sicheren Betrieb bis zu den eingetragenen Grenzparametern (Temperaturen $< 40^{\circ}\text{C}$; Drücke $> 0,2 \text{ bar}_0$).

Differenzierter sind die Messergebnisse bezüglich der Sauerstoffkonzentration zu betrachten. Um Korrosionsschäden zu vermeiden, ist die Sauerstoffkonzentration zu begrenzen. Für Heizungsanlagen mit maximalen Betriebstemperaturen unter 100°C darf der in VDI 2035 formulierte Grenzwert für Sauerstoff von $0,1 \text{ mg O}_2$ je Liter Wasser nicht überschritten werden.

Versuch 1 – Heizkreis nach kurzzeitigem Stillstand

Mit Versuch 1 wurden die Verhältnisse simuliert, die bei den bisherigen Messungen der Sauerstoffkonzentration mit dem WTW-Gerät eingestellt wurden. Der Heizkreis war eigentlich nur zum Aufbau der Messeinrichtung außer Betrieb und wurde stets im Verbund mit dem Erzeugerkreis betrieben.

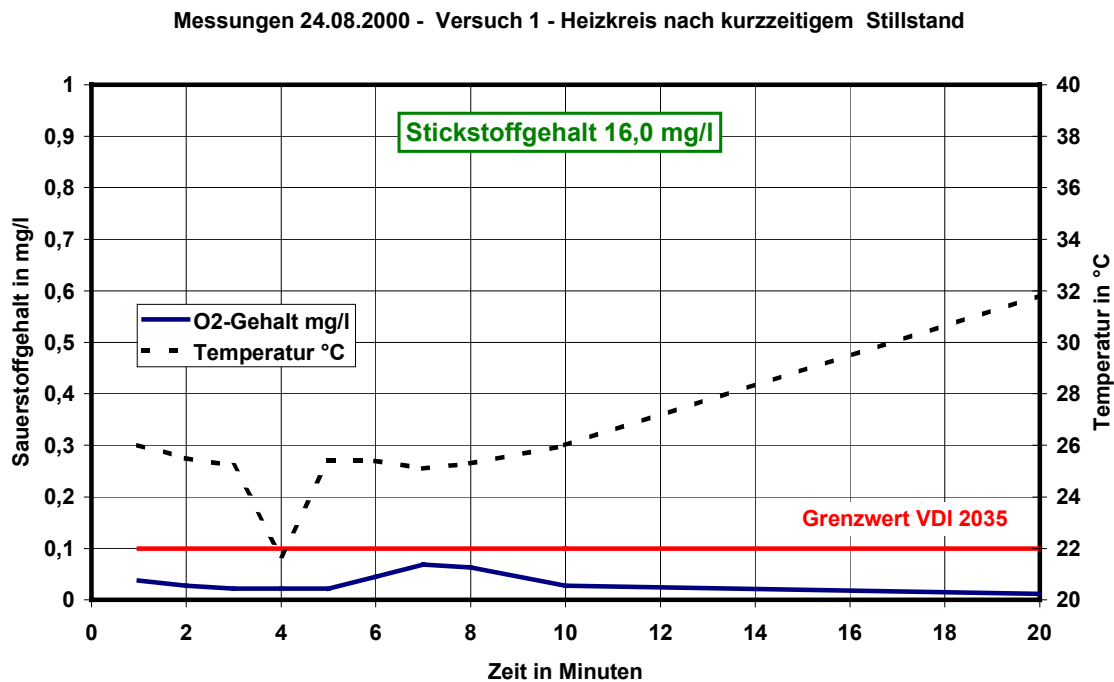


Abbildung 5-19 Versuch 1 – zeitlicher Verlauf von O₂-Gehalt und Temperatur

Abbildung 5-19 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffkonzentration. Die Sauerstoffkonzentration lag unter dem Grenzwert.

Versuch 2 – Heizkreis nach 24 Stunden Stillstand

Bereits im Vorfeld der Messungen war vermutet worden, dass Sauerstoffeintrag über die integrierten Schläuche erfolgt. Im Versuch 2 wurde deshalb ein Heizkreis vermessen, der sich 24 Stunden im Stillstand befand. Abbildung 5-20 zeigt, dass bei sonst gleichen Verhältnissen wie im Versuch 1 der O₂-Wert zu Beginn deutlich über dem Grenzwert liegt. Erst dann, wenn der Inhalt des Heizkreises den Messpunkt passiert hat und „frisches“ zentrales Heiznetzwasser nachströmt, wird der Grenzwert wieder unterschritten. Um auszuschließen, dass es sich um Messfehler im Einschwingvorgang handelt, wurde Versuch 3 angeschlossen.

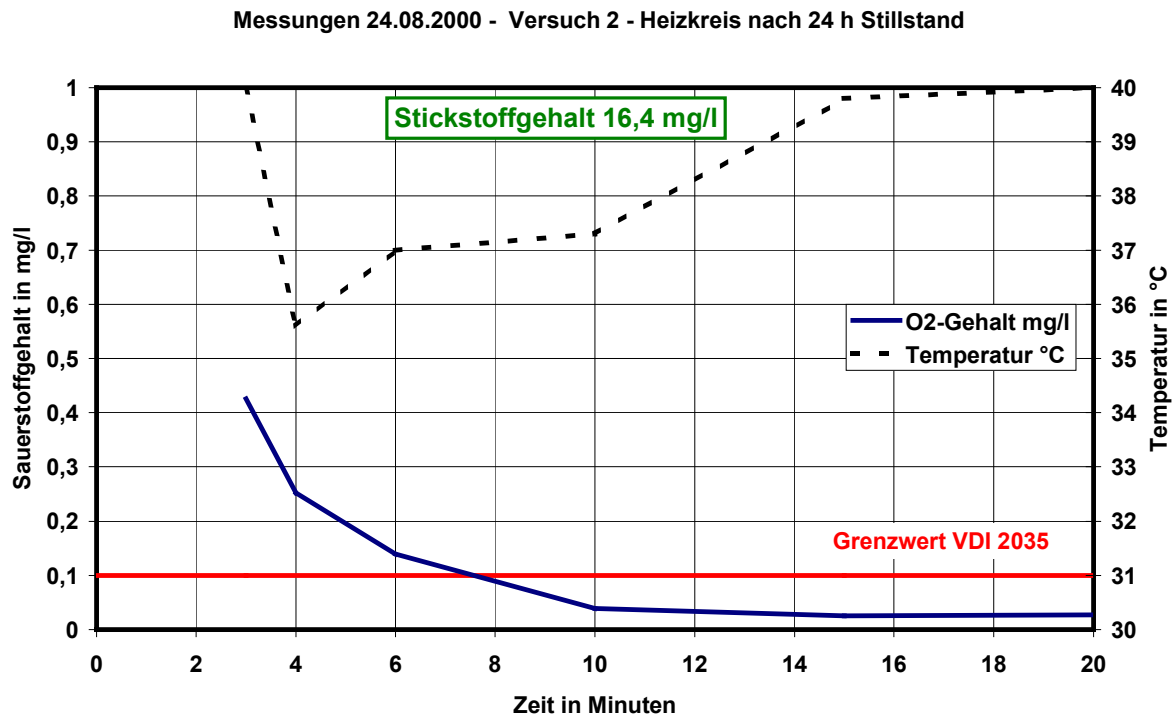


Abbildung 5-20 Versuch 2 – zeitlicher Verlauf von O₂-Gehalt und Temperatur

Versuch 3 – Heizkreis Hebekreis intern

Um eine erhöhte Sauerstoffkonzentration im unmittelbaren Hebeheizungskreis nachzuweisen, wurde über das 3-Wege-Ventil ein interner Kreis simuliert. Abbildung 5-21 zeigt, dass der Grenzwert deutlich überschritten wird. Sauerstoffdiffusion über die integrierten Tricoflex-Schläuche ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Ursache.

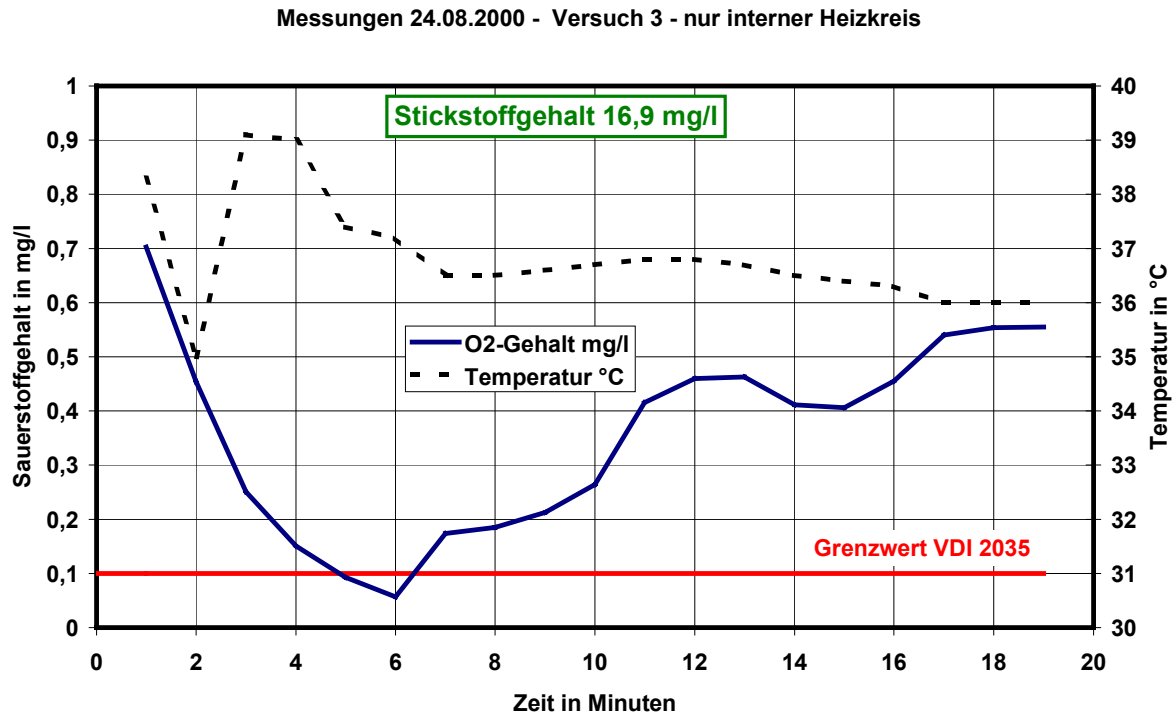
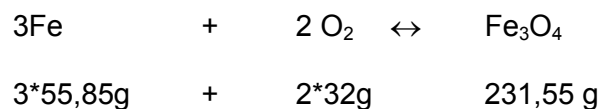


Abbildung 5-21 Versuch 3 – zeitlicher Verlauf von O₂-Gehalt und Temperatur

Die Stickstoffproblematik ist in Gewächshaus-Heizungssystemen als gering einzuschätzen. Jedoch zeigen die Versuche, vor allem Versuch 3, die Tragweite des Problems bezüglich der Komponente Sauerstoff auf und helfen bisherige Schäden besser zu erklären.

Betrachtet man vereinfachend nur die Eisenkorrosion mit Magnetitbildung so ergibt sich:



D.h., aus 1 mg Sauerstoff entstehen unter Auflösung von 2,6 mg Eisen 3,6 mg Magnetit. Nimmt man den Mittelwert der Sauerstoffkonzentration aus Versuch 3 von 0,36 mg O₂ je Liter Wasser als diffundierte Menge in 20 Minuten an, so wäre damit das Potential für die Korrosion von 0,9 mg Eisen zu 1,3 mg Eisenoxid je Liter Inhaltswasser gegeben. Eine einfache Extrapolation dieser Kurzzeitversuche ist jedoch nicht möglich. Die über die Kunststoffe diffundierte Sauerstoffmenge geht mit steigender Konzentration im Inhaltswasser sicher deutlich zurück und wird sich vermutlich auf einen konstanten Wert einpegeln.

Herr Domke ist unseren Empfehlungen :

“Der Eintrag von Sauerstoff über die Schläuche und Kunststoffrohre muss zukünftig quantifiziert werden. Dazu sollten mit der am Standort verfügbaren Messtechnik Ver

suche an verschiedenen Schlauch- und Kunststoffrohrbündeln vorgenommen werden. Die vorhandene Apparatur ist dazu sehr gut geeignet.“

gefolgt. Es wurde ein spezieller Versuchsstand konzipiert, mit dem der Test verschiedener Schläuche und Rohre möglich wurde. Gefüllt wurden die 50 m langen Schläuche mit sauerstofffreiem Wasser aus der Heizungsanlage. Die sich ergebenden Sauerstoffbeladungen von 20 verschiedenen Schläuchen nach mehreren Stunden bis 2 Tagen – Konzentrationen von 0,5 bis 5 mg_{O₂}/l – waren zum Teil erschreckend. Für die beweglichen Gewebeschläuche hat sich bisher nur ein Fabrikat der Fa. Buderus Heizungshandel Wesel der Schlauch der Fa. Lindner, Chemnitz bewähren können. Die detaillierten Ergebnisse werden in /5.2/ veröffentlicht.

6 Zusammenfassung und Integration der Ergebnisse in das technische Regelwerk

Seit 1995 beschäftigen sich Mitarbeiter der Professur Energiewirtschaft der TU Dresden mit der Problematik der Druckhaltung, Entgasung und Wasserbevorratung in kleinen und mittleren Heizungs- und Klimakältekreisläufen. Die bis 1998 gesammelten Erfahrungen standen am Ende der Forschungen zum AiF -Thema 11103 B der Fachwelt zur Verfügung /2.5, 3.1/.

Die erstmals durchgeführten Feldmessungen zum Gehalt an freien und gelösten Gasen in Heiznetzen dokumentieren, dass korrosionsrelevante Sauerstoffmengen im Kreislaufwasser von Rohrnetzen aus überwiegend eisenhaltigen Werkstoffen im Dauerbetrieb praktisch nicht auftreten. Eingebrachter Sauerstoff (Füllwasser, Diffusion) wird demnach sofort über Korrosion umgesetzt. Aus den mit einem neuen Probenahme- und Analyseverfahren ermittelten Messergebnissen lässt sich ableiten, dass in ca. 80 % der untersuchten Netze, die mit Problemen durch freie Gasblasen zu kämpfen haben, der Stickstoff N_2 die Hauptursache darstellt. In etwa der Hälfte dieser Problemnetze konnte durch Einstellung bzw. Austausch der Druckhaltung Abhilfe geschaffen werden. Durch Installation einer Pilotanlage zur Entgasung, die im Rahmen des Forschungsthemas konzipiert und gebaut wurde, konnten Problemnetze in einen sicheren Betriebszustand gebracht werden. Einige dieser Netze wiesen bei großen Nachspeisemengen nach Reparaturarbeiten wiederum erhöhte Stickstoffgehalte auf. Als ernst zu nehmendes Problem erwiesen sich teilweise erhebliche Gehalte an Methan CH_4 und Wasserstoff H_2 .

Welche Antworten auf die eingangs formulierten Fragen konnten nun im Rahmen der Forschungen zum AiF- Vorhaben 12086 B gefunden werden?

Die im Vorgängerthema entwickelte Methode zur **qualitativen und quantitativen Bestimmung im Wasser gelöster und freier Gase** hat sich bewährt. Da es sich um eine absolut gasdichte Probenahme handeln muss, ist in allen Phasen (Probegefäßvorbereitung- und Transport, Aufbau der Probenahmeeinrichtung, Probenahme und Analyse im Labor) äußerste Sorgfalt geboten. Man darf nie aus den Augen lassen, dass bereits wenige Milliliter Falschluf die Probe unbrauchbar machen.

Durch die **qualitative** Analyse - also die Identifizierung aller Arten der im Wasser gelösten Gase - ist ein Rückschluss auf die im Netz ablaufenden Reaktionen möglich. Nur über die **quantitative** Analyse - gekoppelt mit der sorgfältigen Interpretation über die maximale Löslichkeit nach HENRY unter den konkreten thermischen und hydraulischen Bedingungen im Netz - können Punkte des Gaseintrags durch Unterdruckbildung identifiziert werden. Die Tragfähigkeit dieses Vorgehens ist an vielen Beispielen nachgewiesen worden.

Außerdem galt es, die entwickelte Methode zur Gasgehaltsbestimmung zu verallgemeinern und an die Erfordernisse und Möglichkeiten von Energieversorgungsunternehmen anzupassen. Es hat sich gezeigt, dass praktisch nur Labors in Frage kommen, die über eine geeignete Gasanalytik verfügen, die ohnehin für andere Messaufgaben benötigt werden. Derzeit wird in direkter Zusammenarbeit mit dem Zentrallabor der Bewag AG eine Laborvorschrift erarbeitet, die gewisse Modifikationen enthält. Mitte 2002 wird die Validierung der Messmethode abgeschlossen sein.

Auch ein Forschungsvorhaben kann selbstverständlich nichts an der Tatsache ändern, dass für die **Minimierung des direkten und indirekten Gaseintrags über die Druckhaltungssysteme** und die Vermeidung von Gasbildung über Korrosionsreaktionen

- die sorgfältige Auswahl der Art der Druckhaltung und des Orts der Einbindung,
- die Auslegung unter Beachtung der thermischen und hydraulischen Bedingungen,
- die korrekte Installation und
- vor allem die Wartung der Druckhaltung

Grundvoraussetzungen sind. Trotzdem sind Mängel an der Druckhaltung nach wie vor Fehlerquelle *Nummer EINS*. Der indirekte Eintrag von Luft über Unterdruckbildung durch falsch eingestellte Vordrücke ist hinlänglich bekannt. Wichtig ist aber auch die Erkenntnis, dass es die absolut gasdichte Druckhaltung einfach nicht gibt. Während der Eintrag von Stickstoff über Druckhaltungen nahezu vernachlässigt werden kann, ist der Eintrag des korrosionsrelevanten Sauerstoffs nicht zu unterschätzen. Es muss also darum gehen, den Sauerstoffgehalt des zur Aufnahme der Volumendehnungen und zum Ausgleich von Leckwassermengen aktiv zwischen Druckhaltung und Anlage bewegten Wassers (Ergänzungswasser) zu minimieren.

Membranausdehnungsgefäße mit Stickstofffüllung haben praktisch keinen Sauerstoffeintrag. Bei richtiger Einstellung und Kontrolle des Stickstoff-Vordrucks in den vorgeschriebenen Wartungsintervallen besteht keine Gefahr des O₂-Eintrags über die Druckhaltung selbst.

Bei **Pumpendruckhaltungen** sind Art und vor allem Form der Membran in den Auffanggefäßen entscheidend. Unter Laborbedingungen wurden Vollmembranen und sogenannte Stufenmembranen (Birnenform der Membran, die auch bei Füllung mit Wasser nur im unteren Drittel ein Anliegen an der Behälterwand ermöglicht) aus EPDM und Butyl Extremtests unterzogen. Es hat sich gezeigt, dass die Stufenmembranen gegenüber Vollmembranen einen bis zu 3-fach höheren Sauerstoffeintrag implizieren. Hinzu kommt, dass nicht das volle Behältervolumen ausgenutzt werden kann. Gute Anlagen mit Vollmembran und Einrichtungen zum Gasausschub, die das Einsaugen von Atmosphärenluft sicher verhindern, weisen nur einen minimalen zusätzlichen Sauerstoff-Input von wenigen Mikrogramm auf.

Eine erhöhte Gefahr des Sauerstoffeintrags besteht bei **Anlagen mit offenen Auffangbehältern ohne Membran**. Bei Praxismessungen, die am Eintritt in die Druckhaltung Sauerstoffwerte deutlich unter $0,1 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$ zeigten, wurden austrittsseitig bis zu $0,7 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$ gemessen. Das bedeutet immerhin eine mindestens 7-fache Überschreitung des Grenzwertes. Dieser Eintrag ist systembedingt, da sich im Auffangbehälter durch den infolge der Druckhaltung schwankenden Wasserstand Über- und Unterdrücke im Vergleich zum Atmosphärendruck aufbauen. Während bei Anlagen mit Membran ein Druckanstieg immer das Freiwerden von Gasen anzeigt und somit automatische Entlüfter mit Belüftungsschutz zum Einsatz kommen können, wird bei Anlagen ohne Membran ein vollständiges Öffnen zur Atmosphäre nötig. Meist sind sie zusätzlich mit Vakuumbrechern ausgerüstet, die einen Lufteintrag provozieren.

Bei Pumpendruckhaltungen, welche die Nachspeisung von unentgastem Trinkwasser über den Auffangbehälter realisieren, liegen im Inhaltswasser der Auffangbehälter selbstverständlich fast immer den Grenzwert überschreitende Sauerstoffgehalte vor. Die Trinkwassernachspeisung erfordert eine DVGW-zugelassene Systemtrennung zum Trinkwassernetz. Besonders kritisch ist anzumerken, das es Hersteller und Vertreiber gibt, die die Zweideutigkeit des Begriffes Systemtrennung, nämlich:

- Systemtrennung zum Trinkwassernetz und
- Systemtrennung mittels Wärmeübertrager zwischen Kessel und Anlagenteilen mit nicht diffusionsdichten Bauteilen (z.B. Kunststoffrohr der Fußboden- oder Deckenheizung)

ausnutzen. Planern und Anlagenbetreibern wird versucht mit der DVGW-Bescheinigung für die Systemtrennung zum Trinkwassernetz zu suggerieren, dass ihr Gerät zur **Systemtrennung zu Anlagenteilen mit z. B. Kunststoffrohr** geeignet wäre. Das ist schlichtweg **falsch** und impliziert unter Umständen Korrosionsschäden an Heizkesseln, Wärmeübertragern etc. mit enormen wirtschaftlichen Folgeschäden. Abgesehen davon, dass stets nur ein Teilstrom, meist auch noch intermittierend, durch die Pumpendruckhaltung geführt wird, ist die Wirkung bezüglich Sauerstoff denkbar gering. Bei den üblichen Temperaturen zwischen 30 und $70 \text{ }^\circ\text{C}$ könnte z.B. Trinkwasser auf Werte von $7,4$ bzw. $3,8 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$ entgast werden. Tritt das Wasser schon mit O_2 -Werten unter maximaler Löslichkeit bei $1 \text{ bar}_{\text{abs}}$ nach HENRY ein, ist keine Entgasung von Sauerstoff mehr möglich.

Besonders hoch ist der Eintrag von Sauerstoff bei **Kompressor-druckhaltungen**. Je höher der kompressorseitig zu erzeugende Vordruck, desto größer ist die Gefahr der Diffusion von Sauerstoff über die Membran. Noch wichtiger als bei der Pumpendruckhaltung sind hier

Membranqualität und –dicke. Besonders Anlagen, die täglich große Volumendehnungen aufweisen, sind problematisch und praktisch gemessene Sauerstoffgehalte von 0,3 bis 1,5 mg_{O2}/l keine Seltenheit. Betreiber müssen sich dieser Gefahr stets bewusst sein.

Von den am Markt angebotenen Entlüftungs- und Entgasungssystemen wurden vier unter Laborbedingungen längeren Testreihen unterzogen. Leider ist festzustellen, dass es für den Ein- und Mehrfamilienhausbereich bislang kein Gerät gibt, das eine wirkliche Entgasungsfunktion aufweist. Das für diesen Einsatz getestete Gerät – das bislang einzige in dieser Klasse – war ein kombiniertes Druckhaltungs-, Nachspeisungs- und Entgasungsgerät. Es konnte keine der drei Aufgaben zufriedenstellend erfüllen und kann deshalb derzeit noch nicht empfohlen werden.

Das Verfahren zur elektrolytischen Sauerstoffeliminierung wurde in einem reinen Kunststoffkreislauf getestet. Bei hohen Sauerstoffgehalten konnte das Gerät je Liter Geräteinhalt und Stunde 11 bis 15 mg O₂ abbauen. Die Wirkung derartiger Geräte ist jedoch geringer als das „einfache Korrosionspotential“ integrierter Stahlbauteile. Die in der Praxis beobachtete positive Wirkung durch Passivierung von Oberflächen und die integrierte Schlammfunktionsfunktion waren nicht nachweisbar. Der Aufbau geeigneter Laboreinrichtungen ist sehr kostenaufwendig. In Abstimmung mit Betreibern begleitete Feldtests mit gezielt entnehmbaren Teilstücken der Rohrleitungen scheinen Erfolg versprechender.

Besonders erfreulich sind die sehr guten Testergebnisse für die sowohl im Labor, als auch im Feldversuch intensiv vermessenen **Vakuumentgaser**. Der in Kapitel 3 vorgeschlagene **Gütegrad der Entgasung** ζ_i

$$\zeta_i = \frac{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Austritt,EG}}{\bar{m}_{i,TW} - \bar{m}_{i,Grenz}}$$

beschreibt, wie gut ein unentgaster Trinkwassermassestrom am Eintritt, bei einem Durchgang durch ein Entgasungsgerät, einen definierten Grenzwert bezüglich Sauerstoff (z.B. 0,1 mg_{O2}/l) oder Stickstoff (hier 10 mg_{N2}/l) erreicht. Beide aus der Serie entnommenen Testgeräte haben mit 1,6 bzw. 1,7 hervorragende Gütegrade der Entgasung bezüglich Stickstoff nachweisen können. Die Ergebnisse der Praxiseinsätze bestätigten diese positiven Ergebnisse umfänglich. Die Geräte sind für Netze bis 200 m³ konzipiert. Einer der Vakuumentgaser ist als Sonderanlage für Netze bis 10.000 m³ Netzinhalt erhältlich. Anhand der Stichprobenmessungen im Rahmen des Forschungsthemas kann auch dafür eine sehr gute Entgasungsleistung bezüglich Stickstoff bescheinigt werden. Die am Versuchsstand und in der Praxis getesteten Vakuumentgaser waren in allen Betriebspunkten sauerstoffdicht.

Trotz dieser positiven Ergebnisse seien Netzbetreibern, die direkt oder indirekt mit Erscheinungen erhöhten Gaseintrags bzw. mit der Bildung freier Gasblasen konfrontiert werden, dringend folgende Maßnahmen geraten:

- Überprüfung des Ruhedruckes (Umwälzpumpen Aus) und des Arbeitsdruckes (Umwälzpumpen Ein) in Zusammenhang mit der Art der Druckhaltung (Vor-, Mittel-, Enddruckhaltung)
- Kontrolle der Nachspeisemengen
- Überprüfung der Füll- und Nachspeisetechnologie
- Kontrolle der Wasserqualität von Betriebs- und Nachspeisewasser

Häufig kann schon die Überprüfung der Druckhaltung mit anschließendem Hochheizen der Anlage sowie gründlicher Entlüftung Abhilfe schaffen. Auf keinem Fall darf „blind“ eine Entgasung installiert werden, ohne die Ursachen möglichen unkontrollierten Gaseintrags sicher beseitigt zu haben.

In ausgedehnten Anlagen und solchen mit vielen dezentralen Entlüftungsstellen ist die Installation einer zentralen Entgasungsanlage generell zu empfehlen. Sie kann aufwendige Handentlüftungen ersetzen und ganzjährig für Wärmeübertrager, Kessel, Pumpen, Regeleinrichtungen etc. Belastungen durch die Wirkung freier und gelöster Gasblasen vermeiden bzw. reduzieren.

Egal ob mit oder ohne Entgasung, als Grenzwert für die möglichen Gaskomponenten im Kreislaufwasser können formuliert werden:

- SAUERSTOFF
 $\leq 0,02 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$ für salzhaltige und
 $\leq 0,05$ bis $0,1 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{l}$ für salzarme Fahrweise (s.a. Anlage 5.1)
- STICKSTOFF:
 $\leq 10 \text{ mg}_{\text{N}_2}/\text{l}$ bei Mindestüberdruck am Hochpunkt von $0,5 \text{ bar}_0$
- WASSERSTOFF und METHAN:
 $\leq 0,0 \text{ mg}_{\text{H}_2}/\text{l}$; $\leq 0,0 \text{ mg}_{\text{CH}_4}/\text{l}$, da Reaktionsprodukte von Korrosion ,z.T. MIC

Werden in Anlagen Methan oder Wasserstoff gefunden, so ist der Einbau einer Entgasung als einzige Maßnahme im Allgemeinen nicht ausreichend. Wird nach Prüfung aller anderen in Frage kommenden Ursachen eine Entgasung eingesetzt, so ist diese in bestimmten Intervallen außer Betrieb zu nehmen und zu prüfen, ob eine erneute Bildung von Methan bzw. Wasserstoff auftritt und somit unbedingt weitere Maßnahmen zur Vermeidung von Korrosionsschäden notwendig werden.

Es gibt auf dem Gebiet der Gase in kleinen und mittleren Heizungs- und Klimakältekreisläufen noch eine Reihe von Aufgaben.

So benötigt der **Praktiker** eine **einfach handhabbare Methode**, welche die **Quantität** der möglichen Bildung freier Gasblasen am Hochpunkt bestimmt. Erste Ideen sind vorhanden, bedürfen jedoch des Baus von Mustern sowie einer Validierung z.B. mit der hier vorgestellten quantitativ-qualitativen Messmethode.

Da am Markt Hersteller von Entgasungsgeräten operieren, die oft selbst nicht in der Lage sind Gasgehalte zu bestimmen, aber nach wie vor auf Basis völlig falsch interpretierter HENRY-Diagramme enorme Entgasungsleistungen offerieren, scheint es dringend geboten eine **Richtlinie für den Test von Entgasungsgeräten** zu erarbeiten. Sie sollte folgende Testschwerpunkte untersetzen:

1. Nachweis der Sauerstoffdichtheit der Geräte bei Eintritt von O₂-freiem Wasser
2. Bestimmung des Gütegrades der Entgasung bei Verwendung von Trinkwasser als zu entgasendes Medium bzgl. N₂ und O₂

Der Test der Sauerstoffdichtheit gemäß Punkt eins bzw. die Bestimmung des O₂-Eintrags sollte auch für alle Druckhaltesysteme eingeführt werden.

Die Ergebnisse der Arbeiten am AIF-Thema konnten zum Teil direkt in die Erarbeitung der neuen AGFW-Richtlinie 510 „Anforderungen an das Kreislaufwasser von Industrie- und Fernwärmeheizanlagen sowie Hinweise für deren Betrieb“ einfließen. Neben der eindeutigen Benennung der Gefahr des Sauerstoffeintrags bei verschiedenen Druckhalteverfahren sind bez. der Beladung mit Stickstoff folgende Formulierungen Bestandteil des zur Diskussion stehenden Entwurfs:

- *„Bei Verwendung von nicht entgastem Füll- und Ergänzungswasser ist als Folge der mit zunehmender Temperatur abnehmenden Löslichkeit mit der Ausscheidung von Stickstoff (Gasblasenbildung) zu rechnen, der zu Zirkulationsstörungen, störender Geräuscentwicklung und Erosionserscheinungen führen kann. Zutritt von Stickstoff aus der Atmosphäre ist im übrigen beim Auftreten von Unterdruckzuständen möglich. Für den störungsfreien Betrieb sind erfahrungsgemäß Stickstoffkonzentrationen < 10 mg N₂/ Liter Wasser bei mindestens 0,5 bar Überdruck am Hochpunkt anzustreben.“*
- Interpretation des Begriffs ‚Aussehen des Kreislaufwassers: klar‘ in der Tabelle ‚Richtwerte für das Kreislaufwasser direkt oder indirekt beheizter Systeme‘ :
... „Aussehen: Treten unmittelbar bei der Probenahme des Kreislaufwassers Trübungen durch Gasblasen auf, ist dies ein Hinweis auf mögliche Störungen im Betrieb.“

Mit dieser erstmaligen Verankerung in einer Richtlinie konnte ein wichtiges Ziel der Forschung erreicht werden.

7 Literatur

- /2.1/ Kruse, C.-L.:
Korrosion in der Sanitär- und Heizungstechnik
Krammer Verlag Düsseldorf , 2. Auflage 1992, ISBN 3-88382-050-4
- /2.2/ Nielsen, F.
Weniger Chancen für Installationsfehler
Sanitär- und Heizungstechnik, 1983, Heft 9
- /2.3/ Senczek, R.-W.
Umwälzpumpen - Einsatzbedingungen, Auswahl, Steuerung und Regelung
IKZ - Haustechnik, 1995, Heft 6
- /2.4/ D'Ans, Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker - Elemente, anorganische Verbindungen
und Materialien, Minerale. 4. Auflage, Band 3, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1998
ISBN 3-540-60035-3
- /2.5/ N.N.:
Gase in kleinen und mittleren Wasserheiznetzen. Schlussbericht zum AiF-
Forschungsvorhaben 11103/B, TU Dresden Institut für Energietechnik, November
1998
- /2.6/ Nielsen, F.
Weniger Chancen für Installationsfehler
Sanitär- und Heizungstechnik, 1983, Heft 9
- /2.7/ Senczek, R.-W.
Umwälzpumpen - Einsatzbedingungen, Auswahl, Steuerung und Regelung
IKZ - Haustechnik, 1995, Heft 6
- /2.8/ Vermeidung von Schäden in Warmwasserheizungsanlagen, wasserseitige Korrosion,
VDI 2035 Bl. 2
- /2.9/ Hopp, G.:
Fernwärmenetze mit unterschiedlicher Wasserqualität. AGFW-Seminar Wasserche-
mie, Mai 2001, München
- /2.10/ Mundo, A.:
Dänische Richtlinien für die Wasseraufbereitung in Fernwärmesystemen.
Vortrag AGFW-Vortragstagung, Essen 17.02.1998
- /2.11/ Flemming, G.:
Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems Proceedings of the Internati-
onal Workshop on Industrial Water Systems. Proceedings of the International Work

- shop on Industrial Biofouling and Biocorrosion, Stuttgart, September 13-14, 1990, Springer-Verlag 1991, S. 22-27
- /2.12/ N.N.
Bio-corrosion in a District Heating Peak Load Unit. journal ‚Energy & Environment‘ ;Danish Board of District heating 1999
- /2.13/ Sand, W.
Mikrobielle Schädigungsmechanismen. Werkstoff und Korrosion, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1994 (45) S. 10-16
- /2.14/ Schaule, G.:
Biofilme, Biofouling und deren ‚Bekämpfung‘. Vortrag Dechema-Kurs Biokorrosion und Biofouling in wasserführenden Systemen, Frankfurt/M. 2001
- /2.15/ Titz, J.-T.:
Mikrobielle Korrosion im Wasser. Vortrag Dechema-Kurs Biokorrosion und Biofouling in wasserführenden Systemen, Frankfurt/M. 2001
- /2.16/ Rühling, K.:
Erprobung eines mobilen Meßgerätes zur Bestimmung des Gesamtgasgehaltes von Heiznetzwasser. Bericht im Auftrag der STÜCKLIN & CIE AG; TU Dresden; Mai 1998
- /2.17/ Saran, H.
Bakterielle Verunreinigungen in Fernwärmesystemen. Vortrag auf dem Seminar ‚Wassertechnologie für Fortgeschrittene‘ der AGFW, München 2001
- /3.1/ Uhlmann, D.; Rühling, K.
Entgasung von kleinen und mittleren Wasserheiznetzen. EUROHEAT & POWER – Fernwärme International 9 + 10/1999
- /3.2/ Filipczyk, D.; Kühner, K.; Koukol, R.
Neuartige Entgasungsanlage DGS nach der Hohlfasermembranmethode in Betrieb bei der Energieversorgung Offenbach. EUROHEAT & POWER – Fernwärme International 1 + 2 /2000
- /3.3/ N.N.
Katalytische Entfernung von gelöstem Sauerstoff aus Wasser. Produktinformation der Bayer AG 1994
- /3.4/ N.N.
Gase in Wasserheizungen Teil 2. Produktinformation der OTTO GmbH & Co. KG 2000
- /5.1/ Klingner, S.; Rühling, K.
Gase in Wärmeversorgungssystemen, Bericht im Auftrag der Energieversorgung Halle, TU Dresden, Institut für Energietechnik, 04.07.1997
- /5.2/ Domke
Sauerstoffkorrosion in Gartenbauheizungsanlagen – ein verzwicktes Problem. Manuskript, eingereicht zur Veröffentlichung im Juni/Juli 2002 im TASPOmagazin, Thaler Verlag, Braunschweig

8 Begriffe, Formelzeichen, Indizes

Begriffe/Abkürzungen

Ca(HCO ₃) ₂	Calciumhydrogencarbonat
EPDM	Ethylene Propylene Diene Monomer
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
MIC	mikrobiell beeinflusste Korrosion (Microbiell Influenced Corrosion)
PWÜ	Plattenwärmeübertrager

Formelzeichen

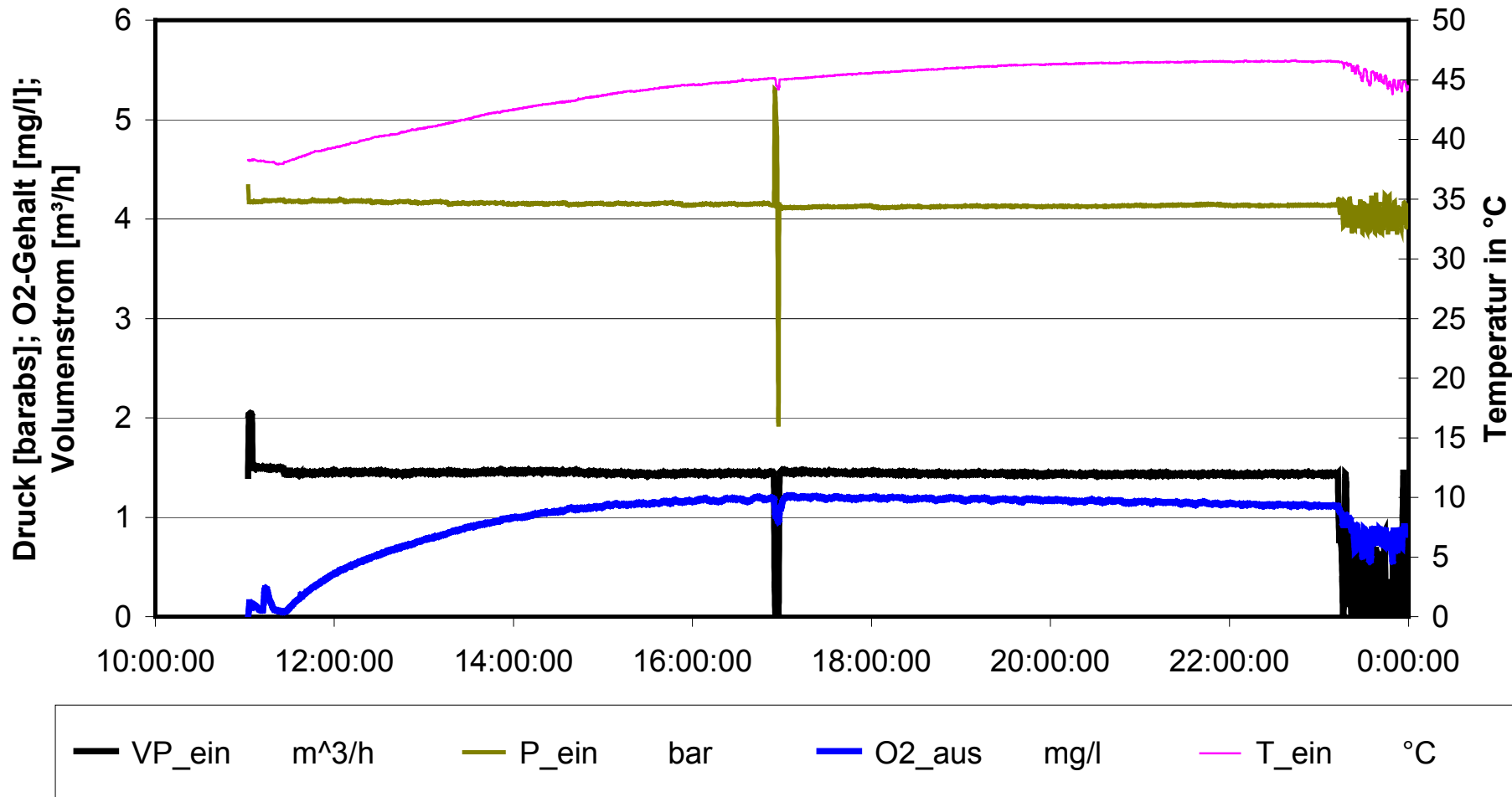
m, \bar{m}	Masse, spezifische Masse
T	Temperatur [K]
λ	technischer Löslichkeitskoeffizient
ρ	Dichte
ξ	Masseanteil
ψ	Volumenanteil
ζ	Gütegrad der Entgasung

Indizes

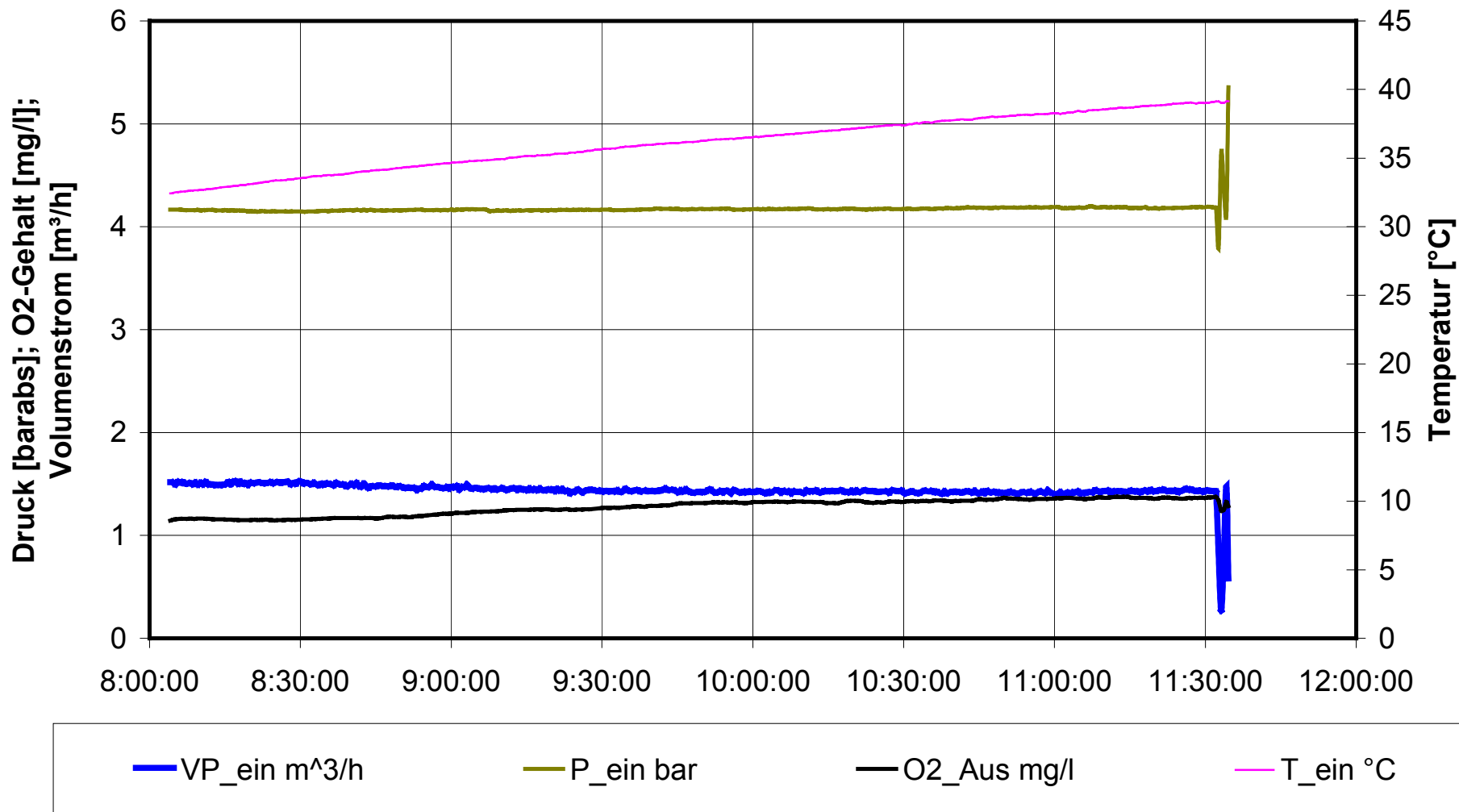
CH ₄	Methan
i	Gaskomponenten i = 1 ... n
H ₂	Wasserstoff
L	Lösung
N	Normzustand
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff

9 Anlagen

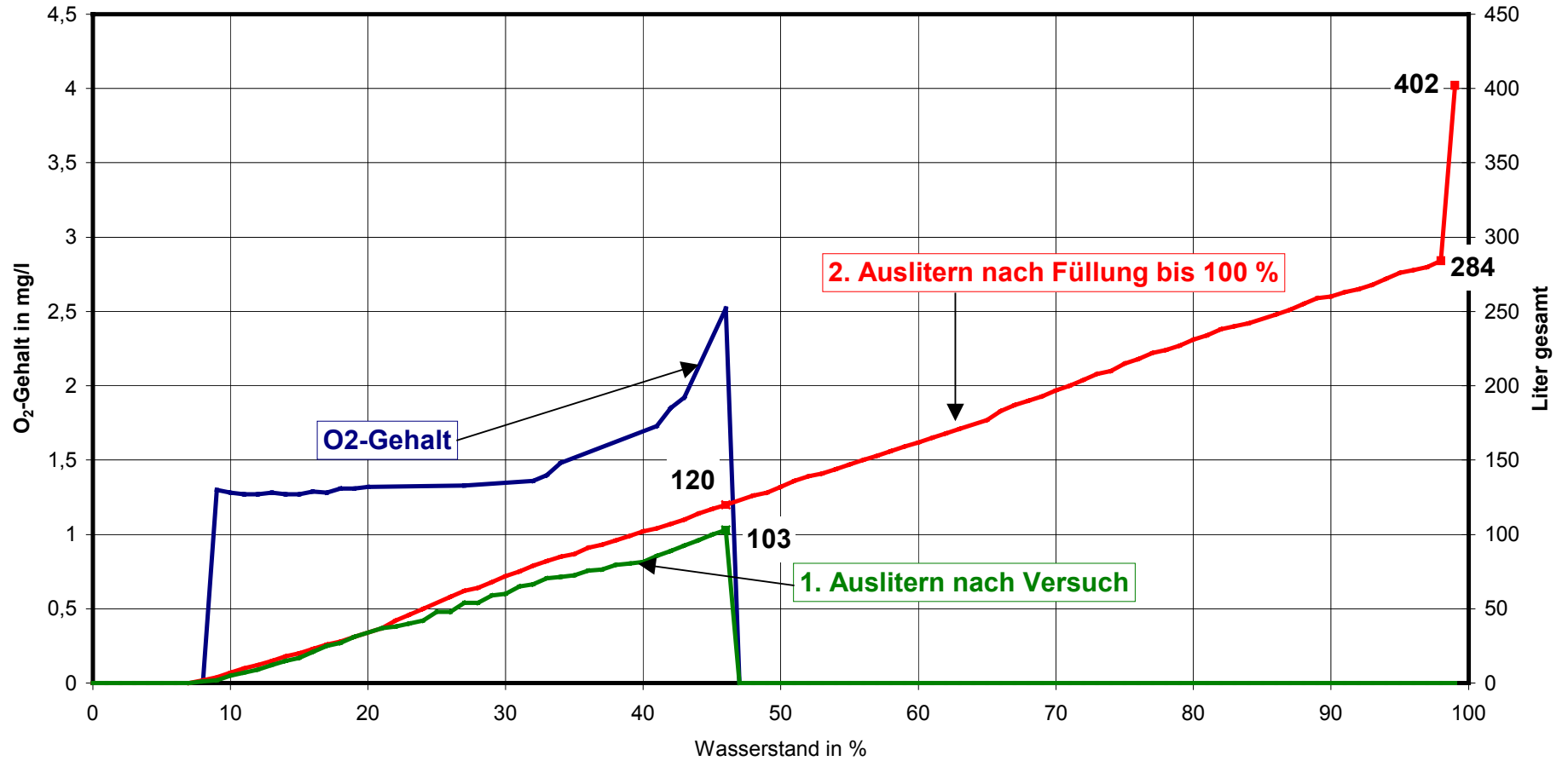
Anlage 4.1 - Versuch III.1 - 1. Tag Dauerentgasung EPDM-Stufenmembran -



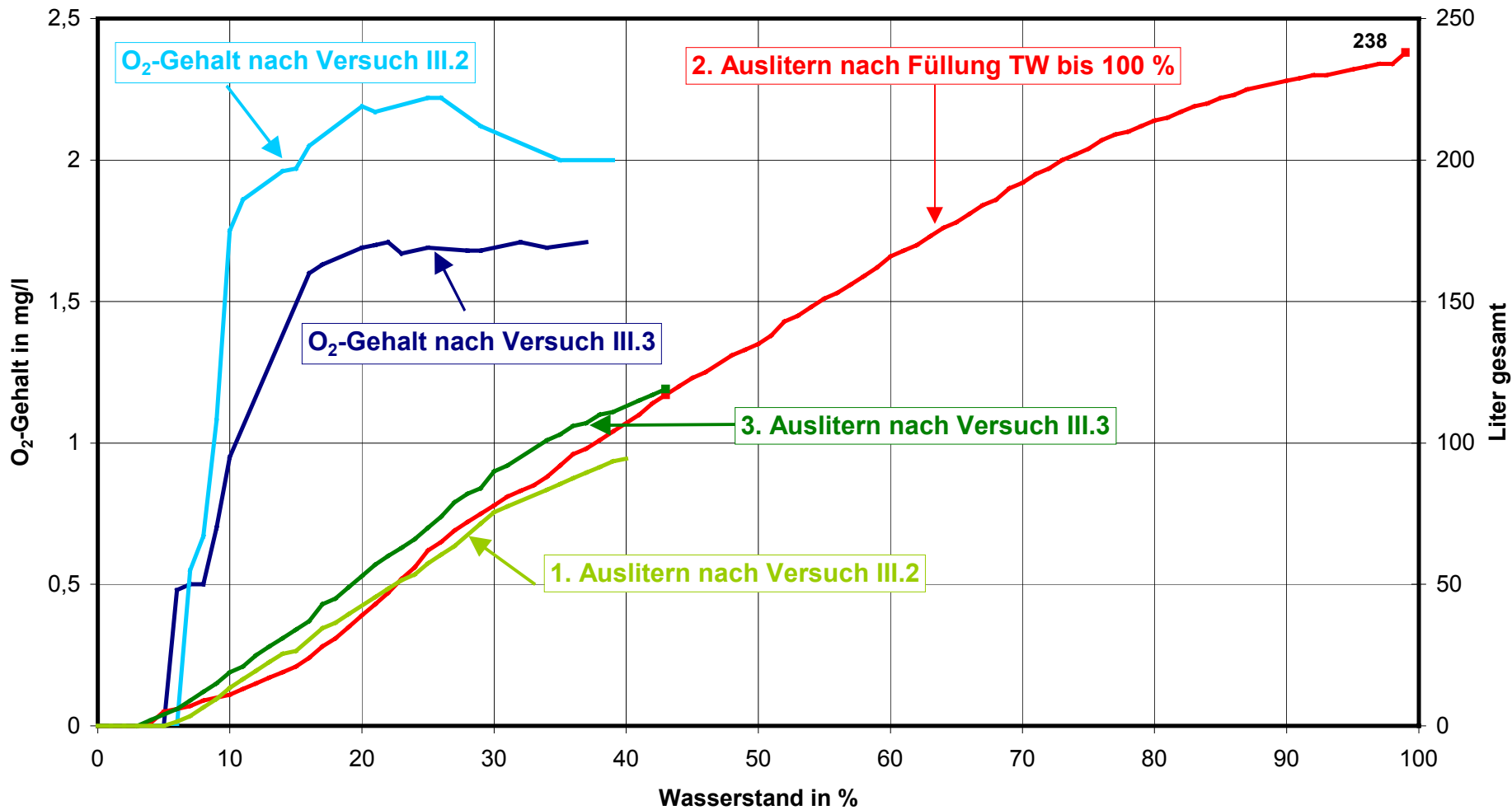
Anlage 4.2 - VersuchIII.1 - 2. Zyklus Dauerentgasung



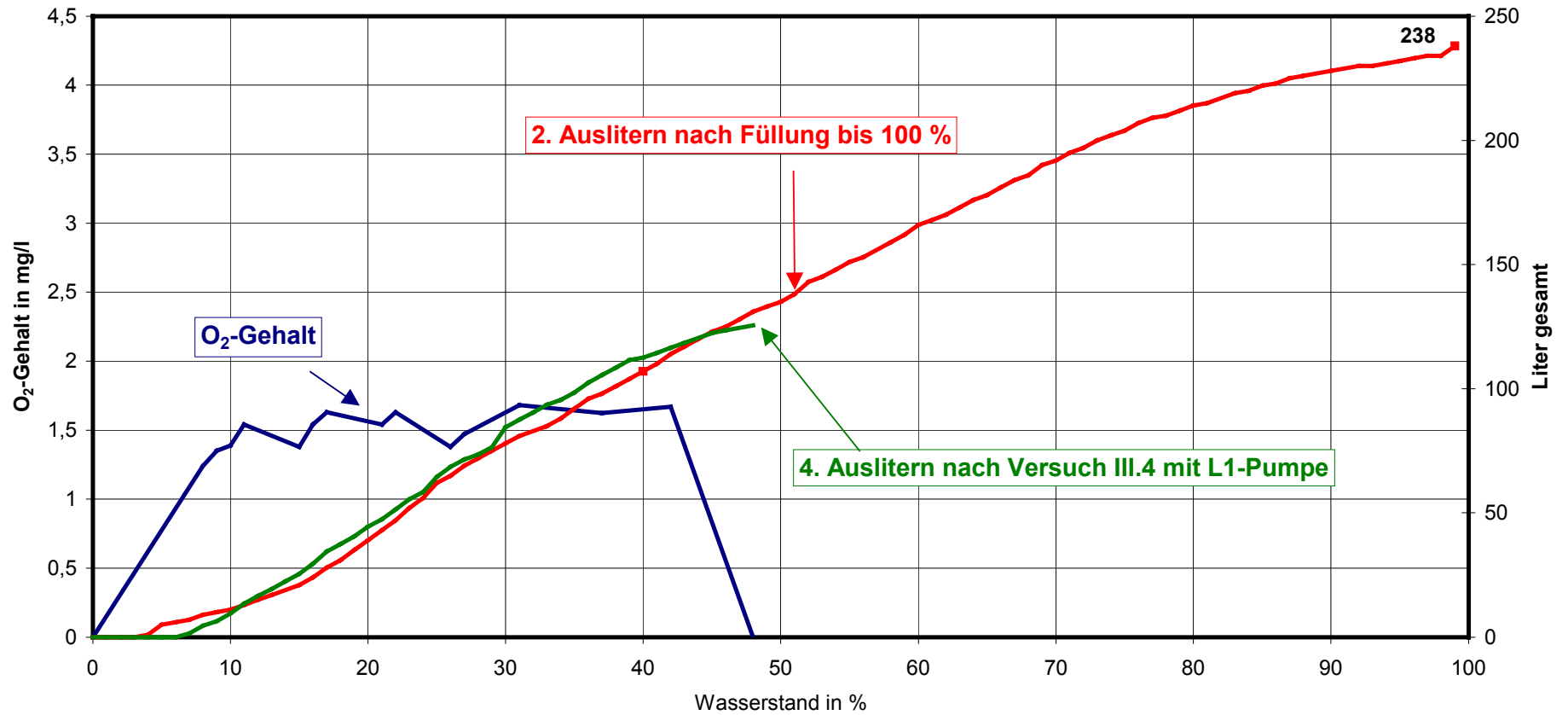
Anlage 4.3 - Auslitern Versuch III.1 - EPDM-Stufenmembran



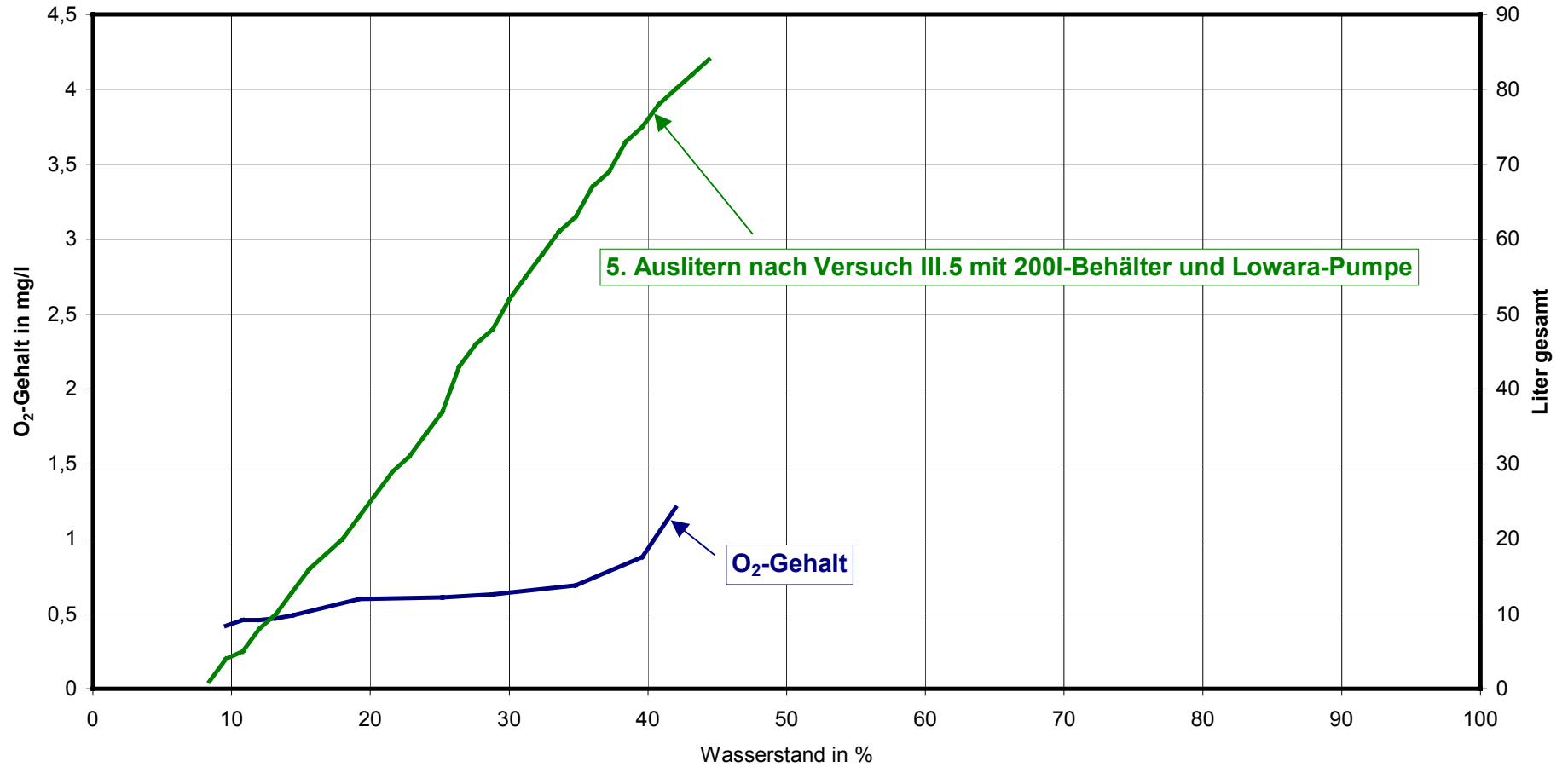
Anlage 4.4 - Versuche III.2 und III.3 - Butyl-Stufenmembran und S1-Pumpe unterschiedliche Fülltechnologien



Anlage 4.5 - Versuch III.4 - Butyl-Stufenmembran - Test mit L1-Pumpe



Anlage 4.6 Versuch III.5 Test mit Standard-200l-Behälter und L1-Pumpe



Anlage 5.1 VdTÜV- Merkblatt Technische Chemie 1466 (z.Z. noch AGFW-Merkblatt 5/15)

Wasserchemische Richtwerte für das Kreislaufwasser direkt oder indirekt beheizter Systeme

		salzarm		salzhaltig
el. Leitfähigkeit bei 25 °C	µS/cm	10 - 30	> 30 - 100	> 100 – 1500
Allgemeine Anforderungen	-	klar, ohne Sedimente		
pH-Wert bei 25 °C	-	9 – 10 ¹	9 – 10,5 ¹	9 – 10,5 ¹
Sauerstoff (O ₂)	mg/l	< 0,1 ²	< 0,05 ²	< 0,02 ^{2,3}
Erdalkalien (Ca + Mg)	mmol/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Phosphat (PO ₄) ¹	mg /l	< 5 ⁴	< 10 ⁴	< 15
Bei Einsatz von Sauerstoffbindemitteln:				
Hydrazin (N ₂ H ₄) ⁵	mg/l	0,3 – 3	0,3 – 3	0,3 – 3
Natriumsulfit (Na ₂ SO ₃)	mg/l	-	-	< 10

¹ Sollen die Bestimmungen der Trinkwasser-Verordnung /Trinkwasseraufbereitungs-Verordnung eingehalten werden, dürfen der pH-Wert 9,5 und die PO₄-Konzentration von 7 mg/l nicht überschritten werden

² Im Dauerbetrieb stellen sich normalerweise deutlich niedrigere Werte ein

³ Werden geeignete anorganische Korrosionsinhibitoren verwendet, kann die Sauerstoffkonzentration im Kreislaufwasser bis zu 0,1 mg/l betragen.

⁴ Für Heißwassererzeuger mit Rauchrohrheizflächen, z.B. Flammrohrkessel, ist als untere Phosphatkonzentration der halbe Maximalwert von 2,5 bzw. 5 mg/l PO₄ einzuhalten

⁵ Nur für Heizsysteme ohne direkte Trinkwassererwärmung.