



(10) **DE 10 2018 129 862 B4** 2023.12.21

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2018 129 862.5**
(22) Anmeldetag: **27.11.2018**
(43) Offenlegungstag: **28.05.2020**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.12.2023**

(51) Int Cl.: **C02F 9/00 (2023.01)**
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/70 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**perma-trade Wassertechnik GmbH, 71229
Leonberg, DE**

(74) Vertreter:
Herrmann Patentanwälte, 70173 Stuttgart, DE

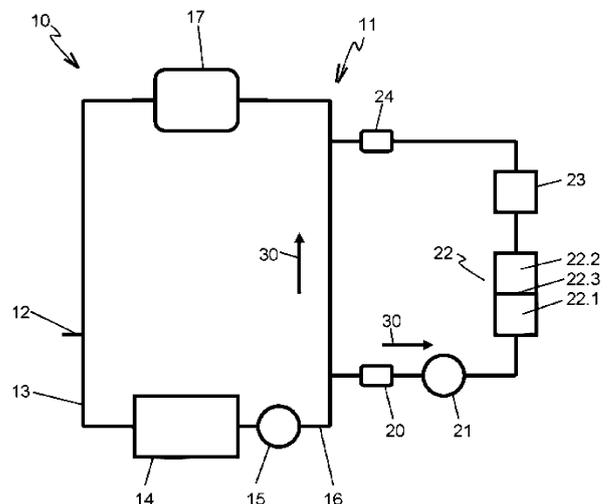
(72) Erfinder:
**Sautter, Michael, 71229 Leonberg, DE; Ende,
Dietmar, Dr., 71287 Weissach, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2013 102 426	A1
DE	1 136 646	A
DE	1 200 757	A
DD	63 334	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes von Heizungswasser**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes des Heizungswassers einer Heizungsanlage (10), dadurch gekennzeichnet, dass das Heizungswasser im Zirkulationsbetrieb durch einen ein Reduktionsmittel enthaltenden Kationenaustauscher, vorzugsweise einen stark sauren Kationenaustauscher oder ein Gemisch aus einem schwach sauren und einem stark sauren Kationenaustauscher, und/oder durch einen ein Reduktionsmittel enthaltenden Anionenaustauscher, vorzugsweise einen stark basischen Anionenaustauscher, geleitet wird, dass der in dem Heizungswasser enthaltene Sauerstoff beim zirkulierenden Durchfluss des Heizungswassers durch den Kationenaustauscher und/oder den Anionenaustauscher durch Reaktion mit dem Reduktionsmittel zumindest anteilig aus dem Heizungswasser entfernt wird, dass das Heizungswasser durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Kationenaustauscher geleitet wird, wobei der Kationenaustauscher anteilig in der Natriumform vorliegt, und/oder dass das Heizungswasser durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Anionenaustauscher geleitet wird, wobei der Anionenaustauscher anteilig in der OH-Form vorliegt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes des Heizungswassers einer Heizungsanlage.

[0002] Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes des Heizungswassers einer Heizungsanlage.

[0003] In Heiz- und Kühlkreisläufen gilt eingetragener Sauerstoff als Hauptverursacher von Korrosionsschäden. Während Salze und Kalk einfach mit Hilfe von Ionenaustauscherpatronen zur Enthärtung oder Entsalzung aus dem Füll- und Ergänzungswasser entfernt werden können, bleibt der Sauerstoffgehalt im Wasser dadurch unbeeinflusst.

[0004] Um zur Verhütung von Korrosionsschäden den im Wasser gelösten Sauerstoff zu entfernen, sind verschiedene Methoden bekannt. Physikalische Methoden, wie beispielsweise eine thermische Entgasung oder eine Vakuum-Entgasung, sind apparativ sehr aufwändig. Die Zudosierung chemischer organischer oder anorganischer Sauerstoffbindemittel, wie beispielsweise Natriumsulfit, erhöht die Leitfähigkeit des Systemwassers in der Regel deutlich und vergrößert dadurch grundsätzlich das Korrosionsrisiko. Elektrochemische Verfahren, bei denen eine Sauerstoffreduktion an vorzugsweise großen Kathodenflächen erfolgt, sind ebenfalls apparativ aufwändig, da eine potentiostatische Steuerung erforderlich ist und Möglichkeiten zur Entschlammung als auch zur Entlüftung (Gasbildung) geschaffen werden müssen. Zudem wird je nach System sogenannter Sekundärsauerstoff an der Anode erzeugt, der gesondert abgeschieden werden muss.

[0005] Aus der GB 788,112 A ist ein Verfahren zum Entfernen von Sauerstoff aus sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten, insbesondere aus Wasser, bekannt, wie dies beispielsweise für den Betrieb von Dampfkesseln oder für die Verwendung in chemischen Laboren erwünscht ist. Die Flüssigkeit wird dazu durch ein Ionenaustauscherharz geleitet, welches sauerstoffzehrende Materialien enthält. Als sauerstoffzehrende Materialien sind in der Flüssigkeit unlösliche Stoffe, beispielsweise Metalloxide oder Metallhydroxide, vorgeschlagen. Bei dem Ionenaustauscher kann es sich um einen Kationenaustauscher, beispielsweise in der Natriumform oder der Protonenform, um einen Anionenaustauscher oder um ein Gemisch aus beiden handeln. Der Sauerstoff wird dabei nicht durch einen Ionen-Austauschprozess entfernt, der Ionenaustauscher dient lediglich als Träger für das sauerstoffzehrende Material. Nachteilig verläuft die Reaktion zwischen den sauerstoffzehrenden Materialien und dem in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff vergleichsweise langsam. Dies gilt insbesondere bei niedrigen Temperaturen, wie

sie üblicherweise bei einer Anlage zugeführtem Frischwasser vorliegen. Es verbleibt somit auch nach der Behandlung ein großer Anteil des Sauerstoffs in dem Wasser, was zur Korrosion von Anlagenteilen führen kann.

[0006] Die DE 10 2005 036 356 A1 offenbart eine Wasserbehandlungseinrichtung für eine Heizungsanlage. In einem Behälter sind Ionenaustauscherelemente und in einer benachbarten Kammer des Behälters oder einem Zusatzbehälter ein Korrosionsschutzmittel bevorratet. Zur zumindest teilweisen Entmineralisierung des Heizungswassers wird die Wasserbehandlungseinrichtung beim Befüllen der Heizungsanlage von dem zugeführten Frischwasser durchströmt. Dabei wird auch der pH-Wert des Wassers auf einen gewünschten Wert eingestellt. Das Korrosionsschutzmittel, welches als Molybdat oder als Sauerstoffbindemittel ausgebildet sein kann, gibt chemische Bestandteile in das Wasser ab, wodurch die Korrosion von Anlagenteilen zumindest verringert wird. Die Zugabe von chemischen Sauerstoffbindemitteln erhöht jedoch, wie zuvor bereits ausgeführt, die Leitfähigkeit des Heizungswassers, was zu einem erhöhten Korrosionsrisiko führen kann.

[0007] Aus der DE 10 2008 003 327 A1 ist eine Wasserbehandlungseinrichtung für eine Heizungsanlage mit einer Entmineralisierungs- und Enthärtungseinrichtung, welche Ionenaustauscherelemente enthält, und einer nachgeschalteten pH-Wert-Stabilisierungseinheit bekannt. Die pH-Wert-Stabilisierungseinheit weist einen wasserdurchströmten Behälter auf, in dem ein pH-Stabilisator zur Stabilisierung des von den Ionenaustauscherelementen geschaffenen pH-Wertes angeordnet ist. Zum Befüllen einer Heizungsanlage wird die Entmineralisierungs- und Enthärtungseinrichtung mit der nachgeschalteten pH-Wert-Stabilisierungseinheit in den Frischwasserzulauf der Heizungsanlage geschaltet und von dem Frischwasser durchströmt. Dabei wird das Wasser zumindest teilweise entmineralisiert, in seinem pH-Wert eingestellt und der pH-Wert stabilisiert.

[0008] Die DE 10 2009 022 437 A1 beschreibt eine Vorrichtung zur Behandlung von in Leitungen geführtem Wasser, um einer Korrosion der Wasserleitungen vorzubeugen. Dazu wird das Wasser durch eine als Festbett ausgebildete Mischbettelektrode geleitet, welche zusätzlich zu einen Korrosionsschutz bewirkenden Phosphatteilchen zur Vergrößerung einer Elektrodenoberfläche elektrisch leitfähige Teilchen aufweist. Durch Anlegen einer Gleichspannung kann der pH-Wert des Wassers eingestellt und die Löslichkeit der verwendeten, vorzugsweise schwer löslichen Phosphate beeinflusst werden, so dass eine gezielte Einbringung von Phosphat in das Wasser ermöglicht wird.

[0009] Aus der DE 10 2013 102 426 A1 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Einstellen des pH-Wertes des Heizungswassers eine Heizungsanlage bekannt. Dabei wird das Heizungswasser im Zirkulationsbetrieb durch eine Entmineralisierungseinrichtung, die eine Mischbetteinheit aufweist, geleitet und entmineralisiert. Durch die OH⁻-Abgabe des Anionenaustauschers wird das Heizungswasser zunächst auf einen höheren pH-Wert gebracht und kann dadurch auf einen gewünschten pH-Wert eingestellt werden. Soll der pH-Wert gesenkt werden, wird das Heizungswasser solange durch die Entmineralisierungseinrichtung und die Mischbetteinheit geleitet, bis der Anionenaustauscher erschöpft ist. Der pH-Wert wird jetzt durch die H⁺-Abgabe des Kationenaustauschers abgesenkt. Die Mischbetteinheit ist in einer Bypassleitung zum Hauptstrom des Heizkreislaufes angeordnet und wird entsprechend nur von einem Teilstrom des in dem Heizkreislauf zirkulierenden Heizungswassers durchströmt.

[0010] Die DE 10 2014 103 163 A1 zeigt eine Steuerungseinrichtung, welche es ermöglicht, mit Hilfe einer Entmineralisierungseinrichtung, die einen Kationenaustauscher und einen Anionenaustauscher enthält, den pH-Wert des Heizungswassers durch Vorgabe der Materialien der in der Heizungsanlage verwendeten Komponenten auf geeignete Werte einzustellen, um deren Korrosion zumindest gering zu halten. Dabei ist die Entmineralisierungseinrichtung der Wasserbehandlungseinrichtung in einem Nebenstrom zu dem Heizungswasserkreislauf der Heizungsanlage geschaltet, so dass ein Teilstrom des Heizungswassers durch die Entmineralisierungseinrichtung zirkuliert. Durch die zyklische Behandlung kann der pH-Wert des Heizungswassers an den gewünschten Bereich herangeführt werden.

[0011] DD 63 334 A1 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Oxidations- und Reduktionsmitteln, insbesondere Sauerstoff, aus wässrigen Lösungen mittels Anionen- oder Kationentauschern.

[0012] Aus DE 1 200 757 A ist ein Verfahren zur Entfernung von in Wasser gelöstem Sauerstoff mit Hilfe von mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln beladenen Ionentauschern bekannt. Hierbei werden Anionentauscherharze eingesetzt, welche mit Polysulfid beladen sind.

[0013] DE 1 136 646 A beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von in elektrolytfreiem Wasser gelöstem Sauerstoff mit Hilfe von Anionentauscherharzen. Hierbei sind die Anionentauscherharze mit Dithionit beladen.

[0014] Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Sauerstoff mit geringem apparativen Aufwand aus dem Heizungswasser

einer Heizungsanlage entfernt werden kann, ohne dass dem Heizungswasser Sauerstoffbindemittel zudosiert werden müssen.

[0015] Es ist auch Aufgabe der Erfindung, eine einfach zu handhabende und kostengünstige Vorrichtung bereitzustellen, mit welcher Sauerstoff aus dem Heizungswasser einer Heizungsanlage entfernt werden kann.

[0016] Die das Verfahren betreffende Aufgabe der Erfindung wird mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

[0017] Das Reduktionsmittel ist eine sauerstoffzehrende Chemikalie. Wird das Heizungswasser mit dem Reduktionsmittel in Kontakt gebracht, so wird ein Teil des in dem Heizungswasser gelösten Sauerstoffs durch Reaktion mit dem Reduktionsmittel entfernt. Durch den Zirkulationsbetrieb wird das Heizungswasser wiederholt durch den Kationenaustauscher bzw. den Anionenaustauscher mit dem darin enthaltenen Reduktionsmittel geleitet, wobei in jedem Umlauf ein Teil des Sauerstoffs aus dem Heizungswasser entfernt wird. Dadurch wird der Sauerstoff auch bei vergleichsweise langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen dem Reduktionsmittel und dem Sauerstoff vollständig oder nahezu vollständig aus dem Heizungswasser beseitigt. Da der das Reduktionsmittel tragende Kationenaustauscher bzw. der das Reduktionsmittel tragende Anionenaustauscher in den Heizungswasserkreislauf integriert sind, wird Ihnen warmes Heizungswasser zugeführt. Durch die vergleichsweise hohe Wassertemperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Reduktionsmittel und dem Sauerstoff gegenüber der Behandlung von kaltem Frischwasser, wie es beispielsweise beim Befüllen oder beim Nachfüllen der Heizungsanlage zugeführt wird, merklich erhöht oder die Reaktion wird in Abhängigkeit von dem verwendeten Reduktionsmittel durch die hohen Temperaturen erst ermöglicht, was zu einer verbesserten Sauerstoffentfernung führt. Durch die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Heizungswasser wird die Korrosion von Bauteilen der Heizungsanlage, insbesondere von aus Schwarzstahl hergestellten Bauteilen, erheblich herabgesetzt.

[0018] In Umlaufsystemen mit unkontrollierten Sauerstoffzutritt, beispielsweise in Heizungsanlagen mit diffusionsoffenen Fußbodenrohren, oben liegenden offenen Ausgleichsbehältern oder einer unzureichenden Druckhaltung, gelangt permanent Sauerstoff in das Heizungswasser. Durch die stetige Sauerstoffentfernung durch das in den Umlauf eingebrachte Reduktionsmittel wird dieser zugeführte Sauerstoff aus dem Heizungswasser entfernt. Das Verfahren kann also insbesondere auch bei korro-

sionstechnisch nicht geschlossenen Heizungsanlagen vorteilhaft eingesetzt werden.

[0019] Der mit Reduktionsmittel beladene Ionenaustauscher kann einfach und kostengünstig und ohne hohen apparativen Aufwand in einen Heizungswasserkreislauf eingebracht werden. Vorteilhaft werden dem Heizungswasser keine sauerstoffbindenden Chemikalien zugesetzt.

[0020] Vorteilhaft kann es vorgesehen sein, dass ein Hauptstrom des Heizungswassers oder ein von dem Hauptstrom abgezwigter Nebenstrom des Heizungswassers durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Kationenaustauscher und/oder durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Anionenaustauscher geleitet wird. Bei im Hauptstrom angeordnetem Kationenaustauscher und/oder Anionenaustauscher wird in jedem Umlauf das Heizungswasser vollständig an dem Reduktionsmittel vorbeigeführt. Dadurch wird in wenigen Zyklen und damit nach kurzer Zeit eine deutliche Reduzierung des Sauerstoffgehaltes erreicht. Werden der Anionenaustauscher bzw. der Kationenaustauscher von einem von dem Hauptstrom abgezweigten Nebenstrom des Heizungswassers durchströmt, so wird in jedem Umlauf nur ein Teil des Heizungswassers dem Reduktionsmittel zugeführt. Vorteilhaft wird bei einer solchen Anordnung der Strömungswiderstand innerhalb des Hauptstroms des Heizungswasserkreislaufs durch den Kationenaustauscher bzw. Anionenaustauscher nicht erhöht. Der Kationenaustauscher und der Anionenaustauscher können für kleinere Volumenströme ausgelegt werden. Zum Austausch des Kationenaustauschers bzw. Anionenaustauschers muss lediglich der Nebenstrom unterbrochen werden, während das Heizungswasser weiterhin im Hauptstrom zirkulieren kann. Der Betrieb der Heizungsanlage muss somit zum Austausch des Kationenaustauschers bzw. des Anionenaustauschers nicht unterbrochen werden.

[0021] Der Kationenaustauscher und/oder der Anionenaustauscher können so lange von dem Heizungswasser durchströmt werden, bis die gewünschte Wasserqualität erreicht ist. Danach kann der Durchfluss durch den Nebenstrom unterbrochen werden oder der Kationenaustauscher und/oder der Anionenaustauscher können aus dem Hauptstrom entfernt werden. Es ist somit möglich, den Kationenaustauscher und/oder den Anionenaustauscher nur zeitweise mit dem Heizungswasserkreislauf zu verbinden. Kriterien zur Bewertung der Wasserqualität umfassen insbesondere den Sauerstoffgehalt, die Leitfähigkeit und/oder den pH-Wert des Heizungswassers. Das Heizungswasser wird vorzugsweise so lange durch den Kationenaustauscher und/oder den Anionenaustauscher geführt, bis der Sauerstoffgehalt und/oder die Leitfähigkeit und oder der pH-Wert des Heizungswassers in einem jeweils gewünschten Sollbereich liegen.

[0022] Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass das Heizungswasser durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Kationenaustauscher geleitet wird und dass der Kationenaustauscher anteilig, vorzugsweise zu einem Volumenanteil in einem Bereich von 10 % bis 50 %, in der Natriumform vorliegt. Beim Durchfluss des Heizungswassers durch einen derart ausgebildeten Kationenaustauscher wird Sauerstoff aus dem Wasser entfernt und das Heizungswasser gleichzeitig, insbesondere durch den Austausch von in dem Wasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumionen gegen die an dem Kationenaustauscher angelagerten Natriumionen, enthärtet.

[0023] Ist gemäß der Erfindung vorgesehen, dass das Heizungswasser durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Anionenaustauscher geleitet wird und dass der Anionenaustauscher anteilig, vorzugsweise zu einem Volumenanteil in einem Bereich von 10 bis 50 %, in der OH-Form vorliegt, so kann durch Reaktion mit dem Reduktionsmittel der Sauerstoff aus dem Heizungswasser entfernt und gleichzeitig durch Abgabe von OH⁻ an das Heizungswasser das Heizungswasser, vorzugsweise entsprechend der Heizungswasserrichtlinie VDI 2035, alkalisiert werden. Es wird so eine gezielte Einstellung des pH-Wertes des Heizungswassers ermöglicht. Durch geeignete Wahl des pH-Wertes kann die Korrosion von Anlageteilen der Heizungsanlage weiter verringert werden. So kann beispielsweise der pH-Wert in einen Zielbereich von 8,2 bis 9,0 eingestellt werden, wie er für den Betrieb von Heizungsanlagen, in denen Aluminiumbauteile verwendet sind, geeignet ist.

[0024] Eine mögliche Erfindungsvariante ist dergestalt, dass das Heizungswasser nach dem Anionenaustauscher oder nach dem Kationenaustauscher durch eine Mischbettpatrone geleitet wird und/oder dass das Heizungswasser im Hauptstrom oder im Nebenstrom durch eine Mischbettpatrone geleitet wird. Durch die im Umlaufwasser eingesetzte Mischbettpatrone können mögliche Nebenprodukte entfernt werden. Abhängig von dem verwendeten Ionenaustauscher und dem vorgesehenen Reduktionsmittel können verschiedene Nebenprodukte, beispielsweise Eisen(III)hydroxid bei einem mit Eisenionen beladenen Kationenaustauscher oder Sulfat bei einem mit Sulfitionen beladenen Anionenaustauscher, in das Heizungswasser eingebracht werden. Eisen(III)hydroxid kann innerhalb der Heizungsanlage zur Schlamm- und Sulfatbildung führen, während sich Sulfat korrosionschemisch ungünstig auswirkt. Diese und vergleichbare Nebenprodukte können mit Hilfe der Mischbettpatrone aus dem Heizungswasser entfernt werden. Die Mischbettpatrone kann unmittelbar nach einem Anionenaustauscher bzw. einem Kationenaustauscher in dem Hauptstrom oder dem Nebenstrom des Heizungswasserkreislaufs angeordnet sein. Sie wird dann lediglich von dem Heizungswas-

ser durchströmt, wenn auch der Anionenaustauscher bzw. der Kationenaustauscher durchströmt werden. Die Mischbettpatrone kann jedoch auch unabhängig von dem Anionenaustauscher bzw. dem Kationenaustauscher innerhalb des Heizkreislaufes, beispielsweise im Haupt- oder im Nebenstrom, angeordnet und betrieben werden.

[0025] Um durch die Sauerstoffentfernung in das Heizungswasser eingebrachte Nebenprodukte aus dem Heizungswasser zu entfernen, kann es vorgesehen sein, dass das Heizungswasser nach dem Anionenaustauscher oder nach dem Kationenaustauscher durch einen Filter, insbesondere durch einen Tiefenfilter, geleitet wird und/oder dass das Heizungswasser im Hauptstrom oder im Nebenstrom durch einen Filter, insbesondere durch einen Tiefenfilter, geleitet wird. Der Filter kann alternativ oder zusätzlich zu einer Mischbettpatrone in dem Heizungswasserkreislauf integriert sein. Der Filter kann unmittelbar nach einem Anionenaustauscher bzw. einem Kationenaustauscher in dem Hauptstrom oder dem Nebenstrom des Heizwasserreislaufes angeordnet sein. Er wird dann lediglich von dem Heizungswasser durchströmt, wenn auch der Anionenaustauscher bzw. der Kationenaustauscher durchströmt werden. Der Filter kann jedoch auch unabhängig von dem Anionenaustauscher bzw. dem Kationenaustauscher innerhalb des Heizkreislaufes, beispielsweise im Haupt- oder im Nebenstrom, angeordnet und betrieben werden.

[0026] Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem in dem Heizungswasser gelösten Sauerstoff und dem Reduktionsmittel kann dadurch erreicht werden, dass das Heizungswasser im Vorlauf der Heizungsanlage durch den Kationenaustauscher und/oder den Anionenaustauscher geleitet wird. Im Vorlauf der Heizungsanlage weist das Heizungswasser eine hohe Temperatur auf. Durch die hohen Temperaturen wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Sauerstoff und dem Reduktionsmittel merklich angehoben bzw. wird die Reaktion zwischen dem Sauerstoff und dem Reduktionsmittel in Abhängigkeit von dem verwendeten Reaktionsmittel erst ermöglicht. Es wird so eine effiziente Entfernung des Sauerstoffs aus dem Heizungswasser erreicht.

[0027] Die die Vorrichtung betreffende Aufgabe der Erfindung wird mit den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst. Hierbei ist es vorgesehen, dass in einem Hauptstrom oder in einem von dem Hauptstrom abgezweigten Nebenstrom eines Heizungswasserkreislaufes der Heizungsanlage eine von dem Heizungswasser durchströmte Kationenaustauscherpatrone angeordnet ist, dass die Kationenaustauscherpatrone einen stark sauren Kationenaustauscher oder ein Gemisch aus einem schwach sauren und einem stark sauren Kationen-

austauscher aufweist und dass der Kationenaustauscher mit einem Reduktionsmittel für Sauerstoff beladen ist und/oder dass in einem Hauptstrom oder in einem Nebenstrom eines Heizungswasserkreislaufes der Heizungsanlage eine von dem Heizungswasser durchströmte Anionenaustauscherpatrone angeordnet ist, dass die Anionenaustauscherpatrone einen stark basischen Anionenaustauscher aufweist und dass der Anionenaustauscher mit einem Reduktionsmittel für Sauerstoff beladen ist.

[0028] Das Heizungswasser wird im Umlauf durch die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone geleitet und dabei in Kontakt mit dem Reduktionsmittel gebracht. Entsprechend den Ausführungen zu dem Verfahren reagiert der in dem Heizungswasser enthaltene Sauerstoff mit dem Reduktionsmittel und wird dadurch aus dem Heizungswasser entfernt. Vorteilhaft wird das Heizungswasser im Zirkulationsbetrieb durch die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone gelenkt. Der Sauerstoff kann somit über mehrere Zyklen aus dem Heizungswasser entfernt werden. Dies ermöglicht auch bei vergleichsweise langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen dem Sauerstoff und dem Reduktionsmittel die vollständige oder nahezu vollständige Entfernung des in dem Heizungswasser gelösten Sauerstoffs. Da die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone nicht in einem Frischwasserzulauf der Heizungsanlage, sondern innerhalb des Heizungswasserkreislaufes angeordnet sind, werden sie von warmen Heizungswasser durchströmt. Die vergleichsweise hohen Temperaturen des Heizungswassers führen gegenüber einer Anordnung der Ionenaustauscherpatronen in einem Frischwasserzulauf der Heizungsanlage zu einer merklichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Sauerstoff und dem Reduktionsmittel, was ebenfalls zu einer effizienten Entfernung des Sauerstoffs aus dem Heizungswasser beiträgt. Bestimmte, in Abhängigkeit von dem verwendeten Reduktionsmittel erforderliche Redox-Reaktionen werden durch die erhöhte Wassertemperatur erst ermöglicht. Die Heizungsanlage kann korrosionstechnisch nicht geschlossen ausgeführt sein. Eine solche korrosionstechnisch nicht geschlossene Heizungsanlage kann diffusionsoffene Fußbodenheizungsrohre, obenliegend offene Ausgleichsbehälter oder eine unzureichende Druckhaltung aufweisen. In solchen Heizungsanlagen gelangt Sauerstoff unkontrolliert in das Heizungswasser. Durch die Anordnung der Ionenaustauscherpatrone mit dem Reduktionsmittel in das Umlaufwasser wird vorteilhaft der während des Betriebes der Heizungsanlage in das Heizungswasser eingebrachte Sauerstoff entfernt.

[0029] Sauerstoff kann im Umlaufbetrieb einer Heizungsanlage dann effizient aus dem Heizungswas-

ser entfernt werden, wenn als Reduktionsmittel an dem Kationenaustauscher eine Chemikalie in einer von ihrer maximalen Oxidationsstufe abweichenden Oxidationsstufe vorgesehen ist, vorzugsweise wenn an dem Kationenaustauscher ein Reduktionsmittel in Form von zweiwertigem Eisen vorgesehen ist. Der in dem Heizungswasser gelöste Sauerstoff kann an dem Kationenaustauscher adsorbierten Reduktionsmittel Elektronen aufnehmen. Dabei wird das Reduktionsmittel oxidiert. Vorteilhaft weist das auf eine höhere Oxidationsstufe oxidierte Reduktionsmittel eine höhere Affinität zu dem Kationenaustauscher auf als das in der niedrigeren Oxidationsstufe vorliegende Reduktionsmittel. Dadurch wird verhindert, dass das Reduktionsmittel in größeren Mengen an das Heizungswasser abgegeben wird.

[0030] Ein Reduktionsmittel in Form von zweiwertigem Eisen kann einfach mit einem Kationenaustauscher verbunden werden. Wird einem derart in seiner Eisenform vorliegenden Kationenaustauscher Heizungswasser mit darin gelöstem Sauerstoff zugeführt, so reagiert der Sauerstoff mit dem zweiwertigen Eisen gemäß der Reaktionsgleichung



[0031] Das gebildete dreiwertige Eisen weist gemäß der Selektivitätsreihen für Ionenaustauscherharze eine höhere Affinität zu dem Kationenaustauscher auf als das zweiwertige Eisen, sodass es überwiegend an dem Kationenaustauscher gebunden bleibt und nicht an das Heizungswasser abgegeben wird. Schlamm- und Eisen(III)hydroxidbildung im Heizungswasser, beispielsweise durch Ausbildung von Eisen(III)hydroxid, kann so vermieden oder zumindest verringert werden.

[0032] Vorzugsweise kann es vorgesehen sein, dass bei dem stark sauren Kationenaustauscher zumindest anteilig Wasserstoffionen H^+ gegen Ionen des Reduktionsmittels, vorzugsweise gegen zweiwertige Eisenionen Fe^{2+} , ersetzt sind. Zur Herstellung eines geeigneten Kationenaustauschers kann beispielsweise ein in seiner H-Form vorliegender, stark saurer Kationenaustauscher mit Eisen(II)sulfat in die Eisenform konvertiert werden. Dabei werden jeweils 2 H^+ -Ionen durch das oxidationsempfindliche bzw. sauerstoffzehrende Fe^{2+} -Ion ersetzt. Es ist möglich, die Wasserstoffionen des stark sauren Kationenaustauschers nahezu vollständig durch Ionen des Reduktionsmittels, vorzugsweise durch Fe^{2+} -Ionen, zu ersetzen. Ein derartiger Kationenaustauscher ist für die Entfernung von Sauerstoff aus dem Heizungswasser optimiert. Wird nur ein Anteil der Wasserstoffionen durch zweiwertige Eisenionen ersetzt, so kann der Kationenaustauscher durch Reaktion des Sauerstoffs mit dem zweiwertigen Eisen den Sauerstoff aus dem Heizungswasser entfernen und gleichzeitig in seiner bekannten Funktion in dem Wasser geführte Kationen, beispielsweise

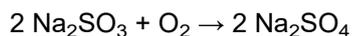
Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Si^{4+} , durch Wasserstoffionen ersetzen. In Kombination mit einem basischen Anionenaustauscher kann so das Heizungswasser entsalzt werden.

[0033] Um neben der Entfernung von Sauerstoff auch eine Enthärtung des Heizungswassers zu bewirken, ist es vorgesehen, dass in der Kationenaustauscherpatrone ein Kationenaustauscher in der Natriumform angeordnet ist, bei dem ein Anteil der Natriumionen durch das Reduktionsmittel, vorzugsweise durch ein Reduktionsmittel in Form von zweiwertigem Eisen, ersetzt ist. Der in dem Heizungswasser gelöste Sauerstoff wird durch Reaktion mit dem zweiwertigen Eisen entfernt, während die Enthärtung des Heizungswassers durch Austausch der in dem Heizungswasser geführten Calcium- und Magnesiumionen durch Natriumionen erfolgt. Durch die auf diese Weise durchgeführte Enthärtung wird vorteilhaft der pH-Wert des Heizungswassers nicht verändert. Ein derartiger zum Teil in der Natriumform und zum Teil in der Eisenform vorliegender Kationenaustauscher kann dadurch erzeugt werden, dass, ausgehend von einem in seiner Wasserstoffform vorliegenden Kationenaustauscher, zunächst alle oder nahezu alle Wasserstoffatome durch Natrium ersetzt werden und dann ein Teil des Natriums durch zweiwertiges Eisen Fe^{2+} ersetzt wird. Dabei wird der Umstand ausgenutzt, dass mehrwertige Ionen eine höhere Affinität zu dem Kationenaustauschermaterial aufweisen, dass also Fe^{2+} eine größere Affinität zu dem Kationenaustauschermaterial aufweist als Na^+ . Na^+ kann somit bei entsprechender Prozessführung anteilig durch Fe^{2+} ersetzt werden.

[0034] Um typisch zusammengesetzte Heizungswasser sowohl zu enthärten als auch von dem darin gelösten Sauerstoff zu befreien, hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, dass der Kationenaustauscher mit dem Reduktionsmittel zu einem Volumenanteil von 10 bis 50 % in der Natriumform vorliegt. In diesem Verhältnis zwischen dem Natriumanteil und dem Reduktionsmittelanteil sind die jeweiligen Kapazitäten derart aufeinander abgestimmt, dass eine in etwa gleich große Wassermenge enthärtet und vom Sauerstoff befreit werden kann.

[0035] Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltungsvariante der Erfindung kann es vorgesehen sein, dass als Reduktionsmittel an dem Anionenaustauscher Sulfitionen vorgesehen sind. Sulfitionen wirken sauerstoffzehrend. Bei Kontakt mit dem Heizungswasser reagieren sie mit dem in dem Heizungswasser gelösten Sauerstoff, wobei der Sauerstoff reduziert und das Sulfition SO_3^{2-} zum Sulfation SO_4^{2-} oxidiert wird. Vorteilhaft weist das Sulfation eine höhere Affinität zu dem Anionenaustauscher auf als die reduzierte Form des Sulfits. Dadurch wird vermieden, dass das Umlaufwasser zu stark mit der sauerstoffzehrenden Chemikalie belastet

wird. Die Reaktion zwischen dem Sauerstoff und dem Sulfition kann beispielsweise gemäß der Reaktionsgleichung



erfolgen. Die Reaktion des Sulfits mit dem Sauerstoff erfolgt erst bei höheren Temperaturen. Da das Reduktionsmittel vorteilhaft in dem Umlauf des warmen Heizungswassers angeordnet ist, kann die Reaktion stattfinden.

[0036] Vorzugsweise kann es vorgesehen sein, dass bei dem Anionenaustauscher anteilig Hydroxidionen OH^- gegen Ionen des Reduktionsmittels, vorzugsweise gegen Sulfitionen SO_3^{2-} , ersetzt sind. Neben der Reduktion des in dem Heizungswasser geführten Sauerstoffs durch Reaktion mit dem Reduktionsmittel kann das Heizungswasser durch Austausch darin gelöster Anionen gegen Hydroxidionen alkalisiert werden. Auf diese Weise kann der pH-Wert des Heizungswassers gezielt beeinflusst und in Kombination mit einem Kationenaustauscher eine Entsalzung des Heizungswassers erreicht werden.

[0037] Um mit einer Anionenaustauscherpatrone in etwa eine gleiche Menge Heizungswasser vom Sauerstoff befreien und alkalisieren zu können, kann es vorgesehen sein, dass der Anionenaustauscher mit dem Reduktionsmittel zu einem Volumenanteil von 10 bis 50 % in der OH^- -Form vorliegt.

[0038] Entsprechend bevorzugter Varianten der Erfindung kann es vorgesehen sein, dass in Strömungsrichtung nach der Anionenaustauscherpatrone eine Mischbettpatrone angeordnet ist und/oder dass in Strömungsrichtung nach der Kationenaustauscherpatrone ein Filter, vorzugsweise ein Tiefenfilter, und/oder eine Mischbettpatrone angeordnet ist. Durch die Mischbettpatrone bzw. durch einen Filter können mögliche Nebenprodukte, wie sie bei der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Reduktionsmittel anfallen können, aus dem Heizungswasser entfernt werden. So kann beispielsweise in der Kationenaustauscherpatrone gebildetes Eisen(III)hydroxid abgefiltert werden oder durch die nachgeschaltete Mischbettpatrone entfernt und dadurch eine Schlammabildung innerhalb der Heizungsanlage vermieden oder zumindest reduziert werden. Auch kann in der Anionenaustauscherpatrone gebildetes Sulfat, welches korrosionschemisch ungünstige Eigenschaften aufweist, durch die nachgeschaltete Mischbettpatrone entfernt werden.

[0039] Vorteilhaft wird das Heizungswasser zunächst enthärtet und anschließend wird der Sauerstoff reaktiv entfernt. Um dies in der bevorzugten Reihenfolge zu ermöglichen, kann es vorgesehen sein, dass die Kationenaustauscherpatrone als Zweikammersystem oder als Mehrkammersystem ausge-

bildet ist, dass in einer in Strömungsrichtung vorderen Kammer ein Kationenaustauscher in der Natriumform angeordnet ist und dass in einer in Strömungsrichtung nachfolgenden Kammer der mit dem Reduktionsmittel beladene Kationenaustauscher angeordnet ist.

[0040] Besonders bevorzugt wird zuerst der Sauerstoff aus dem Heizungswasser reaktiv entfernt und das Heizungswasser anschließend alkalisiert, um gegebenenfalls an das Heizungswasser abgegebenes Sulfat zurückzuhalten bzw. gegen OH^- -Ionen auszutauschen. Um dies in der bevorzugten Reihenfolge zu ermöglichen kann es vorgesehen sein, dass die Anionenaustauscherpatrone als Zweikammersystem oder als Mehrkammersystem ausgebildet ist, dass in einer in Strömungsrichtung vorderen Kammer der mit dem Reduktionsmittel beladene Kationenaustauscher angeordnet ist und dass in einer in Strömungsrichtung nachfolgenden Kammer ein Anionenaustauscher in OH^- -Form angeordnet ist.

[0041] Eine Trennung der Kammern der Kationenaustauscherpatrone und/oder der Anionenaustauscherpatrone kann dadurch erreicht werden, dass die Kammern der Kationenaustauscherpatrone und/oder der Anionenaustauscherpatrone durch jeweils eine Filterscheibe, vorzugsweise durch jeweils eine Filterscheibe aus Sintermaterial, voneinander getrennt sind. Vorzugsweise wird das Heizungswasser beim Durchtritt durch die Filterscheibe gefiltert. Dadurch können beispielsweise durch die Reduktion des Sauerstoffs und der damit einhergehenden Oxidation des Reduktionsmittels gebildete Nebenprodukte aus dem Heizungswasser entfernt werden. Vorteilhaft sind die Kationenaustauscherpatrone bzw. die Anionenaustauscherpatrone und damit die Filterscheiben in den Heizungswasserkreislauf integriert und werden im Umlauf von dem Heizungswasser durchströmt. Somit werden auch in der in Strömungsrichtung den Filterscheiben nachgeordneten Kammern gebildete Nebenprodukte den Filterscheiben zugeführt. Die Filterscheiben werden vorteilhaft beim Wechsel einer erschöpften Ionenaustauscherpatrone mit ausgetauscht, wodurch eine einfache Wartung ermöglicht wird.

[0042] Eine einfache Installation der Kationenaustauscherpatrone und/oder der Anionenaustauscherpatrone in einen Heizungskreislauf kann dadurch ermöglicht werden, dass die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone jeweils einen Wassereinflussanschluss und einen Wasserauslaufanschluss aufweisen. Der Wassereinflussanschluss und der Wasserauslaufanschluss ermöglichen eine einfache Verbindung zu dem Leitungssystem der Heizungsanlage. Sind die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone im Nebenstrom an den Heizungswasserkreislauf angeschlossen, so kann

durch eine Unterbrechung der Wasserströmung durch den Nebenstrom, beispielsweise durch entsprechend vorgesehene Ventile und beispielsweise für Wartungszwecke, der Wasserfluss durch die Kationenaustauscherpatrone bzw. die Anionenaustauscherpatrone unterbrochen werden. Die Ionenaustauscherpatronen können auf diese Weise ohne Unterbrechung des Heizbetriebs gewechselt werden.

[0043] Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltungsvariante der Erfindung kann es vorgesehen sein, dass die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone an dem Vorlauf des Heizungswasserkreislaufes angeschlossen sind. Im Vorlauf weist das Heizungswasser seine höchste Temperatur auf. Bei der Anordnung der mit dem Reduktionsmittel beladenen Kationenaustauscherpatrone bzw. Anionenaustauscherpatrone im Vorlauf der Heizungsanlage können aufgrund der hohen Wassertemperaturen hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen dem Reduktionsmittel und dem in dem Heizungswasser gelösten Sauerstoff erreicht werden. Der Sauerstoff kann entsprechend schnell und vollständig aus dem Heizungswasser entfernt werden. Es können auch Reduktionsmittel verwendet werden, die nur unter Zufuhr von Wärmeenergie mit Sauerstoff reagieren.

[0044] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines in einer Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

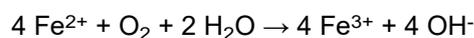
Fig. 1 in einer stark schematisierten Darstellung eine Heizungsanlage mit einer in einem Nebenstrom angeschlossenen Ionenaustauscherpatrone.

[0045] **Fig. 1** zeigt in einer stark schematisierten Darstellung eine Heizungsanlage 10 mit einer in einem Nebenstrom angeschlossenen Ionenaustauscherpatrone 22. Ein Heizungswasserkreislauf 11 der Heizungsanlage 10 bildet einen Vorlauf 16 und einen Rücklauf 13 aus. An dem Heizungswasserkreislauf 11 ist ein Frischwasseranschluss 12 zum Befüllen der Heizungsanlage 10 bzw. zum Nachfüllen von Heizungswasser vorgesehen. In dem stark vereinfacht dargestellten Heizungswasserkreislauf 11 sind ein Wärmetauscher 14, eine erste Pumpe 15 und ein Heizkörper 17 integriert. Der Wärmetauscher 14 überträgt Wärmeenergie, die beispielsweise von einer Gas- oder Öltherme bereitgestellt wird, auf das Heizungswasser. Das Heizungswasser wird mittels der ersten Pumpe 15 entsprechend einer durch einen Pfeil gekennzeichneten Strömungsrichtung 30 über den Vorlauf 16 zu dem Heizkörper 17 gefördert. Der Heizkörper 17 steht stellvertretend für weitere Heizkörper und dient der Beheizung eines Gebäudes. Von dem Heizkörper 17 wird das abgekühlte Heizungswasser über den Rücklauf 13 zurück zu dem Wärmetauscher 14 geleitet.

[0046] Die Ionenaustauscherpatrone 22 ist als Mehrkammerpatrone, vorliegend als Zweikammerpatrone, ausgebildet. Sie weist eine vordere Kammer 22.1 und eine nachfolgende Kammer 22.2 auf. Die vordere Kammer 22.1 und die nachfolgende Kammer 22.2 sind durch eine Filterscheibe 22.3 voneinander getrennt. Eingangsseitig ist die Ionenaustauscherpatrone 22 über ein erstes Absperrventil 20 und eine zweite Pumpe 21 mit dem Vorlauf 16 der Heizungsanlage 10 strömungstechnisch verbunden. Die zweite Pumpe 21 bewirkt, dass Heizungswasser aus dem Vorlauf 16 der Heizungsanlage entsprechend der durch einen Pfeil gekennzeichneten Strömungsrichtung 30 zu der Ionenaustauscherpatrone 22 gefördert wird. In Strömungsrichtung nach der Ionenaustauscherpatrone 22 ist eine Mischbettpatrone 23 angeordnet. Ausgangsseitig ist die Mischbettpatrone 23 über ein zweites Absperrventil 24 mit dem Vorlauf 16 der Heizungsanlage 10 verbunden.

[0047] Mit Hilfe der zweiten Pumpe 21 wird Heizungswasser aus dem Vorlauf 16 des Heizkreislaufs 11 durch die beiden Kammern 22.1, 22.2 der Ionenaustauscherpatrone 22, die dazwischen angeordnete Filterscheibe 22.3 und die nachfolgende Mischbettpatrone 23 gefördert und anschließend über das zweite Absperrventil 24 wieder dem Vorlauf 16 des Heizkreislaufs 11 zugeführt.

[0048] In einem ersten Ausführungsbeispiel ist die Ionenaustauscherpatrone 22 als Kationenaustauscherpatrone 22 ausgeführt. In der vorderen Kammer 22.1 ist ein stark saurer Kationenaustauscher in Natriumform angeordnet. Der in der vorderen Kammer 22.1 angeordnete Kationenaustauscher in Natriumform dient in bekannter Weise der Enthärtung des durchgeleiteten Heizungswassers. In der nachfolgenden Kammer 22.2 ist ein mit einem Reduktionsmittel beladene Kationenaustauscher vorgesehen. Das Reduktionsmittel ist dazu ausgebildet, dem Heizungswasser Sauerstoff zu entziehen. Dazu wurden die Wasserstoffionen des stark sauren Kationenaustauschers durch Ionen des Reduktionsmittels, vorliegend durch Fe^{2+} -Ionen, zumindest anteilig ersetzt. Wird das in der vorderen Kammer 22.1 enthärtete Heizungswasser in der nachfolgenden Kammer 22.2 in Kontakt mit dem Reduktionsmittel gebracht, so wird der in dem Heizungswasser gelösten Sauerstoff von dem Reduktionsmittel reduziert und das Reduktionsmittel entsprechend oxidiert. Vorliegend wird das zweiwertige Eisenion Fe^{2+} zu dem dreiwertigen Eisenionen Fe^{3+} oxidiert. Dabei wird der in dem Heizungswasser gelöste Sauerstoff entsprechend der Reaktionsgleichung



abgebaut.

[0049] In einem weiteren Ausführungsbeispiel ist die Ionenaustauscherpatrone 22 als Anionenaustauscherpatrone ausgeführt. In der vorderen Kammer 22.1 ist ein schwach oder stark basischer Anionenaustauscher angeordnet, der mit einem Reduktionsmittel beladen ist, um dem Heizungswasser Sauerstoff zu entziehen. Das Reduktionsmittel ist vorliegend durch Sulfitionen SO_3^{2-} gebildet. Diese ersetzen teilweise die OH-Gruppen des in der vorderen Kammer 22.1 angeordneten Anionenaustauschers. Wird das Heizungswasser mit dem derart ausgebildeten Reduktionsmittel in Kontakt gebracht, so wird der darin gelöste Sauerstoff reduziert und die Sulfitionen SO_3^{2-} zu Sulfationen SO_4^{2-} oxidiert. Der Sauerstoff wird so aus dem Heizungswasser entfernt. In der nachfolgenden Kammer 22.2 ist ein Anionenaustauscher in OH-Form eingefüllt. Durch Austausch von in dem Heizungswasser geführten Anionen gegen von dem Anionenaustauscher bereitgestellten Hydroxidionen wird das Heizungswasser alkalisiert. Das Heizungswasser kann somit sowohl vom Sauerstoff befreit als auch im Sinne der Heizungswasserrichtlinie VDI 2035 alkalisiert werden.

[0050] Vorteilhaft ist die Ionenaustauscherpatrone 22 im Umlauf des Heizungswasserkreislaufes 11 angeordnet. Das Heizungswasser wird somit in jedem Umlauf anteilig durch die Ionenaustauscherpatrone 22 geführt. Dadurch wird der Sauerstoff auch bei vergleichsweise langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen dem Sauerstoff und dem Reduktionsmittel vollständig oder nahezu vollständig aus dem Heizungswasser entfernt. Da die Ionenaustauscherpatrone 22 an den Vorlauf 16 der Heizungsanlage 10 angeschlossen ist, weist das durch die Ionenaustauscherpatrone 22 geführte Heizungswasser eine vergleichsweise hohe Temperatur auf. Durch die hohe Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Sauerstoff und dem Reduktionsmittel vorteilhaft merklich erhöht. Dies ist insbesondere für die Reaktion von Sauerstoff mit Sulfit relevant, da diese Reaktion Wärme benötigt.

[0051] Mit Hilfe der Ionenaustauscher werden sauerstoffzehrende Chemikalien als Reduktionsmittel mit dem Heizungswasser in Kontakt gebracht. In der Anwendung mit einem stark sauren Kationenaustauscher weisen die verwendeten sauerstoffzehrenden Chemikalien eine Oxidationsstufe auf, die unterhalb ihrer maximalen Oxidationsstufe liegt. Der in dem Heizungswasser gelöste Sauerstoff kann so an der sauerstoffzehrenden Chemikalie Elektronen aufnehmen. Vorteilhaft zeigt das nach der Oxidationsreaktion höher geladene Ion eine höhere Affinität zu dem Kationenaustauscher auf als das niedriger geladene Ion, wie dies den Selektivitätsreihen für Ionenaustauscherharze entnommen werden kann. Im Falle des mit Eisen beladenen Kationenaustauschers weist das gebildete Fe^{3+} -Ion eine höhere Affinität zu dem Kationenaustauscher auf als das

ursprüngliche Fe^{2+} -Ion. Damit wird vermieden, dass Fe^{3+} in größeren Mengen, beispielsweise in Form von Eisen(III)hydroxid, in das Heizungswasser gelangt und dort zur Schlammförmung führt.

[0052] Auch bei einem Anionenaustauscher mit als Reduktionsmittel verwendeten Sulfitionen SO_3^{2-} weisen die durch Oxidation gebildeten Sulfationen SO_4^{2-} vorteilhaft eine höhere Affinität zum Anionenaustauscher auf als die reduzierte Form des Sulfits. Dadurch wird vermieden, dass das Heizungswasser zu stark mit Sulfat belastet wird.

[0053] Ein saurer, vorzugsweise stark saurer, in seiner H-Form vorliegender Kationenaustauscher kann z. B. mit Eisen(II)sulfat in die Eisenform konvertiert werden. Dabei werden 2H^+ -Ionen gegen das oxidationsempfindliche bzw. sauerstoffzehrende Fe^{2+} -Ion ersetzt. Es ist denkbar, dass der stark saure Kationenaustauscher vor der Konvertierung in die Eisenform bereits in der Natriumform vorliegen, so dass in einer Ausführungsvariante eine Ionenaustauscherpatrone 22 herstellbar ist, welche in einfacher Weise das Heizungswasser im Sauerstoffgehalt reduziert und gleichzeitig enthärtet. Indem ein Anteil des Ionenaustauscherharzes in die Eisenform konvertiert und ein Anteil in der Na-Form verbleibt, kann im Wasser entsprechend einem üblichen Enthärter Kalzium als auch Magnesium durch Austausch gegen Natrium entzogen und gleichzeitig Sauerstoff aus dem Wasser entfernt werden. Die Ionenaustauscherpatrone kann dann auch als Einkammerpatrone ausgebildet sein. Vorteilhaft weisen mehrwertige Ionen eine höhere Affinität zum Tauschermaterial auf. Der Kationenaustauscher kann somit zunächst in seine Natriumform konvertiert und anschließend durch anteiligen Austausch der einwertigen Na^+ -Ionen durch zweiwertige Fe^{2+} -Ionen teilweise in die Eisenform überführt werden. Bevorzugt liegt ein derartiger Kationenaustauscher zu einem Volumenanteil von 10 bis 50% in der Natriumform vor. Es kann so mit einer Kationenaustauscherpatrone in etwa eine gleiche Menge an Heizungswasser enthärtet und von Sauerstoff befreit werden. Sowohl das Vermögen, Sauerstoff aus dem Heizungswasser zu entfernen, wie auch das Vermögen, Heizungswasser zu enthärten, erschöpft sich bei einem solchen Volumenverhältnis nach in etwa einer gleichen Menge an behandeltem Heizungswasser, sodass ein vorzeitiger Austausch der Kationenaustauscherpatrone durch vorzeitige Erschöpfung eines der Reaktanten vermieden werden kann.

[0054] Entsprechend kann bei Verwendung eines basischen Anionenaustauschers, bei welchem die basischen Gruppen nur teilweise durch beispielsweise Sulfitionen ersetzt sind, neben dem Effekt der Sauerstoffzehrung auch eine Alkalisierung des zu behandelnden Anlagenwassers im Sinne der Heizungswasserrichtlinie VDI 2035 erreicht werden.

Vorteilhaft liegt der Anionenaustauscher mit dem Reduktionsmittel zu einem Volumenanteil von 10 bis 50 % in der OH-Form vor, sodass das Vermögen zur Sauerstoffentfernung und zur Alkalisierung bei in etwa einer gleichen Menge an behandeltem Heizungswasser erschöpft ist. Auch hier ist es denkbar, die Ionenaustauscherpatrone 22 als Einkammerpatrone auszubilden.

[0055] Die zur Sauerstoffentfernung mit einem Reduktionsmittel versehenen Kationenaustauscherpatronen und Anionenaustauscherpatronen sind vorzugsweise als Einzelbettpatrone ausgebildet. Bei der Entfernung des Sauerstoffs entstehende Nebenprodukte, wie Eisen(III)hydroxid beim Kationenaustauscher, welches zur Schlamm- und Flockenbildung führen kann, oder Sulfat beim Anionenaustauscher, welches sich korrosionschemisch ungünstig auswirkt, können bei dem in **Fig. 1** gezeigten Inlineverfahren beispielsweise durch die Filterscheibe 22.3 abfiltriert oder durch die nachgeschaltete Mischbettpatrone 23 aus dem Heizungswasser entfernt werden. Es ist denkbar, alternativ oder zusätzlich zu der Filterscheibe 22.3 oder der Mischbettpatrone 23 einen in **Fig. 1** nicht gezeigten Filter, insbesondere einen Tiefenfilter, in den Heizungswasserkreislauf 11 zu integrieren. Der Filter kann dabei in Anschluss an die Ionenaustauscherpatrone in den Nebenstrom (Nebenschluss) des Heizungswasserkreislaufes integriert werden. Mit dem Filter können die bei der Entfernung des Sauerstoffs entstehenden Nebenprodukte entfernt werden.

[0056] Die der Ionenaustauscherpatrone 22 nachgeschaltete oder an beliebiger Stelle in den Systemwasserkreislauf eingebrachte Mischbettpatrone 23 ist von Vorteil, da je nach Zusammensetzung des Anlagenwassers auch mehr oder weniger viele Eisenionen von der zur Sauerstoffreduktion ausgebildeten Ionenaustauscherpatrone 22 verdrängt werden können. Die sauerstoffbindende Wirkung entfaltet sich dabei aber dennoch innerhalb des Heizungswasserkreislaufs.

[0057] Die Ionenaustauscherpatrone 22 weist vorzugsweise einen nicht gezeigten Wassereinlaufanschluss und einen ebenfalls nicht gezeigten Wasserauslaufanschluss auf. Die Ionenaustauscherpatrone 22 kann somit zum Austausch leicht von dem Heizungswasserkreislauf 11 getrennt und eine neue Ionenaustauscherpatrone 22 mit dem Heizungswasserkreislauf 11 verbunden werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes des Heizungswassers einer Heizungsanlage (10), **dadurch gekennzeichnet**, dass das Heizungswasser im Zirkulationsbetrieb durch einen ein Reduktionsmittel enthaltenden Kationenaustauscher,

vorzugsweise einen stark sauren Kationenaustauscher oder ein Gemisch aus einem schwach sauren und einem stark sauren Kationenaustauscher, und/oder durch einen ein Reduktionsmittel enthaltenden Anionenaustauscher, vorzugsweise einen stark basischen Anionenaustauscher, geleitet wird, dass der in dem Heizungswasser enthaltene Sauerstoff beim zirkulierenden Durchfluss des Heizungswassers durch den Kationenaustauscher und/oder den Anionenaustauscher durch Reaktion mit dem Reduktionsmittel zumindest anteilig aus dem Heizungswasser entfernt wird, dass das Heizungswasser durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Kationenaustauscher geleitet wird, wobei der Kationenaustauscher anteilig in der Natriumform vorliegt, und/oder dass das Heizungswasser durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Anionenaustauscher geleitet wird, wobei der Anionenaustauscher anteilig in der OH-Form vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein von einem Hauptstrom abgezwigter Nebenstrom des Heizungswassers durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Kationenaustauscher und/oder durch den das Reduktionsmittel enthaltenden Anionenaustauscher geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kationenaustauscher anteilig zu einem Volumenanteil in einem Bereich von 10 % bis 50 % in der Natriumform vorliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anionenaustauscher anteilig zu einem Volumenanteil in einem Bereich von 10 bis 50 % in der OH-Form vorliegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Heizungswasser nach dem Anionenaustauscher oder nach dem Kationenaustauscher durch eine Mischbettpatrone (23), vorzugsweise im Nebenstrom, geleitet wird und/oder dass das Heizungswasser im Hauptstrom durch eine Mischbettpatrone (23) geleitet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Heizungswasser nach dem Anionenaustauscher oder nach dem Kationenaustauscher durch einen Filter, vorzugsweise im Nebenstrom, insbesondere durch einen Tiefenfilter, geleitet wird und/oder dass das Heizungswasser im Hauptstrom durch einen Filter, insbesondere durch einen Tiefenfilter, geleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Heizungswasser im Vorlauf (16) der Heizungsanlage (10) durch den Kationenaustauscher und/oder den Anionenaustauscher geleitet wird.

8. Vorrichtung zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes des Heizungswassers einer Heizungsanlage (10), **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem Hauptstrom oder in einem von dem Hauptstrom abgezweigten Nebenstrom eines Heizungswasserkreislaufs (11) der Heizungsanlage (10) eine von dem Heizungswasser durchströmte Kationenaustauscherpatrone angeordnet ist, dass die Kationenaustauscherpatrone einen stark sauren Kationenaustauscher oder ein Gemisch aus einem schwach sauren und einem stark sauren Kationenaustauscher aufweist und dass der Kationenaustauscher mit einem Reduktionsmittel für Sauerstoff beladen ist und/oder dass in einem Hauptstrom oder in einem Nebenstrom eines Heizungswasserkreislaufs (11) der Heizungsanlage (10) eine von dem Heizungswasser durchströmte Anionenaustauscherpatrone angeordnet ist, dass die Anionenaustauscherpatrone einen stark basischen Anionenaustauscher aufweist und dass der Anionenaustauscher mit einem Reduktionsmittel für Sauerstoff beladen ist und dass der Kationenaustauscher anteilig in der Natriumform vorliegt und/oder dass der Anionenaustauscher anteilig in der OH-Form vorliegt.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass an dem Kationenaustauscher ein Reduktionsmittel in Form von zweiwertigem Eisen vorgesehen ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kationenaustauscher mit dem Reduktionsmittel zu einem Volumenanteil von 10 bis 50 % in der Natriumform vorliegt.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Reduktionsmittel an dem Anionenaustauscher Sulfitionen vorgesehen sind.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anionenaustauscher mit dem Reduktionsmittel zu einem Volumenanteil von 10 bis 50 % in der OH-Form vorliegt.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Strömungsrichtung nach der Anionenaustauscherpatrone eine Mischbettpatrone (23) angeordnet ist und/oder dass in Strömungsrichtung nach der Kationenaustauscherpatrone ein Filter, vorzugsweise ein Tiefenfilter, und/oder eine Mischbettpatrone (23) angeordnet ist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kationenaustauscherpatrone als Zweikammersystem (22) oder als Mehrkammersystem ausgebildet ist, dass

in einer in Strömungsrichtung vorderen Kammer (22.1) ein Kationenaustauscher in der Natriumform angeordnet ist und dass in einer in Strömungsrichtung nachfolgenden Kammer (22.2) der mit dem Reduktionsmittel beladene Kationenaustauscher angeordnet ist.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anionenaustauscherpatrone als Zweikammersystem (22) oder als Mehrkammersystem ausgebildet ist, dass in einer in Strömungsrichtung vorderen Kammer (22.1) der mit dem Reduktionsmittel beladene Anionenaustauscher angeordnet ist und dass in einer in Strömungsrichtung nachfolgenden Kammer (22.2) ein Anionenaustauscher in OH-Form angeordnet ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kammern (22.1, 22.2) der Kationenaustauscherpatrone und/oder der Anionenaustauscherpatrone durch jeweils eine Filterscheibe (22.3), vorzugsweise durch jeweils eine Filterscheibe (22.3) aus Sintermaterial, voneinander getrennt sind.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone jeweils einen Wassereinlaufanschluss und einen Wasserauslaufanschluss aufweisen.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kationenaustauscherpatrone und/oder die Anionenaustauscherpatrone an dem Vorlauf (16) des Heizungswasserkreislaufes (11) angeschlossen sind.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

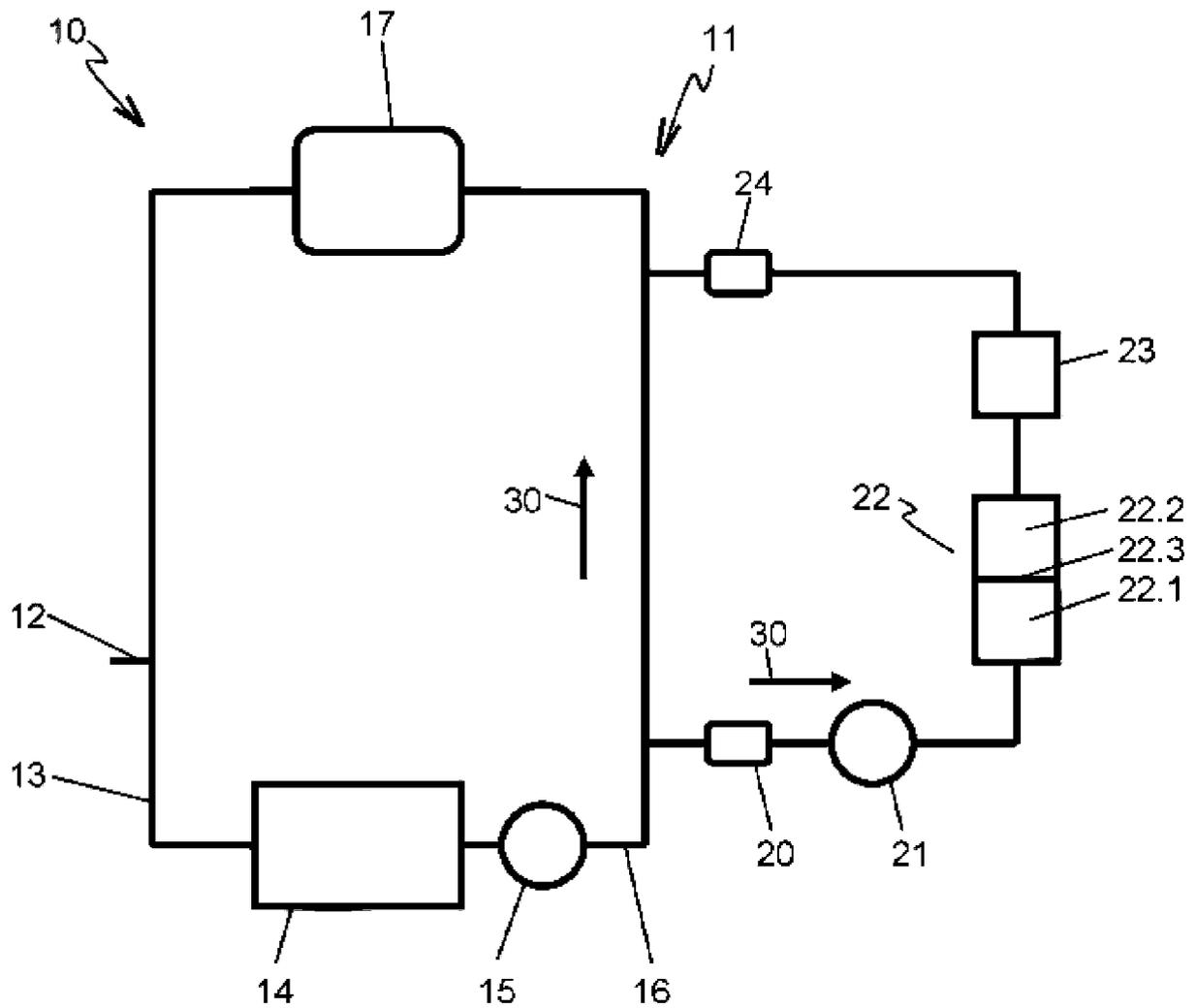


Fig. 1