

Brevet N°
du
Titre délivré : 10 SEP. 1982

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

4 651



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

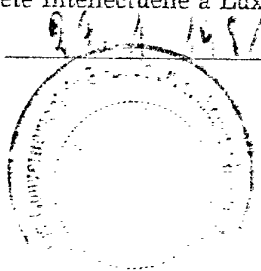
I. Requête

ARBED S.A. (1)
avenue de la Liberté
LUXEMBOURG (2)
représentée par Monsieur René NEYEN, ingénieur
dépose(nt) ce vingt sept janvier 1900 quatre vingts un (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
Zum Speichern thermischer Energie geeignete Speicherelemente und (4)
Verfahren zu deren Herstellung
2. la délégation de pouvoir, datée de Luxembourg le 27.01.1981
3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;
4. — planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg.
le 27.01.1981
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Robert Schockmell (5)
4 avenue Terre Rouge
L - 4330 ESCH/ALZETTE
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) déposée(s) en (7)
le
au nom de
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Administration Centrale de l'ARBED, C.P. 1802 (10)
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 12 mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes

P. d.

A 98967

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu, représenté par un agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) Brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant et, le cas échéant, le mandataire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois

A 651

Patentanmeldung

Anmelder : ARBED S.A.

Avenue de la Liberté

Luxembourg

Zum Speichern thermischer Energie geeignete Speicherelemente
und Verfahren zu deren Herstellung

Zum Speichern thermischer Energie geeignete Speicherelemente sowie
Verfahren zu deren Herstellung.

Die vorliegende Erfindung betrifft Speicherelemente zum Speichern
5 thermischer, insbesondere elektrothermischer Energie, sowie ein
Verfahren zu deren Herstellung.

Als Grundmaterial für die Herstellung von Speicherelementen für
Speicher- bzw. Rekuperatoröfen kommen generell nur feuerfeste
10 Stoffe in Frage. Bekannte feuerfeste Stoffe, sowie Schamotte, Sil-
limanit, Mullit, Magnesit, Chrommagnesit, Chromerz, Zirkonoxyd,
weisen in dieser Reihenfolge steigende Dichten sowie Schmelztem-
peraturen auf. Anders verhält es sich, was die in diesem Zusammen-
hang wichtigeren Eigenschaften anbelangt, nämlich die spezifische
15 Wärme (J.h/kg. Grad), die Wärmeleitfähigkeit (W/m. Grad) sowie der
Wärmeinhalt (J/kg) bzw. (J/Grad.l)

So weist Schamotte bei 1200 °C eine etwa doppelt so hohe spezi-
fische Wärme auf wie Zirkonoxyd, während ihre Wärmeleitfähigkeit
deutlich unterhalb der von Zirkonoxyd liegt. Magnesit hat eine
20 spezifische Wärme die vergleichbar ist mit der von Schamotte,
weist jedoch eine nahezu dreimal höhere Wärmeleitfähigkeit auf.

In der vorliegenden Problematik kommt es darauf an, Speicherele-
25 mente aus feuerfesten Materialien herzustellen, die nicht nur die
geeigneten Eigenschaften aufweisen, sondern auch zu attraktiven
Gestehungspreisen zur Verfügung stehen.

So beschreibt die GB-PS 1.262.465 Speicherelemente, die zu nahezu
30 100 % aus Fe₂O₃ bestehen. In der Tat handelt es sich um ein Mate-
rial, das feuerfest ist und eine sehr günstige Wärmeleitfähigkeit
aufweist. Hier hat es sich gezeigt, dass ein Kompaktieren des
Oxyds mit Drücken von 310-775 kg/cm² zu keinerlei bedeutungsvol-
len Aenderungen hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit führt.

35

Die besagte GB-PS erteilt die Lehre, als Grundmaterial entweder
Fe₂O₃ zu benutzen oder aber Fe₃O₄, das allerdings gezielt zu Fe₂O₃
oxydiert wird. Diese Oxydation findet im Verlauf des Sinterns

statt, dem die Speicherelemente nach dem Pressen unterworfen werden. Das Eisen wird demnach in seiner höchsten Oxydationsstufe verwendet, oder in diese übergeführt. Dies hat zweifelsohne zum Zweck zu verhindern, dass die Elemente im Betrieb Oxydationen durch Luftsauerstoff unterworfen werden, wodurch ihre physiko-chemischen Eigenschaften sich ändern würden. Die Verwendung von Oxyden des dreiwertigen Eisens soll demnach ein stabiles Produkt liefern.

10 Eine ganz andere Lehre ist der CH 453.626 zu entnehmen. Dort wird dargelegt, dass die Oxydation von Fe_3O_4 bei 750°C in Luft überraschenderweise so geringfügig ist, dass sich die Verwendung dieses Stoffes als Wärmespeicher empfiehlt. Hier wird u.a. vorgesehen, das Fe_3O_4 im Blöcken zu vergiessen.

15 Sei es, dass man die eine oder die andere dieser Lehren befolgt, so muss jedenfalls jedes der verwendeten Oxyde in möglichst reiner Form vorliegen und gemäss relativ teuren Verfahren verarbeitet werden, wobei die Energiekosten besonders schwer ins Gewicht fallen.

20 Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, Speicherelemente vorzuschlagen, die gegenüber bekannten Elementen sowohl günstigere Gesteungskosten als auch verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Betriebsanforderungen aufweisen und die hierbei notwendige chemische Stabilität besitzen.

30 Dieses Ziel wird erreicht durch die erfindungsgemässen Speicherelemente, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus 50-95 % Magnesiumoxyd sowie aus 5-50 % Eisenoxyd bestehen und ein chemisches Bindemittel enthalten, wobei die mittlere Korngrösse des Magnesiumoxyds zwischen 0,1 mm und 4 mm und die des Eisenoxyds unterhalb 0,5 mm und vorzugsweise zwischen 0,01 mm und 0,2 mm liegt.

35 Erfindungsgemäss handelt es sich bei dem verwendeten Magnesiumoxyd um durch Zerkleinern von gebrauchten feuerfesten Steinen zurückgewonnenes Material und zwar werden hierfür feuerfeste Steine aus der Hütten- bzw. Glasindustrie vorgesehen, die ursprünglich mehr

als 85 % MgO enthalten.

Die Verwendung von reinem MgO wird üblicherweise als Ausgangsstoff nicht in Betracht gezogen und zwar einerseits wegen des hohen Preises
5 für reines MgO und andererseits wegen der hohen Energiekosten, die beim Hochtemperaturesintern dieses Stoffes entstehen.

Diese Schwierigkeiten werden erfindungsgemäss umgangen indem man die Speicherelemente durch Verpressen von zerkleinertem, aus gebrauchten
10 Behälter- bzw. Ofenausmauerungssteinen zurückgewonnenem Magnesiumoxyd im Gemisch mit feinkörnigem Eisenerz herstellt, wobei Eisensulfat als Bindemittel dient.

In der Tat ist Magnesiumoxyd in der vorliegenden Optik als feuerfestes Material weder anzusehen, noch als solches zu behandeln; da die
15 Betriebstemperaturen der erfindungsgemässen Speicherelemente in der Grössenordnung von 700 °C liegen, kann auf ein kostspieliges Sintern bei hohen Temperaturen verzichtet werden.

20 Die Verwendung von feinkörnigem Eisenerz ist in diesem Zusammenhang aus mehreren Gründen interessant. Erstens kann man mittels diesem Zusatz die übliche Lücke im Feinkornbereich des Magnesiakornaufbaus auffüllen und zweitens ist es möglich, den zum Teil stark schwankenden Eisenoxydgehalt in zurückgewonnener Magnesia zwecks Erzielens
25 einer einheitlichen chemischen Zusammensetzung im Endprodukt zu korrigieren. Desweiteren sind feinkörnige Eisenerze, insbesondere Reicherze zu sehr billigen Preisen erhältlich. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass man Erze preisgünstig durch Rohrleitungen transportiert und dass man, um dies durchführen zu können, die Erze rein
30 vermahlen muss. Es hat sich herausgestellt, dass zu diesem Zweck eine mittlere Korngrösse von rund 50 μ am günstigsten ist, wobei es auch noch zu einer Anreicherung der Erze kommt. Demnach ist die erfindungsgemässe Verwendung von feinkörnigen Reicherzen besonders vorteilhaft.

35

Das verwendete Ferrosulfat ist vorzugsweise aus Stahlbeizlaugen isoliertes Produkt, das äusserst preisgünstig zu beziehen ist. Dieses

Bindemittel bewirkt eine Verfestigung der Speicherelemente durch Tempern (120-250 °C), während konventionelle Speicherelemente durch Brennen (ca. 1300 °C) verfestigt werden müssen.

5 Zum Herstellen der Speicherelemente werden die Komponenten innig vermengt und in einer geeigneten Formpresse unter Drücken von 1 - 3 und vorzugsweise 1.5 t/cm² verpresst und anschliessend während mindestens 3 Stunden bis auf 250 °C erhitzt.

10 Die erfindungsgemässen Speicherelemente weisen die erforderlichen Eigenschaften auf und zwar liegt der ausnutzbare Temperaturbereich zwischen 20 und 800 °C ; die Elemente haben ein Raumgewicht von rund 3 kg/l, ihr gesamter Wärmehalt liegt zwischen 3500 und 3600 J/°C.l. J/°C.l. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt rund 5 W/m.°C.

15

Spezifisches Ausführungsbeispiel für ein typisches, erfindungsgemäss hergestelltes Speicherelement:

Ausgangsmaterial :

- 20 - Zurückgewonnenes Magnesiumoxyd, enthaltend:
72.0 % MgO und 25.3 % FeO ; Korngrösse 0,2-2,8 mm.
Kornaufbau nach Fuller-Bolomey
- Feinkörniges Reicherz, enthaltend:
94.0 % Fe₂O₃; Korngrösse 0.01-0,2 mm.
- 25 - Eisensulfat enthaltend:
28.5 % FeO; 54.2 % SO₄; 15 % freie H₂SO₄

Im Gemisch (rund):

- 64.0 % MgO
- 30 22.5 % Fe₂O₃
9.5 % FeO
3.0 % H₂O

Der unter 1.5 t/cm² Druck hergestellte Pressling wurde während 3 Std. auf 250 °C erhitzt und während 18 Stunden im geschlossenen Ofen ab-

35 kühlen gelassen.

- Raumgewicht : 3.14 kg/l
Spezifische Wärme : 1138 J.h/kg.°C
Wärmeinhalt : 3562 J/°C.l
5 Wärmeleitfähigkeit : 4-6.4 W/m.°C

- Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, sind die Gesteungskosten der erfindungsgemässen Speicherelemente gegenüber bekannten Elementen stark reduziert und zwar durch den Einsatz billiger gebrauchter
10 feuerfester Steine, preisgünstiger Reicherze die in feingemahlenem Zustand angeboten werden, sowie äusserst billigem chemischem Bindemittel, nämlich Eisensulfat aus der Stahlbeize. Weiter ist hervorzuheben, dass das bekannte energieintensive Brennen durch ein vergleichsweise billiges Tempern ersetzt wird und keine besonders hohen
15 Pressdrücke angewendet werden müssen.

- Nicht unerheblich ist schliesslich die Tatsache, dass sämtliche zur Herstellung der erfindungsgemässen Speicherelemente erforderlichen Stoffe sich im greifbaren Bereich der Hüttenindustrie befinden und
20 somit aus einer und derselben Quelle bezogen, bzw. innerhalb eines Hüttenbetriebes hergestellt werden können.

Patentansprüche

1. Speicherelemente zum Speichern thermischer, insbesondere elektro-
5 thermischer Energie, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 50-95 %
Magnesiumoxyd sowie aus 5-50 % Eisenoxyd bestehen und ein che-
misches Bindemittel enthalten, wobei die mittlere Korngrösse des
des Magnesiumoxyds zwischen 0,1 und 4 mm und die des Eisenoxyds
unterhalb 0,5 mm und vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,2 mm liegt.
10
2. Speicherelemente nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
das Magnesiumoxyd ein durch Zerkleinern von gebrauchten feuerfes-
ten Steinen gewonnener Stoff mit Kornaufbau nach Fuller-Bolomey
ist, der ursprünglich zu mehr als 85 % aus MgO besteht.
15
3. Speicherelemente nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
das Eisenoxyd feinkörniges Reicherz ist.
4. Speicherelemente nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet,
20 dass das Bindemittel ein vorzugsweise aus Stahlbeizlaugen iso-
liertes Eisensulfat ist.
5. Verfahren zum Herstellen der Speicherelemente nach den Ansprüchen
1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten mit dem
25 Bindemittel innig vermennt und in einer geeigneten Formpresse
unter Drücken von 1-3 und vorzugsweise 1.5 t/cm² verpresst und
man die Presslinge während mindestens 3 Stunden bis auf 250 °C
erhitzt.
- 30 6. Verfahren nach dem Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
den Reicherzanteil im Rahmen einer Korrektur der Lücke im Fein-
kornbereich des zerkleinerten Magnesiumoxyds berechnet.
7. Verfahren nach dem Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
35 den Reicherzanteil hinsichtlich einer Vereinheitlichung des
Gesamteisengehaltes im Fertigprodukt berechnet.