

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 304/2002 (51) Int. Cl.⁷: **C09K 5/14**
(22) Anmeldetag: 2002-02-27 //(C09K 5/14, C01G 49:08)
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-05-15
(45) Ausgabetag: 2005-12-15

(56) Entgegenhaltungen:
JP 2001192261A
AU 2852692A RU 2067564C1
JP 2000097498A
SU 1822398A3 GB 2087135A
EP 251645A2

(73) Patentinhaber:
F. HUEMER GMBH
A-4631 KRENGLBACH,
OBERÖSTERREICH (AT).

(54) **WÄRMESPEICHERMASSE MIT MAGNETIT UND SILIKA**

(57) Die Erfindung betrifft eine Wärmespeichermasse mit Magnetit und Silika, die (Angaben bezogen auf Gew.-%)
40 bis 90 % Magnetit,
7 bis 11 % Erdalkalisilikatsalzlösung (60-70% gesättigt),
2 bis 4 % Mikrosilika,
0,5 bis 7,5 % Aluminiumsalze,
0,2 bis 0,5 % Mineralfaser
enthält, wobei die Wärmespeichermasse silikatisch gebunden ist.

Die Erfindung betrifft eine Wärmespeichermasse mit Magnetit und Silika.

Neben den zahlreichen Eigenschaften des Magnetits wird die der Wärmespeicherfähigkeit zunehmend genutzt. Dies zeigt sich in seiner Verwendung - zumeist in Pulverform - in beispielsweise Speicherblocks, insbesondere Nachtspeicherblocks, welche in Wohnanlagen oder anderen Gebäuden eingesetzt werden, um die elektrische Wärmelieferung des Tages auch in der Nacht zu nutzen.

Ziegeln dieser Art sind von der slowakischen Firma SLOVMAG bekannt, welche auf der Basis von Magnetit mit einem Anteil von 84 bis 94% und Zudosierungen von 0,5 bis 5,0% MgO und 0,5 bis 1,5% CaO als Wärmespeicherziegel hergestellt werden. Die Ziegel werden gebrannt und weisen nach Brennvorgang und Abkühlung eine Wärmeleitfähigkeit von 1,55 bis 1,70 W(mK)⁻¹ auf. Die Nachteile dieser Magnetit-Speichermaterialien ergeben sich durch den zeit-, und kostenaufwändigen Herstellungsprozess der Ziegel bis ein einsatzfähiges, vertriebsfertiges Produkt erhalten wird.

Die JP 2 001 192 261 A beschreibt einen Ziegel dieser Art mit einer Zusammensetzung aus CaO und SiO₂-Modifikationen, insbesondere Cristobalit und Tridymit, und amorphen Metalloxiden ausgewählt aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkali-, IVA-Gruppe oder VIA-Gruppe. Für Metalloxid kann aber auch Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Wismut, Titan, Blei, Tantal und Cer zum Einsatz kommen.

Die AU 2 852 692 A offenbart einen hitzebeständigen Ziegel, wobei zur Herstellung desselben eisenhaltiger Sand mit Ton, Alkalimetallsilikatlösung, Oleinsäure, Öl oder Wasser, oder Mischungen daraus verwendet wird.

Ähnliche Zusammensetzungen sind auch in der RU 2 067 564 C1 für eine Betonmischung, und in der SU 1 822 398 A3 für eine Zementklinkermischung offenbart.

Die GB 2 087 135 A beschreibt eine Wärmeisolierung für Natrium-Schwefelzellen, wobei eine Mischung aus Titanoxid und Magnetit verwendet wird, zu deren Fasern Silikon-Aerogel zugesetzt wird.

Ein Füller für lärmisolierendes Material wird in der EP 251 645 A2 beschrieben. Hier werden ebenfalls Eisenoxide, insbesondere Eisenoxidsilikate, und Alkalimetalloxide oder Erdalkalimetalloxide, und Silika verwendet.

Eine andere Verwertungsmöglichkeit des Magnetits in Bezug auf sein Wärmespeichervermögen ist in der JP 200 097 498 beschrieben. Diese Schrift betrifft einen Hochtemperaturwärmespeichertank, wobei das Innere des Tankgehäuses mit einer Mischung aus flüssigen und festen Wärmespeichermaterialien ausgefüllt ist, in welchem ein elektrischer Heizer und eine flüssigkeitsgefüllte Heizleitung eingebettet sind. Als feste Speicherkomponenten werden Magnetit, Magnesia, Silika und/oder Alumina verwendet, welche in verschiedenen Körnungen vorhanden sind. Bei Vorsehen von nur zwei Korngrößen wird ein Verhältnis von 0,4 zwischen Grobkorn und Feinkorn eingehalten. Die flüssige Matrix ist aus metallhaltigen Anteilen gebildet.

Seitens der verarbeitenden Industrie auf diesem Gebiet besteht das Bestreben Wärmespeichermaterialien rasch und kostengünstig herzustellen, sodass vielseitig einsetzbare Wärmespeicherprodukte angeboten werden können. Zu diesem Zweck richten sich die Anforderungen an Speichermassen, welche nicht nur einfach zu produzieren und äußerst leicht verarbeitbar, wie beispielsweise leicht formbar, sind, sondern auch anspruchsvollen physikalischen Kenngrößen entsprechen. Insbesondere betreffen diese die Wärmespeicherkapazität, die Wärmeverteilung innerhalb des Materials, die Hitzebeständigkeit und in manchen Fällen auch die Hochhitzebeständigkeit.

Um diesen zunehmenden Anforderungen gerecht zu werden, ist es nun Ziel der Erfindung, eine Wärmespeichermasse zur Verfügung zu stellen, welche günstig in ihrer Herstellung ist - u.a. auch hinsichtlich der Rohstoffe -, wobei zusätzlich die Arbeitsschritte reduziert werden können und welche Speichermasse zudem leicht weiterverarbeitbar ist.

Weiters gilt es, ein Speichermaterial zu schaffen, welches ein gutes Wärmeverhalten, wie Wärmespeichervermögen und Wärmeleitfähigkeit, zeigt, wobei dauerhafte und funktionstüchtige Einsatzfähigkeit gewährleistet ist. Zusätzlich soll das Material einfach handhabbar sein, sodass es in einem großen Einsatzbereich Anwendung findet.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, dass die Wärmespeichermasse (Angaben bezogen auf Gew.-%)

40 bis 90 % Magnetit,

7 bis 11 % Erdalkalisilikatsalzlösung (60-70% gesättigt),

2 bis 4 % Mikrosilika,

0,5 bis 7,5 % Aluminiumsalze,

0,2 bis 0,5 % Mineralfaser

enthält, wobei die Wärmespeichermasse silikatisch gebunden ist. Diese Speichermasse auf Basis von Magnetit erhält durch die silikatische Abbindung eine besonders gute Verarbeitbarkeit, da sie kalterhärtend ist und demnach sofort nach ihrer Mischung und Homogenisierung viskos ist. Somit ist die Masse äußerst leicht in jede beliebige Ausgestaltung formbar, ohne weiteren Arbeitsschritten unterzogen werden zu müssen. Die Abbindung erfolgt in bekannter Weise über die Si-, Erdalkali- und Al-Anteile der Speichermasse, wobei deren Phasenbildung der Masse nach Aushärten festigkeitsgebende Beschaffenheit verleiht. Gemäß der Erfindung wird dies durch die Silikatsalze, durch Mikrosilika und durch die Aluminiumsalze realisiert, wobei eine derartige Beschaffenheit verbessert wird, wenn als Erdalkalisilikatsalzlösung eine Wasserglaslösung (60 - 70 % gesättigt), vorzugsweise einer Kaliwasserglaslösung, verwendet wird.

Durch die Inhaltsstoffe gemäß der Erfindung wird darüber hinaus eine gute Beständigkeit der ausgehärteten Masse gegenüber Säuren erreicht, wodurch hohen Sicherheitsanforderungen nachgekommen wird, die bei zahlreichen Anwendungen von Wärmespeichermaterialien erforderlich sind, wie beispielsweise bei Feuerungseinrichtungen, bei welchen aggressive Stoffe zum Einsatz kommen. Mittels der Stoffanteile gemäß der Erfindung wird ein äußerst gutes Wärmespeicherverhalten erreicht, wobei der mengenmäßige Anteil von Magnetit ausschlaggebend ist. Dies wird durch die relativ hohe Dichte des Magnetits unterstützt, wobei die erfindungsgemäße Magnetitmasse im nassen Zustand ein spezifisches Gewicht von 3,5 bis 4 kg erreichen kann. Zu den physikalischen Eigenschaften hinsichtlich des Verhaltens gegenüber Temperatur trägt die verhältnismäßig geringe Zugabe von Mineralfaser ebenso bei, wie der Magnetit. Hinzu kommt, dass die Struktur der Mineralfaser das Abbindeverhalten der Speichermasse unterstützt. Nicht nur für einen bestmöglichen Wärmetransport und ein optimales Speichervermögen, sondern auch für eine zufriedenstellende silikatische Abbindung der Speichermasse ist das Verhältnis der Inhaltsstoffe von Bedeutung.

In diesem Zusammenhang umfasst die Mineralfaser gemäß der vorliegenden Erfindung eine silikatische Mineralfaser, wobei vorzugsweise eine Kalziumsilikat-Mineralfaser verwendet wird. Selbstverständlich kann eine andere, herkömmliche, auf dem Markt leicht erhältliche, Mineralfaser verwendet werden, sofern sie auf das Verhalten der Speichermasse, wie Abbindung und Wärmespeicherung, nicht störend wirkt.

Für eine verbesserte Kombination von Speicherverhalten und Wärmeverteilung innerhalb der ausgehärteten Masse hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Speichermasse

45 bis 85 % Magnetit,

8,5 bis 10 % Erdalkalisilikatsalzlösung (60-70% gesättigt),

2 bis 3 % Mikrosilika,

1 bis 4 % Aluminiumsalze,

0,3 bis 0,5 % Mineralfaser
enthält, wobei sich die Angaben auf Gew.-% beziehen.

5 Ein gutes Abbindeverhalten der Masse wird erreicht, wenn als Aluminiumsalze der erfindungsgemäßen Speichermasse Aluminiumphosphat und/oder Aluminiumsilikat enthalten sind, welche mit anderen Inhaltsstoffen, wie den Silikatsalzen, zu festigkeitsbildenden Phasen reagieren.

Zu diesem Zweck ist es vorteilhaft, wenn die Wärmespeichermasse 0,5 bis 2,5 Gew.-% Aluminiumphosphat, vorzugsweise 1,6 bis 1,8 Gew.-%, enthält.

10

Gleichfalls hat es sich gezeigt, dass Aluminiumsilikat mit einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,7 bis 3 Gew.-%, in der Wärmespeichermasse besonders vorteilhaft ist. Hinzu kommt, dass die genannten Salze leicht erhältlich sind und zur Abbindung der Magnetitmasse äußerst positiv beitragen und die Anforderungen auf ein effektives Wärmespeicherverhalten erfüllt werden.

15

Im Vordergrund der Erfindung steht die Wärmeverteilung des gehärteten Speichermaterials, für welche die Verteilung des Magnetits in der Masse von großer Bedeutung ist. Gemäß einem Merkmal der Erfindung wird diese erreicht, wenn der verwendete Magnetit eine Korngröße von max. 4 mm aufweist. Aus einer Kornverteilung dieser Größenordnung in der Masse ergibt sich, dass eine besonders gute Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Materials erhalten wird. Zudem hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß feine Verteilung des Magnetits im Material äußerst günstig auf das Speichervermögen wirkt. Die genannte Körnung wird entsprechend einer genormten Siebung erhalten, wodurch eine auf die Beschaffenheit des Speichermaterials günstige Verteilung der Magnetitteilchen gewährleistet wird. Die Einhaltung der Korngrößenverteilung der Eisenoxid-Komponente in der erfindungsgemäßen Speichermasse ist von großer Bedeutung, zu welchem Zweck eine Überprüfung anhand der Sieblinie ratsam ist.

20

25

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist es möglich, dass die Wärmespeichermasse weiters Hämatit enthält. In einem solchen Fall ist es günstig, wenn ein Gehalt von 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 35 Gew.-%, vorgesehen ist. Nicht nur die äußerst feine Mineralbeschaffenheit des Hämatits, wodurch eine günstige Kornverteilung gegeben ist, wirkt sich positiv auf ein verbessertes Speicherverhalten der Masse aus, sondern verständlicherweise auch sein Eisengehalt. In diesem Zusammenhang ist es allerdings ratsam, den mengenmäßigen Anteil des Magnetits etwas niedriger zu halten.

30

35

Ein günstiges Wärmespeicherverhalten wird ebenso erhalten, wenn die erfindungsgemäße Wärmespeichermasse weiters 0,1 bis 24 Gew.-% Hochofenschlacke enthält. Ähnlich wie bei der Mineralfaser werden auch hier bekannte Eigenschaften der Schlacke erfindungsgemäß ausgenutzt, um das wärmespeichernde Verhalten des Speichermaterials zu verbessern. Gemäß der Erfindung ist es möglich, die Hochofenschlacke als Ersatz für den Hämatit zu verwenden. Es ist in diesem Fall denkbar, die Verwendung nicht auf eine bestimmte Hochofenschlacke zu beschränken, sondern verschiedenartige Schlacken einzusetzen, sofern die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Speichermasse erhalten bleiben. Die Verwendung von Hochofenschlacke ist insbesondere deshalb vorteilhaft, da zusätzlich einer Reststoffverwertung zweckgedient wird und der kostenhöhere Hämatit als Rohstoff eingespart werden kann, trotzdem die Anforderungen an das Wärmespeichermaterial problemlos erfüllt werden.

40

45

Im Falle eines Einsatzes der genannten Schlacke ist es zweckmäßig, wenn die Hochofenschlacke mit einer Körnung von 3 bis 5 mm verwendet wird. Ein derartiges Material in genannter Korngröße kann somit neben den chemischen Eigenschaften der Schlacke zusätzlich als Stützkorn in der Matrix der Speichermasse genutzt werden. Dazu ist es besonders günstig, wenn die Schlacke in Form von Brechkorn verwendet wird.

50

55 In Bezug auf eine große Einsetzbarkeit ist es günstig, wenn die Wärmespeichermasse eine

Hitzebeständigkeit bis zu 1200 °C aufweist. Somit ist auch gewährleistet, dass das Material auch für Hochtemperaturfeuerungsanlagen verwendet werden kann, ohne dass die Lebensdauer bzw. Beständigkeit des Materials beeinträchtigt wird.

5 Hinsichtlich einer effektiven Wärmeverteilung innerhalb des Speichermaterials ist es von Vorteil, wenn die Wärmespeichermasse eine Wärmeleitfähigkeit von 4 bis 9 W(mK)⁻¹, vorzugsweise von 5 bis 8 W(mK)⁻¹, aufweist. Dies zeigt, dass ein effektives Wärmeverhalten während eines Einsatzes des Speichermaterials in jedem Fall sichergestellt ist.

10 Gleiches gilt gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung, wenn die Wärmespeichermasse eine spezifische Wärmekapazität von 0,6 bis 1 J g⁻¹ K⁻¹, vorzugsweise 0,7 bis 0,9 J g⁻¹ K⁻¹, aufweist.

15 Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist es auch möglich, dass die Wärmespeichermasse 0,1 bis 0,6 Gew.-% roten Farbstoff enthält. Eine Farbe im Allgemeinen gibt der Speichermasse im erhärteten Zustand ein ansprechendes Aussehen. Für ein ungestörtes Reaktionsverhalten des Speichermaterials ist es in diesem Zusammenhang einfach, wenn herkömmliches Eisenoxid eingesetzt wird. Selbstverständlich können auch andere farbgebende Stoffe verwendet werden, welche dem Material ein nettes Aussehen bei verschiedener Ausgestaltung verleihen.

20 Beispiel 1:

Es werden

25	7,92 %	Kaliwasserglaslösung (60-70 % gesättigt)
	2,21 %	Mikrosilika
	0,29 %	Farbe rot
	52,93 %	Magnetit mit einer Körnung von max. 4 mm
30	33,34 %	Hämatit
	0,38 %	Mineralfaser
	1,39 %	Aluminiumphosphat
	1,53 %	Aluminiumsilikat,

35 wobei sich die Angaben auf Gew.-% beziehen. Die Komponenten werden in einem Zwangsmischer eingebracht und vermischt. Nach Homogenisierung der Komponenten erhält die vermengte Speichermasse eine viskose Konsistenz, wodurch sie in eine beliebige Form - in Abhängigkeit von der erwünschten Form des Fertigproduktes - gegossen werden kann. Eine Aushärtung der Mischung erfolgt bei etwa 40 oder 50°C.

40 Resultate:

	spezifisches Gewicht nass	3,90
	Wärmeleitfähigkeit	8 W(mK) ⁻¹
45	spezifische Wärmekapazität	0,7 bis 0,9 J g ⁻¹ K ⁻¹

Beispiel 2:

Es wird eine trockene Vormischung hergestellt, welche sich aus

50	2,21 %	Mikrosilika
	0,29 %	Farbe rot
	52,93 %	Magnetit mit einer Körnung von max 4 mm
	0,38 %	Mineralfaser
55	1,39 %	Aluminiumphosphat

1,53 % Aluminiumsilikat

zusammensetzt, wobei die %-Angaben den Gewichtsprozenten bezogen auf die Endmasse vor dem Aushärten entsprechen. Die Vormischung wird anschließend mit 7,92 % Wasserglaslösung, wobei eine bis zu 60 - 70 % gesättigte Kaliwasserglaslösung verwendet wird, und 33,3 % Hämatit in den Zwangsmischer eingebracht und vermengt. Nach Homogenisierung wird die viskose Masse wieder in eine formgebende Gestalt gebracht und bei etwa 40 bis 50°C ausgehärtet.

10 In Beispiel 2 konnten gleiche Resultate erreicht werden, wie oben in Beispiel 1 angegeben.

Patentansprüche:

- 15 1. Wärmespeichermasse mit Magnetit und Silika *dadurch gekennzeichnet*, dass die Wärmespeichermasse (Angaben bezogen auf Gew.-%)
 - 40 bis 90 % Magnetit,
 - 7 bis 11 % Erdalkalisilikatsalzlösung (60-70% gesättigt),
 - 2 bis 4 % Mikrosilika,
 - 20 0,5 bis 7,5 % Aluminiumsalze,
 - 0,2 bis 0,5 % Mineralfaser
 enthält, wobei die Wärmespeichermasse silikatisch gebunden ist.
- 25 2. Wärmespeichermasse nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Wärmespeichermasse (Angaben bezogen auf Gew.-%)
 - 45 bis 85 % Magnetit,
 - 8,5 bis 10 % Erdalkalisilikatsalzlösung (60-70% gesättigt),
 - 2 bis 3 % Mikrosilika,
 - 1 bis 4 % Aluminiumsalze,
 - 30 0,3 bis 0,5 % Mineralfaser
 enthält.
- 35 3. Wärmespeichermasse nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Aluminiumsalze Aluminiumphosphat und/oder Aluminiumsilikat enthalten sind.
- 40 4. Wärmespeichermasse nach Anspruch 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Wärmespeichermasse 0,5 bis 2,5 Gew.-% Aluminiumphosphat, vorzugsweise 1,6 bis 1,8 Gew.-%, enthält.
- 45 5. Wärmespeichermasse nach Anspruch 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Wärmespeichermasse 0,5 bis 5 Gew.-% Aluminiumsilikat, vorzugsweise 1,7 bis 3 Gew.-%, enthält.
6. Wärmespeichermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Magnetit eine Korngröße von max. 4 mm aufweist.
7. Wärmespeichermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Wärmespeichermasse 3 bis 30 Gew.-% Hämatit enthält.
8. Wärmespeichermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Wärmespeichermasse 0,1 bis 24 Gew.-% Hochofenschlacke enthält.
- 50 9. Wärmespeichermasse nach Anspruch 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Hochofenschlacke eine Korngröße von 3 bis 5 mm aufweist.
- 55 10. Wärmespeichermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass

die Wärmespeichermasse 0,1 bis 0,6 Gew.-% roten Farbstoff enthält.

Keine Zeichnung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50