



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

 **ZIM**
Kooperation

 **Fraunhofer**
IBP

 **ARGE K33.AI**

Zwischenbericht | Forschungs- und Entwicklungsprojekt Web-Fassung Stand 10-2016

ZIM-Kooperationsprojekt "MagnesiaHSM"
K33 Brandschutz - Steinlehner Riedner Wagner Architekten Partnerschaft
Förderkennzeichen: ZF 4093501HF5

www.EcoMagHSM.eu



K33.Demonstrator **V.I** 2015/16 und neu **V.II** 2016/17 (Stahl-Kamin-Kombiofen)

© Copyright 2010-2017 by **ARGE K33.AI** D-85457 Würth Südring 2 - GERMANY
WEITERGABE AN DRITTE UNTERSAGT

<http://www.EcoMagHSM.eu> - <mailto:webmaster@EcoMagHSM.eu>

AP 1 Recherche

Im Laufe der EU-Experten-Patent-Recherche (Espacenet Europäische Patentamt EPA) wurden über 500 Patente auf – auch nur geringfügige – Übereinstimmungen überprüft, z.B. Nutzung von Magnesiumhydroxid in jedweder zufälligen Implementierung (keine verwandten Materialien oder Anwendungen für Magnesiumhydroxid im Bereich Wärmespeicherung, Anwendung im Ofen oder benachbarten Bereichen). Keine einzige Übereinstimmung wurde gefunden, was bedeutet, dass es kein vergleichbares Material auf dem Markt gibt. Die Patent-Literatur wird von Schamott dominiert.

Es gibt EU-weit weder ähnliche Lösungen noch schamott-freie Konkurrenzprodukte. Lediglich ein Produzent (Deutschland) hat ein nur scheinbar vergleichbares Produkt, da es aus **Schamott und Graphit = Kohlenstoff** besteht !

Danach wurden auch im weitesten Sinne vergleichbare Materialien recherchiert, z.B. Schamott-Mischungen und deren Varianten. Aktuell besteht nur ein zumindest annähernd vergleichbares Patent der Ambio GmbH auf die Erzeugung von Ofenkacheln aus einer Giessmasse, die sich allerdings grundlegend auch in der Stoffzusammensetzung von unserem MagnesiaHSM unterscheidet – siehe : <http://www.google.com.na/patents/EP0891518B1?cl=de>

AP 2 Pflichten- und Lastenheft des Wärmespeichermaterials

Ein detailliertes Pflichtenheft wurde erarbeitet und in zahlreichen Treffen zwischen den Kooperationspartnern abgeglichen, aktualisiert und dokumentiert, z.B.:

"ARGE K33.AI ist verantwortlich für die Rezeptur des neuen Materials, also für die Analyse und Bewertung geeigneter Rohstoffe, die Entwicklung und Durchführung der Materialanalyse sowie die Konzeption und Evaluierung der Prozessparameter des Herstellungsverfahrens. Die Erfahrungen aus der Konzeption des bisher nur für empirische Versuche und Messungen genutzten Prototyps sollen an einem Realumgebungs-Demonstrator umgesetzt werden (Technologie-Konzept, Redesign). Hier ist es nötig neuartige Materialmischungen, Konzepte und Konstruktionen zur Anpassung an handelsüblichen Öfen zu erfinden."

Detailliert abgestimmt wurden im Pflichtenheft auch die dem jeweiligen Kooperationspartner zugeordneten Arbeitspakete entsprechend Ergänzungen zu Anlage 4.

AP 3 Materialzusammensetzung des Wärmespeichermaterials

Die Zusammensetzung (Rezeptur) des Materials nahm erwartungsgemäß die meiste Zeit in Anspruch und wird auch erst mit dem REDESIGN/REDEFINING (s. AP 5) seinen Abschluss finden. Bei der Entwicklung der Materialrezeptur wurden bisher mehr als 100 Versuchsreihen mit je 5-10 Probekörpern verschiedenster Größen evaluiert:



Für den Prüfstand wurden passende Probekörper recherchiert, beschafft bzw. erstellt.

Die Laborergebnisse konnten auch im Prüfstand nachgewiesen werden (siehe 3.11 Modellversuche zur Bestimmung der Abkühlzeit – vergleichend mit Schamott-Referenz: HBO+, HSM, Giessmörtel). Insgesamt wurden 550 kg EcoMag-Prüfkörper in den "Modulen" (Holzschalungen) von K33 an das "IBP-Verbrennungssysteme" geliefert. Damit sind seitens ARGE K33.AI alle Beiträge zum IBP-Entwicklungsprojekt vollständig erbracht - siehe ZIM Antragsergänzungen zu Anlage 4 vom 15. Oktober 2015.

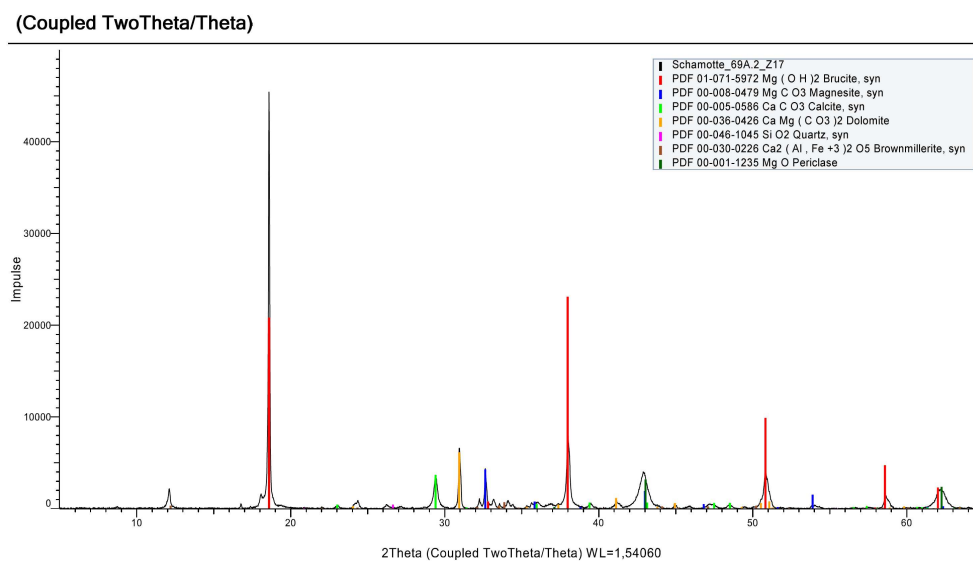
Die AP's 3.13-15 stehen in engem Zusammenhang. Gezeigt hat sich hinsichtlich Verarbeitung und Früh-/Endfestigkeit, daß sich die Größen w/z-Wert und Sieblinie stark beeinflussen. Auch die Zugabe verschiedener Disperger führt zu höchst unterschiedlichen Abbindezeiten. Der Einfluss der Mischungszusammensetzung, der Einbaugeschwindigkeit, der Schalhautdehnung, der Fließgrenze, der Konsistenz, der Schalungsgeometrie, sowie der Betontemperatur muss hier bis zum Redesign bzw. Redefining noch intensiver untersucht werden – z.B. müssen zur Optimierung der Materialeigenschaften der konträren Einsatzgebiete HSM vs. FIRE bis zum Redesign/Redefining WLZ und WKAP entsprechend angepasst werden:

Im Einsatzbereich als Wärmespeicher (EcoMag HSM) ist das Material nur Temperaturen unterhalb seines chemischen Umwandlungsbereiches ausgesetzt. Im Rauchgasbereich ist mit Temperaturen zwischen 180-300°C zu rechnen, die aber immer noch unter der Umwandlungs-/Zersetzungstemperatur des Materials liegen.

Im Brennraumbereich hingegen liegen die Temperaturen deutlich höher. Bei der Verwendung unseres MagnesiaHSM im Feuerraum eine Ofens (EcoMag FIRE) ist das Material Temperaturen ausgesetzt, die über den theoretischen Zersetzungstemperaturen liegen (Brucit 350°C, Citrat 180°C). Im Brennraum (mind. 900°C) war damit zu rechnen, dass das gesamte chemisch und physikalisch gebundene Wasser "herausgebrannt" wird und dadurch die Feuerfestigkeit verloren geht. Zu befürchten war hier auch, dass durch die Umwandlung des Brucits zu MgO ein Zersetzungsprozess des Materials selbst einsetzt und dass das Material durch Ausbrennen der CEM-Verbindungen zusätzlich näher noch nicht bestimmte Stoffe emittiert (Al, S, Zusätze,...).

Die diesbezügliche Forschung ist der insbesondere dem "IBP-Verbrennungssysteme" zugewiesene Projektanteil. Erste Ergebnisse lassen auch hier eine optimistische Prognose zu. Beispielsweise hielt ein - nach Dokumentation 69A.fb (FB = Feuerbeton) benannter - Probekörper mit entsprechender Mischung, der über 8 Tage hinweg im Brennraum karbonatisieren konnte, seine Druckfestigkeit bisher beständig...

Die Untersuchung zur Verarbeitung/Reduktion auf 2- oder 1-komponentig (s. AP 3.8) wurde auf eine Röntgendiffraktometrie (XRD) ausgeweitet, um eine praxisingerechtere Mischung zu ermöglichen. Durch die XRD-Analyse gelang es 3 Rezepturen zu 1 Allround-Mischung inkl. FIRE zu vereinen > MagnesiaHSM EcoMag BioFire RC :

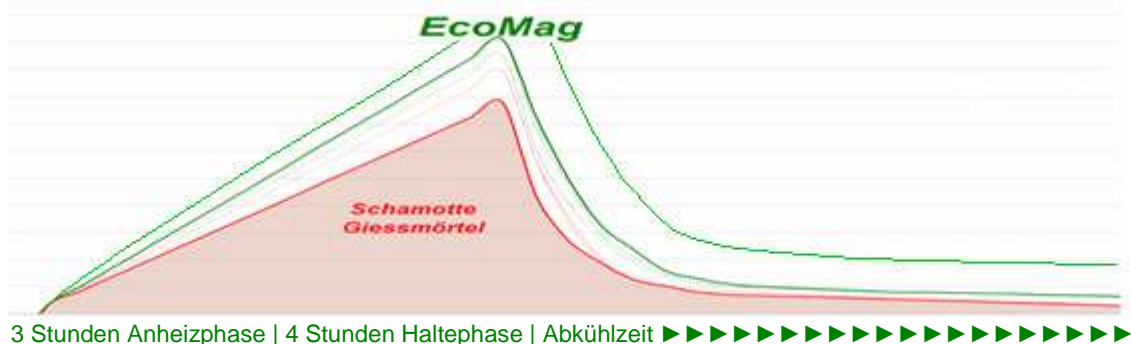


69A.2/79A.2/79B/89B - MagnesiaHSM EcoMag BioFire RC - inkl. 1% Fe₂O₃

Um die Umstrukturierungen der kristallinen Magnesiastrukturen zu evaluieren, die vermutlich auf das den Schmelzpunkt senkende Fe₂O₃ zurückzuführen sind, wird vom IBP-Valley als nächstes eine Kristallstrukturanalyse der XRD-exe-Dateien der Proben durchgeführt. Dazu werden die Dateien in ein "Crystal Web" eingelesen und strukturanalytisch gelöst. Abschliessend soll eine Kristallzüchtung die Ergebnisse bestätigen.

Weitere bis zum Projektende zu erfüllende Aufgaben und Ziele :

1. IDEAL ist (Mischung 99b) eine proportional um 30% erhöhte WLZ = 1,3-1,4 (von w/z-Wert abhängig) passend zur ebenfalls um 30% erhöhten WKAP = 1,3-1,4 (von Sieblinie abhängig) um die Auskühlung durch Konvektion zu verzögern; d.h. die Sieblinie sollte mit dem Expertensystem STAVEX (Computerprogramm beim IBP in Valley) in Richtung Mischung 69a > Mischung 99b optimiert werden. Hier soll nur der Parameter "Zugabewasser", d.h. der w/z-Wert von 0,4 gleitend nach 0,8 verändert werden. Das Programm soll dazu die folgenden sich ändernden Werte abschätzen: Rohdichte, Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Ausbreit-/Setzmaß. Nach der Analyse kann dann ohne Änderung der Rezeptur die WLZ je nach Einsatzzweck vom Kunden über die Menge des Zugabewassers gesteuert werden.
2. Für die Raum-Behaglichkeit ist auch bei EcoMag HSM in erster Linie die Strahlungstemperatur (Wohlbefinden) ausschlaggebend, die bei nur 10% Temperaturerhöhung gegenüber Schamott gefühlt bereits um 46% höher liegt (Stefan-Boltzmann-Gesetz – s. S.6); d.h. im FS12-Versuchsaufbau am "IBP-Verbrennungssysteme" wird neben der Materialtemperatur auch die Temperatur des umgebenden Blechkastens (mit LZR) gemessen, weil dieser die aufgenommene Strahlungsenergie abbildet.
3. Zur Evaluierung der 1-komponentige Allround-Mischung (MagnesiaHSM EcoMag BioFire RC) wird diese als nächstes im K33.Demonstrator V.II auch auf ihre dauerhafte Feuerbeständigkeit untersucht - s.a. **K33.Demonstrator V.I Messungen 10/2016** :



Das Projekt entwickelt sich bisher erwartungsgemäß. Sobald alle Versuchsreihen inkl. Evaluation zu den bisherigen Probekörpern und weitere Tests zur Beständigkeit auch im Feuerraum abgeschlossen sind, wird die Gegenüberstellung aller Ergebnisse unseres Magnesia HSM und FIRE (auch gegenüber Schamott) sicher einen gangbaren Weg zum Redesign/Redefining aufzeigen. Letzteres wird u.A. zu einer Optimierung der Rezepturen bezüglich w/z-Wert, Binderverbrauch, Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit/Wärmekapazität führen...

Die Zusammenarbeit mit der Fraunhofer Gesellschaft gestaltet sich sehr effizient. Dies liegt auch daran, dass uns fachkundige IBP-Experten aus den verschiedensten verwandten Gebieten, z.B. Bauchemie und Mineralogie, zur Seite gestellt werden. Durch diese Synergie konnten grundlegende Erkenntnisse bezüglich der Materialeigenschaften und Mischungsverhältnisse gewonnen werden, z.B. bezüglich der Emergenz der Einzeleigenschaften. Bereits Versuchsreihe Nr. 90ff zeigt, daß alle Werte von EcoMag in diesen Mischungen um ca. um 30-70% besser sind als die Referenz-Schamott-Werte :

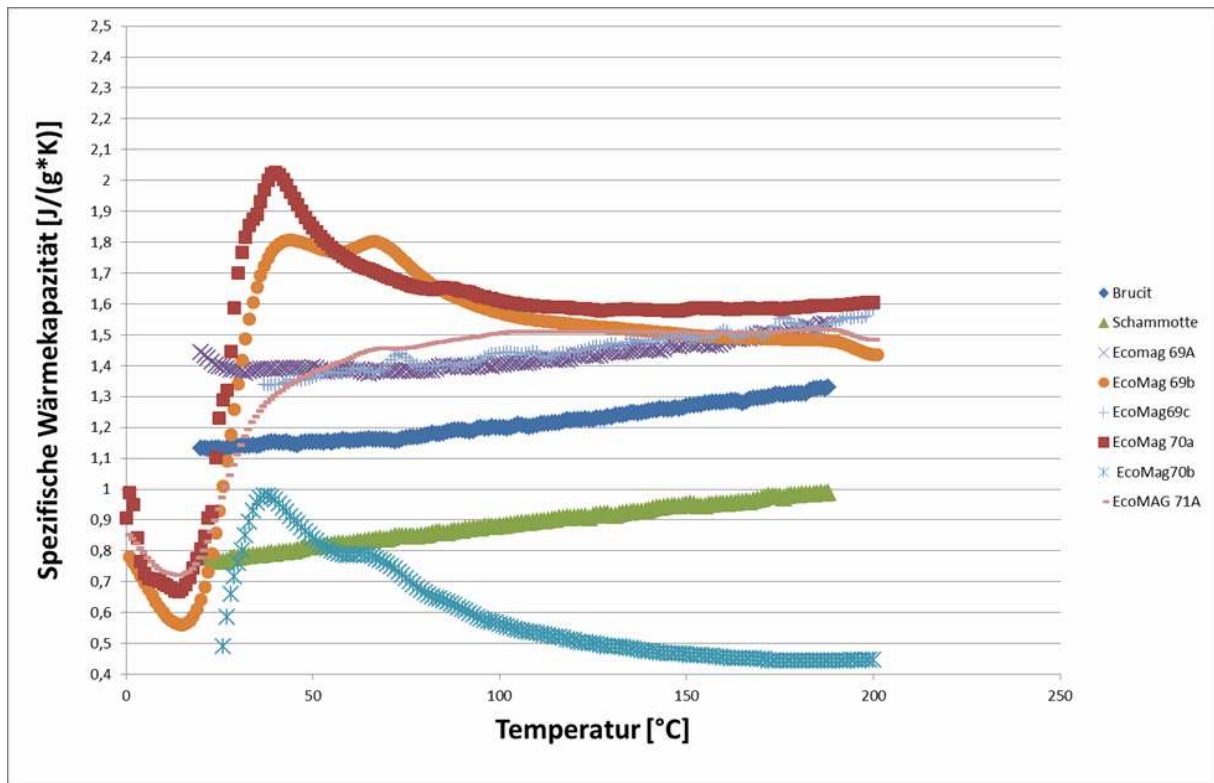
	WLZ	WKAP	
HBO-Schamott	0,5	0,9	Feine Mischung w/z = 0,5
EcoMag HSM+	2,0	1,3	Grobe Mischung w/z = 0,7
EcoMag HSM	1,4	1,4	Feine Mischung w/z = 0,7
EcoMag FIRE	1,6	1,4	Feine Mischung w/z = 0,4

Die bisherige Materialforschung ergab bereits die folgenden Leitsätze :

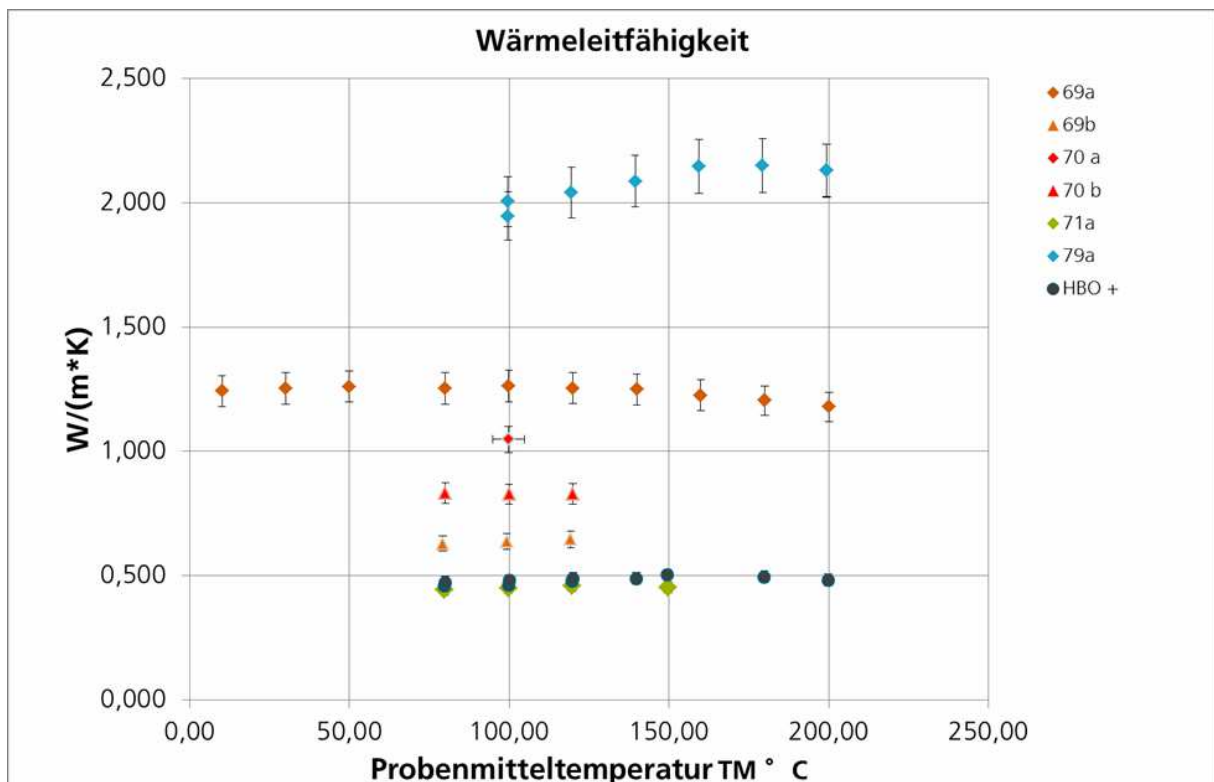
1. Je feiner das Brucit, desto höher die **WKAP** bis zum Grenzwert mesh 200 – vermutlich aufgrund der Luvomag H₂O-Poren.
2. Je feiner das Brucit, desto niedriger die **WLZ** – vermutlich aufgrund H₂O-Poren (Porositätstests und -messungen in Arbeit).
3. Je höher der w/z-Wert (=Porosität), desto niedriger sind **WLZ** und **WKAP**
4. Die **WLZ** ist nur bei Konvektion relevant, die **WKAP** auch bei Strahlung, d.h. ohne Konvektion gilt: je gröber das Brucit und je kleiner der w/z-Wert (=Porosität), desto höher ist die **Temperatur in der Abkühlzeit**.

Eine wesentliche Anwendung ist die **Heizung durch Strahlung**. Jeder "Heizkörper" sendet auch **mittel- bis langwellige infrarote Strahlung** aus, insbesondere bei Temperaturen deutlich über 100 °C. Darunter überwiegt meist die Wärmeabgabe an die Luft; allerdings steigt die Behaglichkeit durch den Strahlungsanteil. Umgebungstemperaturen haben keinerlei Einfluss auf die Wärmewirkung, da die Wärme nicht über die Luft übertragen wird, sondern via Wärmestrahlung direkt auf uns Menschen wirkt. Zur **Wärmeleitung** in kompakten, nichtmetallischen Feststoffen und Flüssigkeiten trägt meist hauptsächlich der Transport von Schwingungsenergie durch mechanische Kopplung benachbarter Atome bei. Insbesondere bei sehr geringen Werten von Stoffen ist zu beachten, dass Wärmeenergie durch Wärmestrahlung und Konvektion übertragen werden kann; bei Vakuum nur durch Wärmestrahlung. Die Wärmestrahlung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz ist ein Teil der elektromagnetischen Wellen. Meist wird die Energie durch infrarote Wellen, die ein Teil des elektromagnetischen Spektrums sind, transportiert. Die **Strahlungsleistung** ist proportional zur vierten Potenz seiner absoluten Temperatur: Eine Verdopplung der Temperatur bewirkt also, dass die abgestrahlte Leistung um den Faktor 16 ansteigt. Dieses Gesetz wird deshalb auch als „Boltzmannsches T-hoch-vier-Gesetz“ bezeichnet. **Da die Wärmeleistung nur von der Oberflächentemperatur (und Oberflächenbeschaffenheit) des Materials abhängt, wirkt sich die "nur" um 10-15% höhere Beharrungs-Temperatur von EcoMag mit einer gefühlten Leistungserhöhung von 46-75% aus.**

Kalkulation der Wärmekapazitäten - s. AP 3.10



z.Vgl.: Schamotte (HBO+) hier in grün = 1,0 max vs. EcoMag MagnesiaHSM = 1,6 max



z.Vgl.: Schamotte (HBO+) hier in dunkelgrün = 0,5 max vs. EcoMag MagnesiaHSM = 2,1 max

Untersuchung zur Verarbeitung (3-Komponenten : Reduktion auf 2- oder 1-Komponente) – Arbeitspaket 3.8

Die ersten MagnesiaHSM-Mischungen unseres FuE-Projektes unterschieden sich - wie bei den Schamotten - je nach zukünftigem Einsatzbereich; z.B. sind nur die Schamott HBO+ Rauchzüge für den Einsatz im Feuerraum zugelassen, die Schamott-Qualitäten HSM und HST explizit aber nicht. Deshalb wurde zunächst - wie bei den Schamott-Herstellern - in schwere Qualität "EcoMag HSM+", leichte Qualität "EcoMag HSM" und für den Feuerraum geeignete Qualität "EcoMag FIRE" differenziert. EcoMag FIRE entsprach weitestgehend EcoMag HSM, wurde aber mit verschiedenen Zusätzen auf Feuerfestigkeit, geringere WLZ bei höherer WKAP und etwas geringeres Gewicht ausgelegt. Im Brennraum wird der CEM immer zerstört (auch angeblicher "Feuerzement"). Ersatz wäre hier eine nachfolgende Kern-Karbonatisierung oder Kristallisation. Der Disperger geht Verbindungen ein: mit feinem Brucit Luvomag mesh 200, ebenso feinem Löschkalk CaO mesh 200 und auch mit WKH mesh 200 aber eben nicht mit grobem, kaum reaktivem CaCO₃ (= Kalkstein Gesteinsmehl) oder grobem Brucit (Sieblinie 0-2 + 3-6mm). Die exakte Bestimmung des nötigen und für den CEM unschädlichen Disperger-Anteils hält **MagnesiaHSM EcoMag** bis zum 1. Brand in Form und spart auch Kosten. Um in EcoMag FIRE die Zerstörung des CEM zu verhindern muss gewährleistet sein, dass die Neutralisation abgeschlossen ist und der CEM in eine pH-neutrale – also säurefreie – Mischung gegeben wird. Dies ist auch eine der Voraussetzungen bei der Betonherstellung n. DIN (z.B. "kaltes säurefreies Leitungswasser"), um zur Festigkeit nötige Abbindeprozesse sicher zu stellen.

Versuche:

Die verschiedenen Varianten wurden von ARGE K33.AI vorab im Brennofen getestet, um die Anzahl der vom "IBP-Verbrennungssysteme" zu evaluierenden Kandidaten einzugrenzen.



Holzbrand 5 Stunden 600°C, nachfolgend 24 Stunden Abkühlzeit, dann Messung...

Die ARGE K33.AI konnte mittlerweile als Ergebnis eigener vorläufiger Variantenuntersuchungen MagnesiaHSM EcoMag BioFire RC, d.h. eine aktuell bereits 1-komponentig herstellbare Allround-Mischung konzipieren und herstellen. Dazu laufen am "IBP-Verbrennungssysteme" parallel weitere Versuchsreihen...