

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

21. September 2017 (21.09.2017)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/157664 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 28/00 (2006.01) *C04B 40/00* (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01) *C04B 20/10* (2006.01)
C04B 28/26 (2006.01) *C09K 8/00* (2006.01)
C04B 18/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP20 17/054767

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. März 2017 (01.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
PCT/EP20 16/025025 15. März 2016 (15.03.2016) EP

(71) Anmelder: **FLUORCHEMIE GMBH FRANKFURT**
[DE/DE]; Hauptstr. 35, 50126 Bergheim (DE).

(72) Erfinder: **ROCKTÄSCHEL, Christian**; c/o Fluorchemie
GmbH Frankfurt, Hauptstr. 35, 50126 Bergheim (DE).

(74) Anwalt: **SCHÄFER, Matthias**; Schwannseestr. 43, 81549
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.1.7 Ziffer ix)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)
— mit geänderten Ansprüchen und Erklärung gemäss Artikel
19 Absatz 1

(54) **Title:** NOVEL MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF FOR USE AS STORAGE MEDIUM IN A SENSITIVE ENERGY STORAGE SYSTEM IN THE LOW-, MEDIUM- OR HIGH-TEMPERATURE SECTOR

(54) **Bezeichnung** : NEUARTIGES MATERIAL, SOWIE DESSEN HERSTELLUNG ZUR ANWENDUNG ALS SPEICHERMEDIUM IM SENSITIVEN ENERGIESPEICHERSYSTEM IM NIEDRIGEN, MITTLEREN UND HOCHTEMPERATURBEREICH

(57) **Abstract:** The present invention relates to a modified red Sludge or a modified bauxite residue and processes for producing same, and to a storage medium comprising a modified red sludge, a heat store comprising a storage medium and numerous uses of a modified red sludge as storage medium, more particularly in a heat store System. The modified red sludge here contains the following components: - haematite (Fe_2O_3), - corundum (Al_2O_3), - rutile (TiO_2) and/or anatase (TiO_2), - quartz (SiO_2), - optionally perovskite (CaTiO_3) and - optionally pseudobrookite ($(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_9$) and/or nepheline ($(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$). A novel material is thus provided, and production thereof is described for use as storage medium in a sensitive energy storage System in the low-, medium- or high-temperature sector.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen modifizierten Rotschlamm bzw. einen modifizierten Bauxitrückstand sowie Verfahren zu dessen Herstellung und ein Speichermedium, umfassend einen modifizierten Rotschlamm, einen Wärmespeicher, umfassend ein Speichermedium, und zahlreiche Verwendungen eines modifizierten Rotschlammes als ein Speichermedium, insbesondere in einem Wärmespeicher. Dabei enthält der modifizierte Rotschlamm folgende Komponenten: - Hämatit (Fe_2O_3), - Korund (Al_2O_3), - Rutil (TiO_2) und/oder Anatas (TiO_2), - Quarz (SiO_2), - optional Perowskit (CaTiO_3) und - optional Pseudobrookit ($(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_9$) und/oder Nephelin ($(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$). Hierdurch wird ein neuartiges Material zur Verfügung gestellt, sowie dessen Herstellung zur Anwendung als Speichermedium im sensitiven Energiespeichersystem im niederen, mittleren und Hochtemperaturbereich beschrieben.

WO 2017/157664 A1

Neuartiges Material, sowie dessen Herstellung zur Anwendung als Speichermedium im sensitiven Energiespeichersystem im niederen, mittleren und Hochtemperaturbereich

Die vorliegende Erfindung betrifft einen modifizierten Rotschlamm bzw. einen modifizierten Bauxitrückstand, nachfolgend auch ALFERROCK® genannt, sowie Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendungen.

Mit dem Erneuerbaren Energie-Gesetz (EEG) ist in Deutschland der Ausstieg aus der Atomenergie und aus der Kohleverstromung bis 2038 festgelegt. Als Ersatz sollen Windparks, Solaranlagen und Biogas-Anlagen die Stromversorgung für Deutschland darstellen.

Insbesondere Windparks und Solaranlagen haben aber den Nachteil, dass bei Windstille und bei Dunkelheit kein Strom erzeugt wird. Damit sind diese erneuerbaren Energien nicht grundlastfähig für Abnehmer, insbesondere industrielle Abnehmer, die auf eine gleichmäßige Energieversorgung angewiesen sind.

Um diesem systemischen Nachteil zu entgehen, müssen Energieerzeugung und Energieabnahme entkoppelt werden. Nur Energiespeichern, die zwischen die Energieerzeuger und die Energieabnehmer geschaltet werden, gelingt es, den Energiefluss in notwendiger Weise zu vergleichmäßigen und damit die erneuerbaren Energien grundlastfähig zu machen.

Es besteht daher ein Bedarf an Energiespeichern und hierfür geeignete Speichermedien, die diese Nachteile bei der Energiegewinnung aus erneuerbaren Energiequellen lösen können und die zudem selbst ressourcensparend und kostengünstig gewonnen werden können.

Es ist bekannt, dass Rotschlamm beim Bayer-Verfahren zur Gewinnung von Aluminiumhydroxid (ATH) aus Bauxit als Abfallprodukt anfällt. Unter Rotschlamm (RS) wird im Folgenden der beim Bayer-Verfahren entstandene Rückstand verstanden, der bei der Gewinnung von ATH aus Bauxit anfällt. Ein großer Teil des bei der Aluminiumgewinnung anfallenden Bauxitrückstands bzw. Rotschlammes wird

nicht weiterverarbeitet und einer wirtschaftlichen Verwendung zugeführt, sondern auf Deponien entsorgt.

Aus dem Stand der Technik ist bereits bekannt, dass Bauxitrückstand aufgrund seiner großen inneren Oberfläche als Adsorbens geeignet ist.

Weiterhin ist bekannt, dass modifizierter Bauxitrückstand aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung als anorganisches, halogenfreies Flammschutzmittel eingesetzt werden kann in Kunststoffen aller Art, die als Compound oder auch in verschäumter Version zur Verfügung stehen (WO 2012/126487 A 1).

Weiterhin ist bekannt, dass modifizierter Bauxitrückstand über eine hohe Dichte verfügt, so dass diese Zusammensetzung auch als Schallschutzmittel oder zur Bohrschlammbeschwerung oder zur Strahlenabweisung Einsatz finden kann (WO 2014/1 14283 A 1).

Ferner ist aus der WO 2005/061408 A 1 ein poröses, partikuläres Material mit Bauxitrückstand zur Fluidbehandlung und Schadstoffentfernung bekannt. Zu den Schadstoffen gehören z. B. Schwermetalle, Anionen und Gase.

Bei Experimenten mit modifiziertem, chromatarmem Bauxitrückstand, der auf Temperaturen zwischen 120°C und 250° C erhitzt worden war, haben die vorliegenden Erfinder festgestellt, dass die Abkühlung unerwartet langsam erfolgte. Angesichts dieser Beobachtung haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung umfangreiche Untersuchungen durchgeführt zum Verhalten von (optional chromatarmem) Bauxitrückstand bzw. Rotschlamm, wenn er einer thermischen Behandlung unterzogen wird, und dabei vergleichend die chemischen, mineralogischen und die physikalischen Parameter, insbesondere die thermischen Parameter, beobachtet. Die Erfinder gelangten so zu einem neuartig modifizierten Rotschlamm, der als Speichermedium, insbesondere als Wärmespeicher, eingesetzt werden kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher einen modifizierten Rotschlamm, wie er in einem der Ansprüche 1 und 3 definiert ist, ein Verfahren zur Herstellung eines

modifizierten Rotschlamm mit den Merkmalen von Anspruch 10, ein Speichermedium, umfassend einen modifizierten Rotschlamm, einen Wärmespeicher, umfassend ein Speichermedium, und zahlreiche Verwendungen eines modifizierten Rotschlamm als ein Speichermedium, insbesondere in einem Wärmespeicher.

In einer Ausführungsform enthält ein modifizierter Rotschlamm die folgenden Komponenten:

- Hämatit (Fe_2O_3),
- Korund (Al_2O_3),
- Rutil (TiO_2) und/oder Anatas (TiO_2),
- Quarz (SiO_2),
- optional Perowskit (CaTiO_3) und
- optional Pseudobrookit ($(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5$) und/oder Nephelin ($(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSiO}_4]$).

Der modifizierte Rotschlamm kann somit insbesondere die Komponenten Hämatit (Fe_2O_3), Korund (Al_2O_3), Rutil (TiO_2) und/oder Anatas (TiO_2) und Quarz (SiO_2) enthalten oder im Wesentlichen aus Ihnen bestehen. Weitere Bestandteile können, müssen aber nicht enthalten sein. Als solche weiteren (optionalen) Bestandteile können insbesondere Perowskit (CaTiO_3), Pseudobrookit ($(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5$) und/oder Nephelin ($(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSiO}_4]$) genannt werden.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm

- 48 bis 55 Gew.-%, insbesondere 49 bis 54 Gew.-%, insbesondere 50 bis 53 Gew.-%, Hämatit (Fe_2O_3),
 - 13 bis 18 Gew.-%, insbesondere 14 bis 17 Gew.-%, insbesondere 15 bis 16 Gew.-%, Korund (Al_2O_3),
 - 8 bis 12 Gew.-%, insbesondere 9 bis 11 Gew.-%, Rutil (TiO_2) und/oder Anatas, (TiO_2) und
 - 2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 3 bis 4 Gew.-%, Quarz (SiO_2)
- enthalten.

In einer Ausführungsform ist ein modifizierter Rotschlamm erhältlich durch Erhitzen von Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 55, insbesondere 10 bis 50, Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 3 bis 17, insbesondere 5 bis 17, Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 12, insbesondere 2 bis 10, Gewichtsprozent Titandioxid,
- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls weitere unvermeidbare Verunreinigungen,

auf eine Temperatur von mindestens 800°C, insbesondere mindestens 850 °C, insbesondere mindestens 900 °C, insbesondere mindestens 950 °C, vorzugsweise mindestens 1000 °C. Ein so erhältlicher modifizierter Rotschlamm kann auch als ein getemperter bzw. gesinterter Rotschlamm bezeichnet werden.

Der modifizierte Rotschlamm kann bei der angegebenen Temperatur insbesondere über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 36 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 12 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 6 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 1 Stunde, insbesondere 5 Minuten bis 30 Minuten, behandelt werden.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm im Wesentlichen frei von einem, zwei, drei oder allen vier der folgenden Komponenten sein:

- Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$),
- Goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$),
- Boehmit ($\text{AlO}(\text{OH})$),
- Cancrinit ($\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2|\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$).

Unter „im Wesentlichen frei“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung kann insbesondere ein Gehalt von weniger als 0,5 Gew-%, insbesondere weniger als 0,2 Gew-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew-%, insbesondere weniger als 0,05 Gew-%, verstanden werden.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm eine Dichte im Bereich von 3,90 bis 4,0 g/cm³, insbesondere von 3,91 bis 3,95 g/cm³, insbesondere von 3,92 bis 3,94 g/cm³, insbesondere von etwa 3,93 g/cm³, haben.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 3 bis 10 μm , insbesondere von 5 bis 8 μm , haben. Die mittlere Partikelgröße d_{50} kann insbesondere bestimmt werden mittels Laserbeugung respektive Laserbeugung (MALVERN) gemäß ISO 13320 (2009).

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm eine Partikelgröße d_{10} im Bereich von 0,5 bis 2,5 μm , insbesondere von 1,0 bis 2,0 μm , und/oder eine Partikelgröße d_{90} im Bereich von 15 bis 50 μm , insbesondere von 20 bis 40 μm , haben. Die Partikelgröße d_{10} sowie die Partikelgröße d_{90} kann insbesondere bestimmt werden mittels Laserbeugung respektive Laserbeugung (MALVERN) gemäß ISO 13320 (2009).

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm eine spezifische Wärmekapazität bei 20 °C im Bereich von 0,6 bis 0,8 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, insbesondere von 0,65 bis 0,75 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, und/oder eine spezifische Wärmekapazität bei 726,8 °C im Bereich von 0,9 bis 1,3 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, insbesondere von 0,95 bis 1,2 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, haben. Die spezifische Wärmekapazität kann insbesondere bestimmt werden gemäß DIN EN ISO 11357-4.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm eine spezifische Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 3 bis 35 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, insbesondere von 5 bis 20 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, haben. Die spezifische Wärmeleitfähigkeit kann insbesondere bestimmt werden über plattenförmige Testkörper im Lambda-Meter gemäß DIN ISO 8302.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm in Form eines verpressten Feststoffs vorliegen.

Das Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes umfasst ein Erhitzen von Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 55, insbesondere 10 bis 50, Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 3 bis 17, insbesondere 5 bis 17, Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 12, insbesondere 2 bis 10, Gewichtsprozent Titandioxid,

- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls weitere unvermeidbare Verunreinigungen,

auf eine Temperatur von mindestens 800°C, insbesondere mindestens 850 °C, insbesondere mindestens 900 °C, insbesondere mindestens 950 °C, vorzugsweise mindestens 1000 °C.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm bei der angegebenen Temperatur insbesondere über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 36 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 12 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 6 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere 5 Minuten bis 1 Stunde, insbesondere 5 Minuten bis 30 Minuten, behandelt werden.

In einer Ausführungsform kann bei dem Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes ein erfindungsgemäßer modifizierter Rotschlamm hergestellt werden.

In einer Ausführungsform kann das Verfahren ferner ein Verpressen des (gesinterten bzw. getemperten) Rotschlammes nach dem Erhitzen umfassen.

Das Speichermedium umfasst einen erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlamm. Unter einem „Speichermedium“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung kann insbesondere das aktive (bzw. tatsächliche) speichernde Material verstanden werden. Zum Beispiel kann im Falle eines Wärmespeichers das Speichermedium ein wärmespeicherndes Material sein, das eine entsprechende (bzw. geeignete) Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit aufweisen muss.

Das Speichermedium kann neben dem modifizierten Rotschlamm ggf. weitere Komponenten enthalten.

In einer Ausführungsform kann das Speichermedium ferner eine oder mehrere der folgenden Komponenten umfassen:

- ein Mittel zur Vermeidung von Lufteinschluss (Luftabsorption im Inneren des Speichermediums) und/oder Luftadsorption (Anlagerung von Luft an der Oberfläche). (Beispielsweise kann die Matrix für den Strom-Wärme-Speicher mittels eines

Doppelschneckenextruders unter Zusatz von 5 bis 10 Gewichts% Polydimethylsiloxan oder Polydiphenylsiloxan Polymer und unter gleichzeitiger Verwendung einer Vakuum-Entgasung mit maximaler Leistung (z.B. hintereinandergeschaltete Drehschieber-Vakuumpumpen) so behandelt werden, dass durch die intensive Dispergierung im Polysiloxansystem alle Luftporen beseitigt werden. Die erhaltene Masse ist knetbar).

- ein Mittel zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metallkolloiden, Metallpulver, Graphit und Silicium-haltigen Substanzen,

- ein Mittel zur Bildung einer thixotropen Zusammensetzung (Insbesondere durch Zusatz von Polypentaerythrit und einer Karbonsäure (C 18 bspw.) zur Wärmeträger-Matrix vor der Behandlung im Doppelschneckenextruder kann diese beispielsweise in einem erweiterten Bereich thixotrop eingestellt werden. Im Aktivierungsprozess des Strom-Wärmespeichers, d.h. langsames Aufheizen, können neben dem Polysiloxan auch diese Agenzien thermisch zu Kohlenstoff zersetzt werden, wobei der entstehende Kohlenstoff keine negativen Auswirkungen auf die erwünschten Eigenschaften des Strom-Wärme-Speichers hat, sondern die Wärmeleitfähigkeit verbessert).

Der Wärmespeicher umfasst ein erfindungsgemäßes Speichermedium. Unter einem „Wärmespeicher“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung kann insbesondere eine Vorrichtung verstanden werden, die als aktives wärmespeicherndes Material das Speichermedium enthält und daneben noch ggf. weitere apparative Elemente aufweist.

In einer Ausführungsform kann der Wärmespeicher ein Strom-Wärme-Speicher sein. Unter einem „Strom-Wärme-Speicher“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung kann insbesondere eine Speichervorrichtung verstanden werden, die elektrische Energie in thermische Energie (Wärmeenergie) umwandeln kann und/oder die thermische Energie (Wärmeenergie) in elektrische Energie umwandeln kann, insbesondere die sowohl elektrische Energie in thermische Energie als auch thermische Energie in elektrische Energie umwandeln kann.

In einer Ausführungsform kann der Wärmespeicher ferner Vorrichtungen zum Beladen und Entladen des Wärmespeichers umfassen. Vorrichtungen zum Beladen und Entladen des Wärmespeichers können beispielsweise mechanische Bauelemente, wie zum Beispiel Öffnungen, Förder- bzw. Transporteinrichtungen, etc., und/oder andere Bauelemente, wie zum Beispiel leitfähige Kontakte bzw. Anschlüsse, insbesondere elektrisch leitfähige Kontakte bzw. Anschlüsse und/oder wärmeleitende Kontakte bzw. Anschlüsse, enthalten.

In einer Ausführungsform kann der Wärmespeicher ein Strom-Wärme-Speicher sein, der ferner Widerstandsdrähte umfasst. Hierdurch kann insbesondere eine Umwandlung von elektrischer Energie in thermischer Energie in dem Strom-Wärme-Speicher möglich sein. Die Widerstandsdrähte können dabei in mittelbarem oder unmittelbarem Kontakt mit dem Speichermedium sein.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlamm als ein Speichermedium, insbesondere in einem Wärmespeicher.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm zur Speicherung von Wärme bei einer Temperatur bis zu 1000 °C, insbesondere bei einer Temperatur von größer 100 °C bis zu 1000 °C verwendet werden. Es ist aber auch eine Verwendung zur Speicherung von Wärme bei einer Temperatur von größer 80 °C, insbesondere größer 90 °C möglich.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm als ein wiederholt aufheizbares und abkühlbares Speichermedium (bzw. in einem wiederholt aufheizbaren und abkühlbaren Wärmespeicher) verwendet werden.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm als ein gleichzeitig aufheizbares und abkühlbares Speichermedium verwendet werden.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm als ein Speichermedium in einem Strom-Wärme-Speicher verwendet werden.

In einer Ausführungsform kann das Speichermedium mittels elektrischem Strom aufgeheizt werden und/oder unter Erzeugung von elektrischem Strom abgekühlt werden.

In einer Ausführungsform kann der modifizierte Rotschlamm zur Speicherung von aus erneuerbaren Energiequellen gewonnenem elektrischen Strom verwendet werden. Unter „erneuerbaren Energiequellen“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung können insbesondere Windkraft, Wasserkraft, Gezeiten kraft, Sonnenenergie (Solarenergie), Geothermie und Biomasse verstanden werden, vorzugsweise aber erneuerbare Energiequellen, deren zeitliche Entstehung dem menschlichen Einfluss weitestgehend entzogen ist und bei denen somit eine effektive Speichermöglichkeit von großer Bedeutung ist, wie insbesondere Windkraft, Gezeitenkraft und Sonnenenergie (Solarenergie).

In einer Ausführungsform kann der Strom-Wärme-Speicher Widerstandsdrähte umfassen, die durch elektrischen Strom aufgeheizt werden und so das Speichermedium aufheizen.

In einer Ausführungsform kann in dem Speichermedium gespeicherte thermische Energie auf ein anderes Medium übertragen werden und so das Speichermedium abgekühlt (entladen) werden, wobei das andere Medium insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Salzschnmelzen, wie zum Beispiel ionische Flüssigkeiten, und Thermoöl, ausgewählt ist.

In einer Ausführungsform können das Speichermedium und eine Entladeeinrichtung integral oder als getrennte Elemente vorkommen.

In einer Ausführungsform kann der Strom-Wärme-Speicher zum Transport von elektrischer Energie nach erfolgter Strom-Wärme-Kopplung benutzt werden ohne Vorhandensein von Leitungssystemen.

In einer Ausführungsform kann der Strom-Wärme-Speicher nach Wärme-Strom-Kopplung wieder elektrischen Strom erzeugen.

In einer Ausführungsform kann der Strom-Wärme-Speicher zur Energieversorgung isolierter Energieverbraucher Einsatz finden.

In einer Ausführungsform können isolierte Energieverbraucher mit Wärmeenergie und elektrischer Energie versorgt werden.

In einer Ausführungsform kann der Strom-Wärme-Speicher zur Energieversorgung von Maschinen oder mobilen Einrichtungen wie Fahrzeugen Einsatz finden.

Weitere Aufgaben und Vorteile von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden an Hand der folgenden detaillierten Beschreibung und der beigefügten Figuren ersichtlich.

Fig. 1 zeigt eine Partikelgrößenverteilung eines trockenen herkömmlichen Bauxitrückstands.

Fig. 2 zeigt den Dichteverlauf einer Versuchsprobe während des Erhitzens von Rotschlamm von 100 °C bis zu 1000 °C in einer Sauerstoff (O₂) bzw. in einer Stickstoff (N₂) Atmosphäre.

Fig. 3 zeigt eine Partikelgrößenverteilung eines bei 1000 °C getemperten Rotschlammes gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung.

Fig. 4 ist eine grafische Darstellung der in Tabelle 3 wiedergegebenen Messreihe zur spezifischen Wärmekapazität von ALFERROCK® gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung.

Im Folgenden werden weitere Details der vorliegenden Erfindung und weitere Ausführungsformen davon beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf die folgende detaillierte Beschreibung beschränkt, sondern sie dient lediglich der Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Lehren.

Es sei darauf hingewiesen, dass Merkmale, die im Zusammenhang mit einer beispielhaften Ausführungsform oder einem beispielhaftem Gegenstand beschrieben

werden, mit jeder anderen beispielhaften Ausführungsform oder mit jedem anderen beispielhaften Gegenstand kombiniert werden können. Insbesondere können Merkmale, die im Zusammenhang mit einer beispielhaften Ausführungsform eines erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlammes beschrieben werden, mit jeder anderen beispielhaften Ausführungsform eines erfindungsgemäßen modifizierten Rotschlammes sowie mit jeder beispielhaften Ausführungsform eines Verfahrens zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes, eines Speichermediums, eines Wärmespeichers und von Verwendungen eines modifizierten Rotschlammes kombiniert werden und umgekehrt, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Wenn ein Begriff mit einem unbestimmten oder bestimmten Artikel, wie zum Beispiel „ein“, „eine“, „eines“, „der“, „die“ und „das“, im Singular bezeichnet wird, schließt dies auch den Begriff im Plural mit ein und umgekehrt, sofern der Kontext nicht eindeutig anderes festlegt. Der Ausdruck „umfassen“ oder „aufweisen“, wie er hier verwendet wird, schließt nicht nur die Bedeutung von „enthalten“ oder „beinhalten“ ein, sondern kann auch „bestehen aus“ und „im Wesentlichen bestehen aus“ bedeuten.

Für die im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchgeführten Untersuchungen wurde zunächst der zu untersuchende Stoff bei Zimmertemperatur charakterisiert, insbesondere wurden die chemische sowie die mineralogische Zusammensetzung bestimmt. Weiterhin wurde dieser Stoff langsam auf 1000° C erhitzt und dabei alle 100° C die mineralogischen Phasen sowie die Dichte und die spezifische Wärmekapazität bestimmt.

Die Charakterisierung des zu untersuchenden Stoffs:

1. Chemische Zusammensetzung (typisch für Bauxitrückstand)

- 10 bis 50 Gewichtsprozent Eisenverbindungen
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen
- 5 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen
- 2 bis 10 Gewichtsprozent Titandioxid
- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen

2. Mineralogische Zusammensetzung

Inn Ausgangszustand der Untersuchung wurden röntgenographisch folgende Mineralphasen ermittelt:

- Hämatit
- Goethit
- Anatas
- Rutil
- Perowskit
- Böhmit
- Gibbsit
- Cancrinit
- Quarz

3. Partikelgrößen

Die Partikeldurchmesser (μm) sind in Fig. 1 dargestellt. Danach ist die Substanz sehr fein und hat 3 Maxima. Bei guter Verteilung war zu erwarten, dass die Substanz eine hohe Dichte aufweist, da sich die sehr feinen Kristalle in Hohlräume der mittelfeinen Kristalle und diese in Hohlräume der größeren Kristalle einfügen können. Die gemessene Dichte von 3,63 (g/cm^3) bestätigt diese Einschätzung.

4. Versuchsdurchführung

Proben der Versuchssubstanz wurden schrittweise unter Sauerstoff und unter Stickstoff bis auf 1.000° C erhitzt. Jeweils bei 100° C, 200 ° C, 300° C, 400° C, 500° C, 600° C, 700° C, 800° C, 900° C und 1000° C wurden Proben entnommen und die Veränderungen der mineralogischen Zusammensetzung sowie der Dichte ermittelt.

Die spezifische Wärmekapazität wurde im Temperaturbereich von Zimmertemperatur (30,26° C) bis 584,20° C gemessen.

5. Interpretation der Ergebnisse

5.1 . Mineralphasen

In Abhängigkeit von der Temperatur ändert sich die mineralogische Zusammensetzung der Substanz (s. nachfolgende Tabelle 1).

Bei ca. 300° C zersetzt sich Gibbsit, bei ca. 400° C zersetzt sich Goethit und bei ca. 500° C zerfällt Boehmit.

Oberhalb von 600° C erfolgt die CO₂-Abgabe von Cancrinit Na₆Ca₂ [(AlSiO₄)₆(CO₃)₂]. Bei 600° C liegt ein erstes Maximum der Dichte vor. Die Substanz besteht hier wesentlich aus Hämatit (Fe₂O_s) und Korund (Al₂O_s) und in geringeren Anteilen aus TiO₂, Cancrinit und Perowskit.

Bei 1000° C wandeln sich Cancrinit und die beiden TiO₂-Phasen Anatas und Rutil in die Minerale Pseudobrookit [(Fe³⁺)₂Ti]O₅ und Nephelin [(Na,K)[AlSiO₄] um.

Tabelle 1: Mineralphasen Bauxitrückstand (Schüttdichte 0.944 g/cm³)

T [°C]	Mineralphasen Bauxitrückstand GEA	Dichte $\frac{3}{cm^3}$
100	Hämatit, Goethit, Anatas, Rutil, Perowskit, Böhmit, Gibbsit, Cancrinite, Quarz	3.63
200	Hämatit, Goethit, Anatas, Rutil, Perowskit, Böhmit, Gibbsit, Cancrinite, Quarz	3.64
300	Hämatit, Goethit, Anatas, Rutil, Perowskit, Böhmit, Cancrinite, Quarz, 0Al ₂ O ₃	3.74
400	Hämatit, Goethit, Anatas, Rutil, Perowskit, Böhmit, Cancrinite, Quarz, α -Al ₂ O ₃	3.81
500	Hämatit, Anatas, Rutil, Perowskit, Böhmit, Cancrinite, Quarz, α -Al ₂ O ₃	3.81
600	Hämatit, Anatas, Rutil, Perowskit, Cancrinite, Quarz, α -Al ₂ O ₃	3.89
700	Hämatit, Anatas, Rutil, Perowskit, Cancrinite, Quarz, α -Al ₂ O ₃	3.60
800	Hämatit, Anatas, Rutil, Perowskit, Cancrinite, Quarz, α -Al ₂ O ₃	3.71
900	Hämatit, Anatas, Rutil, Perowskit, Cancrinite, Quarz, α -Al ₂ O ₃	3.73
1000	Hämatit, Anatas, Rutil, Perowskit, Quarz, α - Al ₂ O ₃ , Nephelin, Pseudobrookit	3.93

5.2. Dichte

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, entwickelt sich die Dichte als Funktion der Temperatur von 3,63 (g/cm^3) bei 100°C auf 3,93 (g/cm^3) bei 1000° C. Die Zersetzung von Mineralphasen mit Abspaltung von Wasser und CO₂ sowie Sinterprozesse reduzieren die Dichte zwischen 600° C und 700° C, um dann bis 1.000° C wieder auf einen Wert von 3,93 (g/cm^3) anzusteigen.

Für Anwendungen im thermischen Bereich können nur Substanzen eingesetzt werden, die als Körper stabil sind und die in den jeweils gewillkürten Temperaturbereichen keine weiteren Gase wie H₂O oder CO₂ abspalten und die auch keine weiteren Sinterprozesse erleiden. Oxide wie Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ oder SiO₂ verändern sich bei Temperaturerhöhungen kaum merklich. Eine wesentliche Eigenschaft offenbarte sich darin, dass die Dichte der bis 1.000° C erhitzten Substanz beim Abkühlen konstant blieb, z. B. finden Rehydratisierungen nicht statt.

5.3. Partikelgröße

Das Tempern der erfindungsgemäßen Substanz bis zu Temperaturen von 1.000° C verschiebt die Partikeldurchmesser z. B. durch Zersetzung von Hydroxiden, Oxidhydraten oder Karbonaten und durch Sinterprozesse in deutlich höhere Werte (vergl. Fig. 3). So wachsen z. B.

- die d_{10} -Werte von 0,074 μm auf 1,341 μm
- die d_{50} -Werte von 0,261 μm auf 6,743 μm
- die d_{90} -Werte von 1,692 μm auf 28,17 μm .

5.4. Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität von Substanzen ist eine Funktion der Temperatur. Mit steigender Temperatur steigt auch die spezifische Wärmekapazität. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt entsprechende Beispiele.

Tabelle 2: Spezifische Wärmekapazität bei verschiedenen Temperaturen:

		20° C	726,8° C
Fe₂O₃	$(kJ/(kg * K))$	0,650	0,944
Al₂O₃	$(kJ/(kg * K))$	0,775	1,223
SiO₂	$(kJ/(kg * K))$	0,732	1,148
TiO₂ Rutil	$(kJ/(kg * K))$	0,689	0,937
TiO₂ Anatas	$(kJ/(kg * K))$	0,691	0,943

In Mischungen ist die spezifische Wärmekapazität die Summe der spezifischen Wärmekapazitäten der jeweiligen Bestandteile der Mischungen.

Die Charakterisierung der zur Verfügung gestellten Substanz zeigt eine Mischung aus verschiedenen mineralischen Substanzen. Beim Tempern zersetzen sich Teile der Substanzen, spalten z. B. Wasser oder CO₂ ab unter Bildung von Oxiden oder anderen chemisch stabilen mineralischen Phasen. Weiterhin finden Sinterprozesse statt.

Die Messergebnisse dieser Substanzen zeigen bei 30° C einen Wert von 0,791 $(kJ/tkg * A)$ und bei 584° C einen Wert von 1,037 $\left(\frac{kJ}{kg * K}\right)$. Bei 1.000° C kann durch Extrapolation ein Wert von 1,14 - 1,18 $\left(\frac{kJ}{kg * K}\right)$ angenommen werden (vergl. Fig. 4).

Tabelle 3: Messreihe spezifische Wärmekapazität ALFERROCK®

Temperatur der Probe [°C]	Wärmekapazität c_p ALFERROCK® [$(kJ)/(kg \cdot K)$]
30,3 °C	0,791
50,1 °C	0,832
69,8 °C	0,858
89,6 °C	0,877
109,4 °C	0,89
129,2 °C	0,898
149,0 °C	0,907
168,8 °C	0,915
188,5 °C	0,922
208,3 °C	0,928
228,1 °C	0,935
247,9 °C	0,94
267,7 °C	0,948
287,5 °C	0,95
307,3 °C	0,96
327,0 °C	0,963
346,8 °C	0,969
366,6 °C	0,977
386,4 °C	0,985
406,2 °C	0,989
426,0 °C	0,999
445,7 °C	1,002
465,5 °C	1,01
485,3 °C	1,017
505,1 °C	1,02
524,9 °C	1,026
544,6 °C	1,031
564,2 °C	1,035
584,2 °C	1,037

Beim Abkühlen der auf 1.000° C erhitzten Substanz werden die c_p -Werte zurückgehen auf Werte, die den jeweiligen Temperaturen entsprechen. Da sich aber die Ausgangssubstanz durch Zersetzungen von Mineralphasen und der Bildung anderer Substanzen verändert hat und weiterhin Sinterprozesse stattgefunden haben, wird die Substanz nach der Abkühlung andere Werte der spezifischen Wärmekapazität haben als die Ausgangssubstanz. Es ist wichtig festzustellen, dass nach dem Tempern eine stabile Substanz zur Verfügung steht, die beliebig oft erhitzt und abgekühlt werden kann und die dabei keine weitere Veränderung der einzelnen Substanzen in der Mischung erfährt. Wie bereits erwähnt, gilt das auch für die Dichte.

5.5. Spezifische Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit eines Systems ist u. a. abhängig von Parametern wie Druck, Temperatur, mineralogische Zusammensetzung, Porosität, Dichte, etc.

Durch Erhitzen der zur Verfügung gestellten Substanz sind - wie dargestellt - alle thermisch instabilen Bestandteile zersetzt worden. Nach dem Tempern liegt eine Substanz vor, bestehend aus Korund (Al_2O_3), Hämatit (Fe_2O_3), Rutil und Anatas (TiO_2) sowie feuerfesten Substanzen wie Pseudobrookit $[(\text{Fe}^{3+})_2\text{Ti}]\text{O}_5$ oder Nephelin $[(\text{Na},\text{K})[\text{AlSiO}_4]]$.

In folgender Tabelle 4 sind die Werte der Wärmeleitfähigkeit und Dichte derjenigen Substanzen aufgeführt, die die wichtigsten Bestandteile der getemperten Substanz darstellen.

Tabelle 4: Wärmeleitfähigkeit und Dichte der einzelnen Bestandteile

	Wärmeleitfähigkeit	Dichte
Anatas TiO_2	4,8 - 11,8 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	3,89 (g/cm^3)
Rutil TiO_2	4,8 - 11,8 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	4,25 (g/cm^3)
Hämatit Fe_2O_3	6 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	5,26 (g/cm^3)
Korund Al_2O_3	3,0 – 35 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	3,99 (g/cm^3)
Quarz SiO_2	18,37 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	2,65 (g/cm^3)

Beim Temperprozess haben sich die erzeugten Substanzen in ihrem Partikeldurchmesser deutlich vergrößert und dabei die Oberfläche verkleinert. Damit erhöht sich auch innerhalb der Primärkristalle die Leitfähigkeit auf Werte, die in Tabelle 4 angegeben sind.

In der Substanzmischung ist noch Luft enthalten, die als schlechter Wärmeleiter die gemessene Wärmeleitfähigkeit herabsetzt. Um diesen Effekt zu vermeiden, bieten sich verschiedene Methoden an, dazu gehören z. B. Druckerzeugung, d. h. Pressen der Substanz zu Festkörpern.

Weiterhin können Substanzen zugesetzt werden, die Lufteinschlüsse zwischen den Kristalliten oder auf der Oberfläche der Kristallite verhindern und damit die Herstellung fester Substanzblöcke ermöglichen.

Dazu gehören z. B.:

- Metallkolloide
- Metallpulver
- Graphit
- sinterfähige pyrolysierende Substanzen auf Si-Basis

Neben dem Zusatz der genannten Stoffe können zusätzlich Druck und Wärmeenergie Anwendung finden

Entscheidend ist die Tatsache, gut Wärme leitende Substanzblöcke herstellen zu können. Für den Einsatz der nach dem Tempern erhaltenen Substanz als Wärmespeicher ist eine gute Wärmeleitfähigkeit, insbesondere die Vermeidung von Lufteinschlüssen, wesentlich für den Beladevorgang (Aufheizen der Substanz) und für den Entladevorgang (Übertragung der gespeicherten Wärme auf Systeme, die Dampf erzeugen).

Beispiel:

Ein Gemisch der zur Verfügung gestellten Substanz aus nicht getemperter und bis 1.000° C getemperter Substanz im Verhältnis 1:1 wird mit 5% PDMS (Polydimethylsiloxan - Präpolymer) oberflächenmodifiziert und in einem BUSS - Knetter oder einem gleichläufigen Doppelschnecken - Extruder eingetragen. Die Compoundiermaschine hat eine Gehäusetemperatur von 135° C und maximale Vakuumentgasung. Das Drehmoment wird auf 65 - 85 % des Maximums eingestellt. Das Material wird über ein Kühlband abgenommen.

Das so entstandene Wasser- und luftfreie Produkt wird in den Isolationsbehälter eingebracht und mechanisch verdichtet. Danach wird langsam auf 1.000° C hochgeheizt und damit der Wärmespeicher betriebsbereit gemacht. Anstelle von

PDMS können auch andere Substanzen wie Metallstäube, Graphit oder Salzlösungen verwendet werden.

6. Zusammenfassung

Beim Tempern bis zu Temperaturen von 1.000° C zersetzten sich alle Bestandteile innerhalb der Stoffmischung, die in diesem Temperaturintervall instabil sind. Dazu gehören Gibbsit, Goethit, Boehmit sowie Cancrinit und die **TiO₂**-Phasen, die ggf. bei 1.000° C Pseudobrookit $[(\text{Fe}^{3+})_2\text{Ti}]_5\text{O}_5$ und Nephelin $[(\text{Na,K})(\text{AlSiO}_4)]$ bilden.

Nach dem Abkühlen lag zielgerecht eine Stoffmischung vor, bestehend aus Oxiden wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , **TiO₂**, **SiO₂** und ggf. hochtemperaturfesten Stoffen wie Pseudobrookit und Nephelin, die beim erneuten Tempern bis 1.000° C keine weitere Veränderung zeigte.

Mit der genannten Veränderung der stofflichen Zusammensetzung hat sich auch die Dichte verändert von 3,63 (s/cm^3) bei Zimmertemperatur bis auf 3,93 (g/cm^3) bei 1.000° C. Dieser erwartete Vorgang wurde zusätzlich von Sintereffekten begleitet. Beim Abkühlen der bis 1.000° C getemperten Stoffmischung bleibt die bei 1.000° C erreichte Dichte unverändert, da Oxide wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 sowie TiO_2 und SiO_2 ihre Dichte in Temperaturbereichen zwischen 25° C und 1.000° C nicht verändern.

Diese Sintereffekte und die Zersetzung mineralischer Phasen hat in der Stoffmischung die Partikeldurchmesser in Richtung größerer Werte verschoben. Während vor dem Tempern z. B. $d_{50}=0,261 \mu\text{m}$ und $d_{90}=1,692 \mu\text{m}$ betragen, konnten nach dem Tempern folgende Werte gemessen werden: $d_{50}=6,743 \mu\text{m}$ und $d_{90}=28,17 \mu\text{m}$. Die Vergrößerung der Partikel bedeutet eine Verringerung der Oberfläche und eine bessere Wärmeleitfähigkeit. Der Luftgehalt (schlechter Wärmeleiter) zwischen den sehr kleinen Kristalliten wurde reduziert.

Die Untersuchung der spezifischen Wärmekapazität der charakterisierten Substanz zeigte einen Anstieg der spezifischen Wärmekapazität von 0,79 ($\text{kJ}/(\text{kg K})$) bei 25° C auf 1,037 ($\text{kJ}/(\text{kg K})$) bei 600° C. Bei 1.000° C ist durch Extrapolation ein Wert von 1,14 - 1,18 ($\text{W}/(\text{kg K})$) zu erwarten.

Da, wie schon dargelegt, auch die Dichte angestiegen ist, erreicht das Produkt aus Dichte und spezifischer Wärmekapazität als entscheidendes Kriterium für Anwendungen als Wärmespeicher Werte, die über dem von Wasser liegen. Wasser hat eine Dichte bei 20° C von 998,2 (kg/m^3) und eine herausragende spezifische Wärmekapazität von 4,182 ($\text{kJ}/(\text{kg K})$). Damit ergibt sich eine volumetrische thermische Kapazität von 4175 ($\text{kJ}/(\text{m}^3 \text{K})$). Die zur Verfügung gestellte Substanz hat dagegen eine Dichte von 3890 (kg/m^3) und eine spezifische Wärmekapazität von 1,037 ($\text{kJ}/(\text{kg K})$) und damit eine volumetrische thermische Kapazität von 4.034 ($\text{kJ}/(\text{m}^3 \text{K})$) bei ca. 600° C. Bei 1000°C ergeben sich Werte für die Dichte von 3.930 (kg/m^3) und ein c_p von 1,16 ($\text{kJ}/(\text{kg K})$). Damit erreicht die volumetrische Wärmekapazität einen Wert von 4.559 ($\text{kJ}/(\text{m}^3 \text{K})$). Dieser Wert übertrifft den Wert von Wasser deutlich.

Wesentlicher Unterschied zwischen Wasser und der spezifizierten Substanz ist die Temperatur, in der die Speichermedien arbeiten können. Während Wasser idealerweise in Temperaturbereichen zwischen 40° C und 90° C arbeitet, also ein ΔT von 50° C hat, kann die bereitgestellte Substanz im Temperaturbereich bis 1.000° C arbeiten, d. h. die Substanz kann Wasser ab einer Temperatur von 100° C verdampfen und somit mit einem ΔT von 900° C arbeiten. Aus diesem Grund kann die bereitgestellte Substanz die 15 - 20fache Wärmemenge speichern im Vergleich zu Wasser.

Die Wärmeleitfähigkeit ist in Speichermedien von hoher Bedeutung für den Beladevorgang (Aufheizen des Speichers) wie für den Entladevorgang. Das Wärmeleitvermögen der in der Substanz wesentlich enthaltenen Oxide liegt zwischen 3 und 35 ($\text{W}/(\text{m K})$). Entscheidend für Wärmespeicher ist die Notwendigkeit, die als Speichermedium eingesetzte Substanz zu festen Blöcken kompaktieren zu können, in denen der Fluss der thermischen Energie optimal erfolgen kann, d. h. vom Heizkörper in die Speichersubstanz, innerhalb der Speichersubstanz und von der Speichersubstanz in die Wärmeenergie abnehmenden Systeme. Insofern ist es vorteilhaft, wenn schlecht Wärme leitende Gase innerhalb der Substanz oder auf der Oberfläche der Substanz eliminiert werden. Neben Druckanwendungen können Substanzen zugesetzt werden, die die Primärkristalle "zusammenkleben". Dazu

gehören z. B. Metallkolloide, Metallpulver, Graphit, sinterfähige pyrolysierende Si-haltige Stoffe. Entscheidend ist vor allem auch die Tatsache, dass im Temperprozess der zur Verfügung gestellten Substanz bis **1.000° C** alle instabilen Substanzen zersetzt werden und so eine überwiegend oxidische, thermische stabile Speichersubstanz zur Verfügung steht, die beliebig oft aufgeheizt und abgekühlt werden kann, ohne dabei Gase wie H₂O oder CO₂ zu erzeugen, die den Speicherblock zerstören können.

Verwendung der zur Verfügung gestellten Substanz als Speichermaterial für Hochtemperatur-Wärmespeicher

Das Speichersystem

Sowohl Wasser wie auch feste Substanzen - z.B. die bisher beschriebene Substanz - gehören zu den sensitiven Wärmespeichersystemen (sensitiv, weil die Wärme der Speichermasse fühlbar ist).

Die Wärmespeicher können über Kraft-Wärmekoppelung durch elektrische Energie aus Windparks oder Solaranlagen aufgeheizt werden. Bei Windstille oder bei Dunkelheit können diese Wärmespeicher Dampf erzeugen, der Turbinen antreibt, die wiederum elektrische Energie erzeugen (Wärme-Kraftkoppelung). Der Wärmespeicher übernimmt damit die Rolle von Notstromaggregaten oder im großen Stil von "Ersatzkraftwerken". Gelingt dieser Prozess, können auch die Stromleitungssysteme einfacher und effektiver konzipiert werden.

Die Anforderungen an Energiespeicher sind nachfolgend aufgeführt:

- Hohe Energiedichte
- Hohe Leistungsdichte
- Niedriger kumulierter Energieaufwand
- Geringe Verluste
- Geringe Selbstentladung
- Hohe Zyklenlebensdauer
- Hohe Lebensdauer
- Niedrige Investitionskosten

- Niedrige Betriebskosten

Die zur Verfügung gestellte Substanz erfüllt die gestellten Anforderungen in hohem Maße.

Die Substanz ist

- anorganisch
- ungefährlich
- langlebig
- recycelbar
- in sehr großen Mengen verfügbar
- hoch ökonomisch
- arbeitet im Temperaturbereich bis 1.000° C
- kann gleichzeitig beladen und entladen werden
- kann einfach konstruiert werden.

Insbesondere der Tatbestand, dass die zur Verfügung gestellte Substanz als sensitiver Hochtemperaturspeicher gleichzeitig beladen und entladen werden kann, erlaubt es, ein steuerbares, permanent laufendes Speicherkraftwerk zu betreiben. Damit können Energieerzeugungslücken ausgeglichen oder höhere Bedarfsanforderungen befriedigt werden.

Weiterhin können Wärmespeicher insbesondere für Windenergie-Parks oder Solar-Parks Anwendungen finden und damit die dort erzeugte Energie als "Paketlösung" grundlastfähig machen.

Weiterhin können kleine Wärmespeichereinheiten z. B. für eine komplette Energieversorgung von z. B. Wohnhäusern eingesetzt werden. Diese kleinen Einheiten werden beispielsweise durch erneuerbare Energien aufgeheizt und dann im regelmäßigen Austausch zur kompletten Energieversorgung d. h. Wärmeenergie und Elektrizität für Wohnhäuser eingesetzt.

Weiterhin können kleine Wärmespeichereinheiten in Maschinen aller Art zum Zweck der Energieversorgung eingesetzt werden.

Weiterhin kann elektrische Energie nach Kraft-Wärme-Kopplung in Form von Wärmespeichern ohne Leitungssysteme "transportfähig" gemacht werden.

Auf diese Art und Weise können auch Fahrzeuge betrieben werden. Wärmespeicher, die regelmäßig wie Batterien ausgetauscht werden, können nach erfolgter Wärme-kraftkopplung Elektromotoren betreiben, vergleichbar zu Lithiumbatterien.

Die Einrichtungen für die Umwandlung von Wärme in elektrische Energie können als integraler Bestandteil des Speichers erfolgen oder in davon unabhängigen Einheiten.

Beispiel

Die zur Verfügung gestellte Substanz ist ein Filterkuchen, der zunächst einer thermischen Behandlung unterzogen werden muss, d. h. langsam bis auf 1.000° C erhitzt werden muss. Dabei wird zunächst der Wassergehalt des Filterkuchens verdampft, im Anschluss werden bis 1.000° C alle Mineralien, die im Hochtemperaturbereich instabil sind, kalziniert. Die Substanz besteht dann nur noch aus Oxiden sowie stabilen anorganischen Phasen wie Nephelin oder andere. Diese Substanz wird abgekühlt und bildet die Speichermasse.

Das Beladen (d. h. Aufheizen) der Speichermasse erfolgt direkt über eingelagerte Widerstandsdrähte oder Heizkerzen, d. h. Widerstandsdrähte in Keramikhülsen oder andere Systeme. Über entsprechende Regeleinrichtungen kann die Speichermasse auf gewillkürte Temperaturen konstant eingestellt werden.

Das Entladen erfolgt über einen Wasserkreislauf, der an geeigneter und optimaler (Temperaturbereich / Dampfdruck) Stelle durch die Speichermasse führt. Wasser wird verdampft, Dampf treibt Turbinen an, Strom wird erzeugt. Der überschüssige Dampf wird über Kühleinrichtungen ("Kühlturm") wieder in den Wasserkreislauf zurückgeführt.

Zwischen der Wärmezuführung (heißeste Stelle) und der Wärmeabnahme können über die spezifische Wärmeleitung des Wärmespeichermediums optimale Verhältnisse eingestellt werden.

Die Wärmespeichermasse wird mit Heizeinrichtungen für die Wärmezulieferung und das Rohrleitungssystem (Wasser) für die Wärmeabführung zu einem Block verfestigt. Dieser Block wird nach außen thermisch isoliert.

Entscheidend ist die Aussage, dass das so charakterisierte Wärmespeichersystem gleichzeitig beladen und entladen werden kann. In der Regel sind Speicherwerke so ausgelegt, dass entweder beladen oder entladen wird; vgl. dazu Pumpspeicherwerke. Mit der Möglichkeit der gleichzeitigen Beladung durch erneuerbare Energien und der Entladung können dagegen stabile, grundlastfähige Speicherkraftwerke konstruiert werden.

Das aktuell wichtigste Wärmespeichersystem für sensitive Wärmespeicher ist Wasser. Dieses System ist dadurch gekennzeichnet, dass mit Wasser idealerweise in einem Temperaturintervall von 40° - 90° C gearbeitet wird, da Wasser über 100° C als Dampf vorliegt. Wasser hat also ein ΔT von 50° C.

Im Gegensatz dazu kann das Wärmespeichersystem, das mit einer Speichermasse arbeitet, die aus der zur Verfügung gestellten Substanz hergestellt worden ist, bis zu Temperaturen von 1.000° C arbeiten, d. h. die Substanz kann Wasser ab einer Temperatur von 100° C verdampfen und somit mit einem ΔT von 900° C arbeiten. Dieses System gehört also zu den Hochtemperaturspeichersystemen.

Beispiel:

Vergleich der sensitiven Wärmespeicher Wasser / ALFERROCK®

Berechnung der Wärmemenge, die gespeichert werden kann

Die Wärmemenge Q , die ein Speicher material speichern kann folgt folgender Gleichung:

$$Q = m * c_p * \Delta T = \rho * c_p * V * \Delta T \quad [/]$$

m = Masse [kg]

c_p = spezifische Wärmekapazität $[\frac{kJ}{kg \cdot K}]$

ρ = Dichte $[\frac{kg}{m^3}]$

V = Volumen [m³]

$\rho * c_p$ = volumetrische thermische Kapazität $[\frac{kJ}{m^3 \cdot K}]$

ΔT = Temperaturintervall [K]

$Q_{(i m^3)}$ = volumetrische thermische Kapazität * ΔT [/]

1. Wasser (für 1 m³)

$$\rho = 998,2 \frac{kg}{m^3}$$

$$c_p = 4,182 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

$$\rho * c_p = 4.175 \frac{kJ}{m^3 \cdot K}$$

$$\Delta T = 50 \text{ K}$$

$$Q = 4.175 \frac{kJ}{m^3 \cdot K} * 50 \text{ K} * 1m^3$$

$$Q = 208,7 * 10^3 \text{ kJ}$$

Umgerechnet in Wh:

$$1 \text{ J} = \frac{1 \text{ Wh}}{3600}$$

$$Q_{\text{Wasser}} = 57,88 \text{ kWh}$$

2. ALFERROCK® (für 1 m³)

$$\rho = 3.930 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$c_p = 1,16 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\rho * c_p = 4.558,8 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \text{K}}$$

$$\Delta T = 900 \text{ K}$$

$$Q = 4.558,8 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \text{K}} * 900 \text{ K} * 1 \text{ m}^3$$

$$Q = 4.102,9 * 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$$

Umgerechnet in Wh:

$$1 \text{ J} = \frac{1 \text{ Wh}}{3600}$$

$$Q_{\text{ALFERROCK®}} = 1,1397 \text{ MWh}$$

3. Vergleich ALFERROCK® / Wasser

$$\frac{Q_{\text{ALFERROCK}}}{Q_{\text{Wasser}}} = \frac{1,1397 \text{ MWh}}{57,38 \text{ kWh}} = 19,7$$

ALFERROCK® kann die 19,7-fache Wärmemenge bei einer Betriebstemperatur bis 1.000° C speichern.

Das ALFERROCK® Hochtemperatur - Wärmespeichermedium kann in hervorragender Weise auch als Wärmespeicher, Wärmetauscher und Wärmeregler bei niederen Temperaturen Einsatz finden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass beim Tempern der zur Verfügung gestellten Substanz der Anstieg der Dichte von $3,63 \frac{g}{cm^3}$ bei $100^\circ C$ auf $3,93 \frac{g}{cm^3}$ bei $1.000^\circ C$ nicht rückläufig ist, sondern als Konstante bei $3,93 \frac{g}{cm^3}$ verhardt. Die Größe $\rho \cdot c_p$ wird damit um 9% angehoben.

In folgender Tabelle 5 sind die speicherbaren Wärmemengen im Bereich von ca. $200^\circ C$, $300^\circ C$, $400^\circ C$, $500^\circ C$ und $600^\circ C$ aufgeführt und zeigen durchaus attraktive Werte.

Tabelle 5: Anforderungen an Energiespeicher

Temperatur [° C]	c_p $\frac{kJ}{kg \Delta}$	Dichte ρ [kg/m ³]	$\rho \cdot c_p \cdot V$ i [$10^6 \frac{kJ}{m^3}$]	ΔT [K]	Q (für 1 m ³) [J]
208,32	0,928	3930	3,65	100	$365 \cdot 10^6$
307,26	0,960	3930	3,77	200	$754 \cdot 10^6$
406,17	0,989	3930	3,88	300	$1,16 \cdot 10^9$
505,07	1,020	3930	4,01	400	$1,60 \cdot 10^9$
584,20	1,037	3930	4,08	500	$2,04 \cdot 10^9$

A n s p r ü c h e

1. Modifizierter Rotschlamm, der folgende Komponenten enthält:

- Hämatit (Fe_2O_3),
- Korund (Al_2O_3),
- Rutil (TiO_2) und/oder Anatas (TiO_2),
- Quarz (SiO_2),
- optional Perowskit (CaTiO_3) und
- optional Pseudobrookit ($(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5$) und/oder Nephelin ($(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSiO}_4]$).

2. Modifizierter Rotschlamm nach Anspruch 1, enthaltend:

- 48 bis 55 Gew.-% Hämatit (Fe_2O_3),
- 13 bis 18 Gew.-% Korund (Al_2O_3),
- 8 bis 12 Gew.-% Rutil (TiO_2) und/oder Anatas (TiO_2) und
- 2 bis 5 Gew.-% Quarz (SiO_2).

3. Modifizierter Rotschlamm, erhältlich durch Erhitzen von Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 55 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 3 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 12 Gewichtsprozent Titandioxid,
- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls weitere unvermeidbare Verunreinigungen,

auf eine Temperatur von mindestens 800°C , vorzugsweise mindestens 1000°C .

4. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine Dichte im Bereich von $3,90$ bis $4,0 \text{ g/cm}^3$, insbesondere von etwa $3,93 \text{ g/cm}^3$, hat.

5. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 3 bis $10 \mu\text{m}$, insbesondere von 5 bis $8 \mu\text{m}$, hat.

6. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine Partikelgröße d_{10} im Bereich von 0,5 bis 2,5 μm , insbesondere von 1,0 bis 2,0 μm , und/oder eine Partikelgröße d_{90} im Bereich von 15 bis 50 μm , insbesondere von 20 bis 40 μm , hat.

7. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine spezifische Wärmekapazität bei 20 °C im Bereich von 0,6 bis 0,8 kJ/(kg * K), insbesondere von 0,65 bis 0,75 kJ/(kg * K), und/oder eine spezifische Wärmekapazität bei 726,8 °C im Bereich von 0,9 bis 1,3 kJ/(kg * K), insbesondere von 0,95 bis 1,2 kJ/(kg * K), hat.

8. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine spezifische Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 3 bis 35 W/(m * K), insbesondere von 5 bis 20 W/(m * K), hat.

9. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm in Form eines verpressten Feststoffs vorliegt.

10. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes, insbesondere eines modifizierten Rotschlammes nach einem der vorherigen Ansprüche, umfassend ein Erhitzen von Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 55 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 3 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 12 Gewichtsprozent Titandioxid,
- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls weitere unvermeidbare Verunreinigungen,

auf eine Temperatur von mindestens 800°C, vorzugsweise mindestens 1000 °C.

11. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes nach Anspruch 10, ferner umfassend ein Verpressen des Rotschlammes nach dem Erhitzen.

12. Speichermedium, umfassend einen modifizierten Rotschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

13. Speichermedium nach Anspruch 12, ferner umfassend eine oder mehrere der folgenden Komponenten:

- ein Mittel zur Vermeidung von Lufteinschluss und Luftadsorption,
- ein Mittel zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metallkolloiden, Metallpulver, Graphit und Silicium-haltigen Substanzen,
- ein Mittel zur Bildung einer thixotropen Zusammensetzung.

14. Wärmespeicher, umfassend ein Speichermedium nach Anspruch 12 oder 13.

15. Wärmespeicher nach Anspruch 14, ferner umfassend Vorrichtungen zum Beladen und Entladen des Wärmespeichers.

16. Wärmespeicher nach Anspruch 14 oder 15, insbesondere ein Strom-Wärme-Speicher, ferner umfassend Widerstandsdrähte.

17. Verwendung eines modifizierten Rotschlammes nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als ein Speichermedium, insbesondere in einem Wärmespeicher.

18. Verwendung nach Anspruch 17 zur Speicherung von Wärme bei einer Temperatur bis zu 1000 °C, insbesondere bei einer Temperatur von größer 100 °C bis zu 1000 °C.

19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18 als ein wiederholt aufheizbares und abkühlbares Speichermedium.

20. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18 als ein gleichzeitig aufheizbares und abkühlbares Speichermedium.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 20 als ein Speichermedium in einem Strom-Wärme-Speicher.

22. Verwendung nach Anspruch 21, wobei das Speichermedium mittels elektrischem Strom aufgeheizt wird und/oder unter Erzeugung von elektrischem Strom abgekühlt wird.

23. Verwendung nach Anspruch 21 oder 22 zur Speicherung von aus erneuerbaren Energiequellen gewonnenem elektrischem Strom.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei der Strom-Wärmespeicher Widerstandsdrähte umfasst, die durch elektrischem Strom aufgeheizt werden und so das Speichermedium aufheizen.

25. Verwendung nach einem der Ansprüche 18 bis 24, wobei in dem Speichermedium gespeicherte thermische Energie auf ein anderes Medium übertragen wird und so das Speichermedium abgekühlt wird, wobei das andere Medium insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Salzschnmelzen und Thermoöl, ausgewählt ist.

26. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 25, wobei das Speichermedium und eine Entladeeinrichtung integral oder als getrennte Elemente vorkommen.

27. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 26, wobei der Strom-Wärmespeicher zum Transport von elektrischer Energie nach erfolgter Strom-Wärmekopplung benutzt wird ohne Vorhandensein von Leitungssystemen.

28. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 27, wobei der Strom-Wärmespeicher nach Wärme-Strom-Kopplung wieder elektrischem Strom erzeugt.

29. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 28, wobei der Strom-Wärmespeicher zur Energieversorgung isolierter Energieverbraucher Einsatz findet.

30. Verwendung nach Anspruch 29, wobei isolierte Energieverbraucher mit Wärmeenergie und elektrischem Strom versorgt werden.

31. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 28, wobei der Strom-Wärme-Speicher zur Energieversorgung von Maschinen oder mobilen Einrichtungen wie Fahrzeugen Einsatz findet.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 02 August 2017 (02.08.2017)

1. Modifizierter Rotschlamm, der folgende Komponenten enthält:

- Hämatit (Fe_2O_3),
- Korund (Al_2O_3),
- Rutil (TiO_2) und/oder Anatas (TiO_2),
- Quarz (SiO_2),
- Perowskit (CaTiO_3) und/oder Pseudobrookit ($(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5$)
- optional Nephelin ($(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$).

2. Modifizierter Rotschlamm nach Anspruch 1, enthaltend:

- 48 bis 55 Gew.-% Hämatit (Fe_2O_3),
- 13 bis 18 Gew.-% Korund (Al_2O_3),
- 8 bis 12 Gew.-% Rutil (TiO_2) und/oder Anatas (TiO_2) und
- 2 bis 5 Gew.-% Quarz (SiO_2).

3. Modifizierter Rotschlamm nach Anspruch 1 oder 2, wobei der modifizierte Rotschlamm eine Dichte im Bereich von 3,90 bis 4,0 g/cm^3 , insbesondere von etwa 3,93 g/cm^3 , hat.

4. Modifizierter Rotschlamm, erhältlich durch Erhitzen von Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von

- 10 bis 55 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
- 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
- 3 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
- 2 bis 12 Gewichtsprozent Titandioxid,
- 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
- gegebenenfalls weitere unvermeidbare Verunreinigungen,

auf eine Temperatur von mindestens 1000 °C,

dadurch gekennzeichnet, dass

der modifizierte Rotschlamm eine Dichte im Bereich von 3,90 bis 4,0 g/cm^3 , insbesondere von etwa 3,93 g/cm^3 , hat.

5. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 3 bis 10 μm , insbesondere von 5 bis 8 μm , hat.
6. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine Partikelgröße d_{10} im Bereich von 0,5 bis 2,5 μm , insbesondere von 1,0 bis 2,0 μm , und/oder eine Partikelgröße d_{90} im Bereich von 15 bis 50 μm , insbesondere von 20 bis 40 μm , hat.
7. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine spezifische Wärmekapazität bei 20 °C im Bereich von 0,6 bis 0,8 kJ/(kg*K), insbesondere von 0,65 bis 0,75 kJ/(kg*K), und/oder eine spezifische Wärmekapazität bei 726,8 °C im Bereich von 0,9 bis 1,3 kJ/(kg*K), insbesondere von 0,95 bis 1,2 kJ/(kg*K), hat.
8. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm eine spezifische Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 3 bis 35 W/(m*K), insbesondere von 5 bis 20 W/(m*K), hat.
9. Modifizierter Rotschlamm nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der modifizierte Rotschlamm in Form eines verpressten Feststoffs vorliegt.
10. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes, insbesondere eines modifizierten Rotschlammes nach einem der vorherigen Ansprüche, umfassend ein Erhitzen von Rotschlamm mit einer mineralischen Zusammensetzung von
- 10 bis 55 Gewichtsprozent Eisenverbindungen,
 - 12 bis 35 Gewichtsprozent Aluminiumverbindungen,
 - 3 bis 17 Gewichtsprozent Siliziumverbindungen,
 - 2 bis 12 Gewichtsprozent Titandioxid,
 - 0,5 bis 6 Gewichtsprozent Calciumverbindungen und
 - gegebenenfalls weitere unvermeidbare Verunreinigungen,
- auf eine Temperatur von mindestens 800°C in einer Sauerstoff (O_2) Atmosphäre.

11. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Rotschlammes nach Anspruch 10, ferner umfassend ein Verpressen des Rotschlammes nach dem Erhitzen.
12. Speichermedium, umfassend einen modifizierten Rotschlamm nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
13. Speichermedium nach Anspruch 12, ferner umfassend eine oder mehrere der folgenden Komponenten:
 - ein Mittel zur Vermeidung von Lufteinschluss und Luftadsorption,
 - ein Mittel zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metallkolloiden, Metallpulver, Graphit und Silicium-haltigen Substanzen,
 - ein Mittel zur Bildung einer thixotropen Zusammensetzung.
14. Wärmespeicher, umfassend ein Speichermedium nach Anspruch 12 oder 13.
15. Wärmespeicher nach Anspruch 14, ferner umfassend Vorrichtungen zum Beladen und Entladen des Wärmespeichers.
16. Wärmespeicher nach Anspruch 14 oder 15, insbesondere ein Strom-Wärmespeicher, ferner umfassend Widerstandsdrähte.
17. Verwendung eines modifizierten Rotschlammes nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als ein Speichermedium, insbesondere in einem Wärmespeicher.
18. Verwendung nach Anspruch 17 zur Speicherung von Wärme bei einer Temperatur bis zu 1000 °C, insbesondere bei einer Temperatur von größer 100 °C bis zu 1000 °C.
19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18 als ein wiederholt aufheizbares und abkühlbares Speichermedium.
20. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18 als ein gleichzeitig aufheizbares und abkühlbares Speichermedium.

21. Verwendung nach einem der Anspruch 17 bis 20 als ein Speichermedium in einem Strom-Wärme-Speicher.
22. Verwendung nach Anspruch 21, wobei das Speichermedium mittels elektrischem Strom aufgeheizt wird und/oder unter Erzeugung von elektrischem Strom abgekühlt wird.
23. Verwendung nach Anspruch 21 oder 22 zur Speicherung von aus erneuerbaren Energiequellen gewonnenem elektrischen Strom.
24. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei der Strom-Wärme-Speicher Widerstandsdrähte umfasst, die durch elektrischen Strom aufgeheizt werden und so das Speichermedium aufheizen.
25. Verwendung nach einem der Ansprüche 18 bis 24, wobei in dem Speichermedium gespeicherte thermische Energie auf ein anderes Medium übertragen wird und so das Speichermedium abgekühlt wird, wobei das andere Medium insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Salzschnmelzen und Thermoöl, ausgewählt ist.
26. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 25, wobei das Speichermedium und eine Entladeeinrichtung integral oder als getrennte Elemente vorkommen.
27. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 26, wobei der Strom-Wärme-Speicher zum Transport von elektrischer Energie nach erfolgter Strom-Wärme-Kopplung benutzt wird ohne Vorhandensein von Leitungssystemen.
28. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 27, wobei der Strom-Wärme-Speicher nach Wärme-Strom-Kopplung wieder elektrischen Strom erzeugt.
29. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 28, wobei der Strom-Wärme-Speicher zur Energieversorgung isolierter Energieverbraucher Einsatz findet.

30. Verwendung nach Anspruch 29, wobei isolierte Energieverbraucher mit Wärmeenergie und elektrischer Energie versorgt werden.

31. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 28, wobei der Strom-Wärme-Speicher zur Energieversorgung von Maschinen oder mobilen Einrichtungen wie Fahrzeugen Einsatz findet.

Erklärung nach Artikel 19 PCT

Der geänderte Anspruch 1 basiert auf dem ursprünglichen Anspruch 1 sowie der Offenbarung auf Seite 3, 3. Absatz der ursprünglich eingereichten Anmeldeunterlagen.

Der geänderte Anspruch 3 basiert auf dem ursprünglichen Anspruch 4.

Der geänderte Anspruch 4 basiert auf einer Kombination der ursprünglichen Ansprüche 3 und 4.

Der geänderte Anspruch 10 basiert auf dem ursprünglichen Anspruch 1 sowie der Offenbarung auf Seite 10, 6. Absatz bzw. Seite 12, vorletzter Absatz der ursprünglich eingereichten Anmeldeunterlagen.

Die Ansprüche 2, 5 bis 9 und 11 bis 31 wurden nicht geändert.

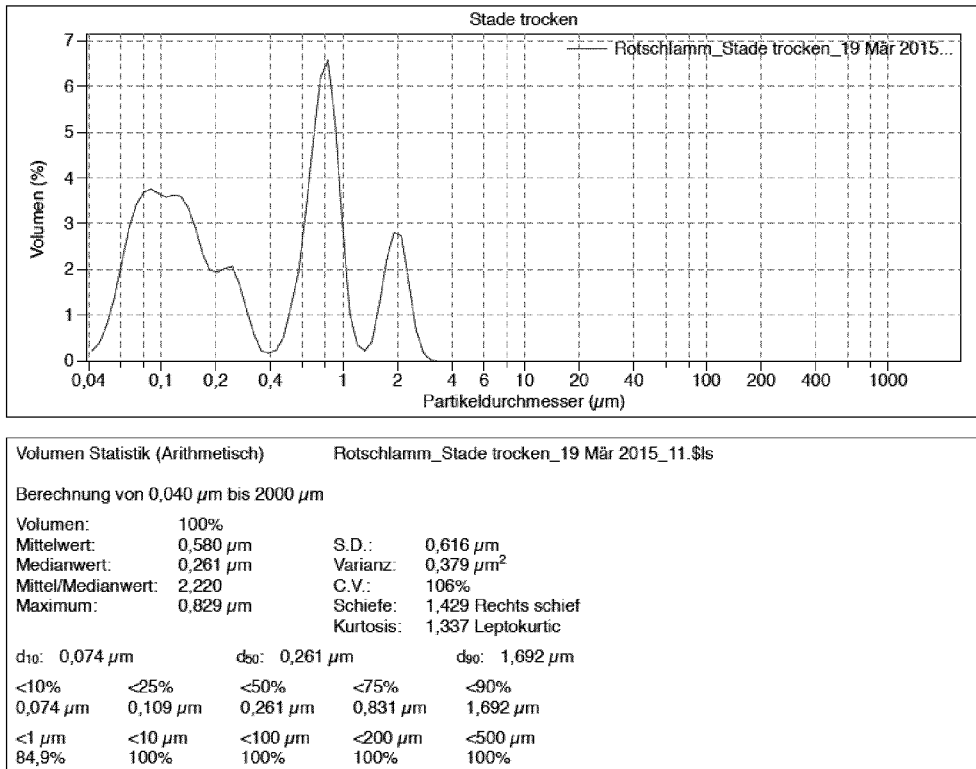


Fig. 1

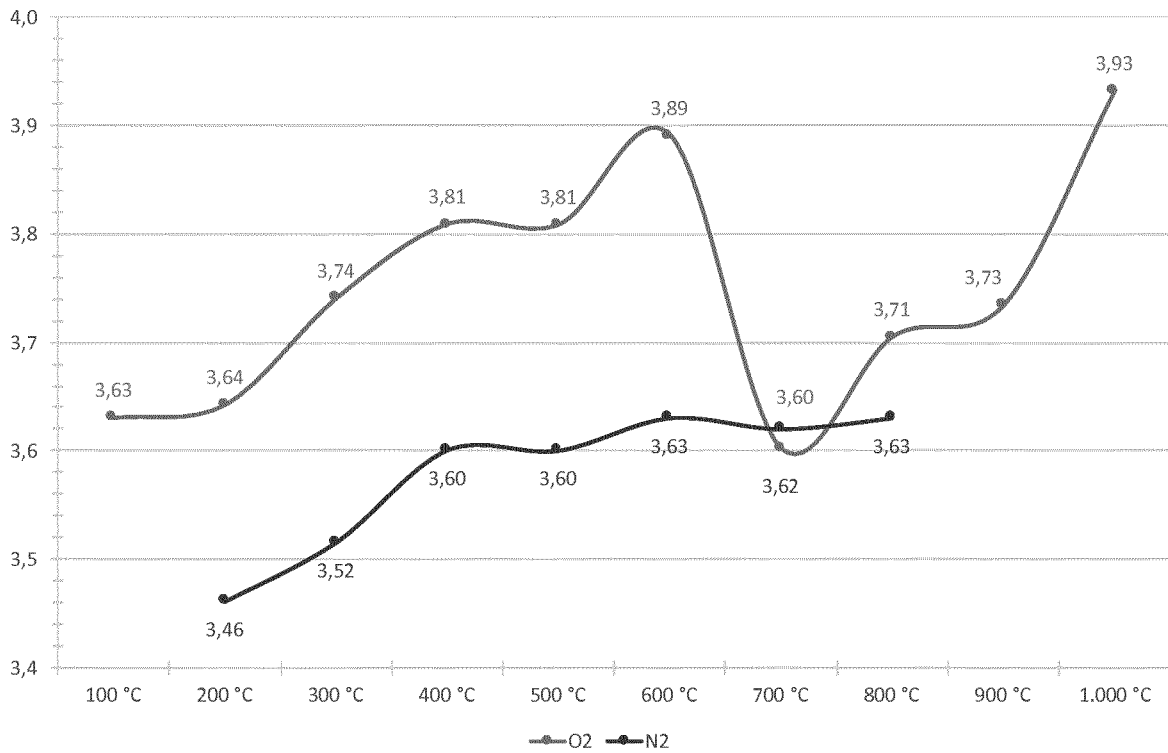
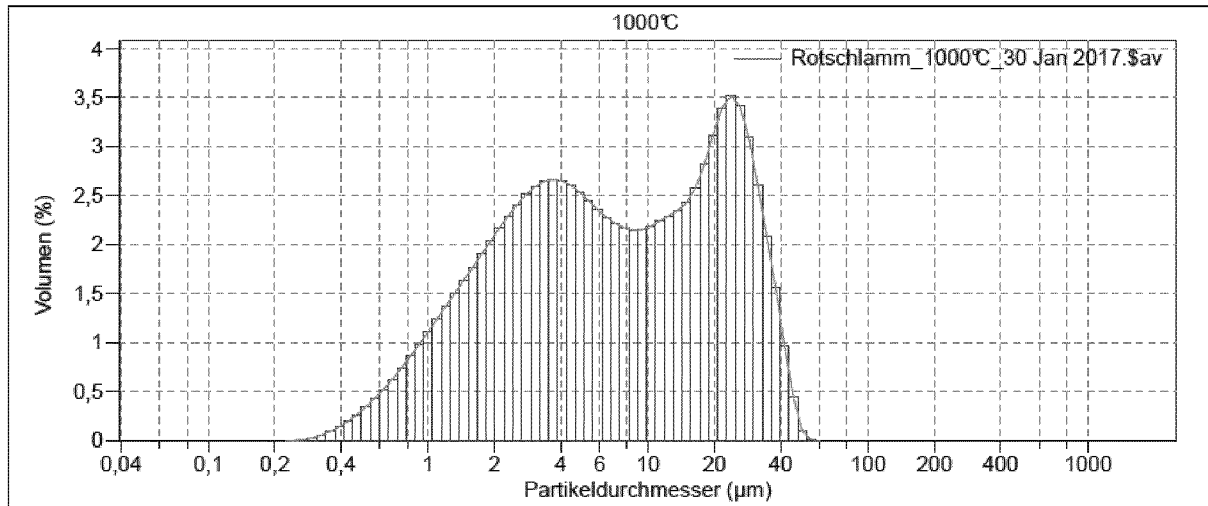


Fig. 2



Volumen Statistik (Arithmetisch) Rotschlamm_1000°C_30 Jan 2017.\$sav

Berechnung von 0,040 µm bis 2000 µm

Volumen:	100%	S.D.:	10,82 µm
Mittelwert:	11,35 µm	Varianz:	117,1 µm ²
Medianwert:	6,743 µm	C.V.:	95,3%
Mittel/Medianwert:	1,683	Schiefe:	1,083 Rechts schief
Maximum:	23,81 µm	Kurtosis:	0,248 Leptokurtic

d ₁₀ :	1,341 µm	d ₅₀ :	6,743 µm	d ₉₀ :	28,17 µm
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	
1,341 µm	2,685 µm	6,743 µm	18,47 µm	28,17 µm	
<1 µm	<10 µm	<100 µm	<200 µm	<500 µm	
5,86%	59,2%	100%	100%	100%	

Fig. 3

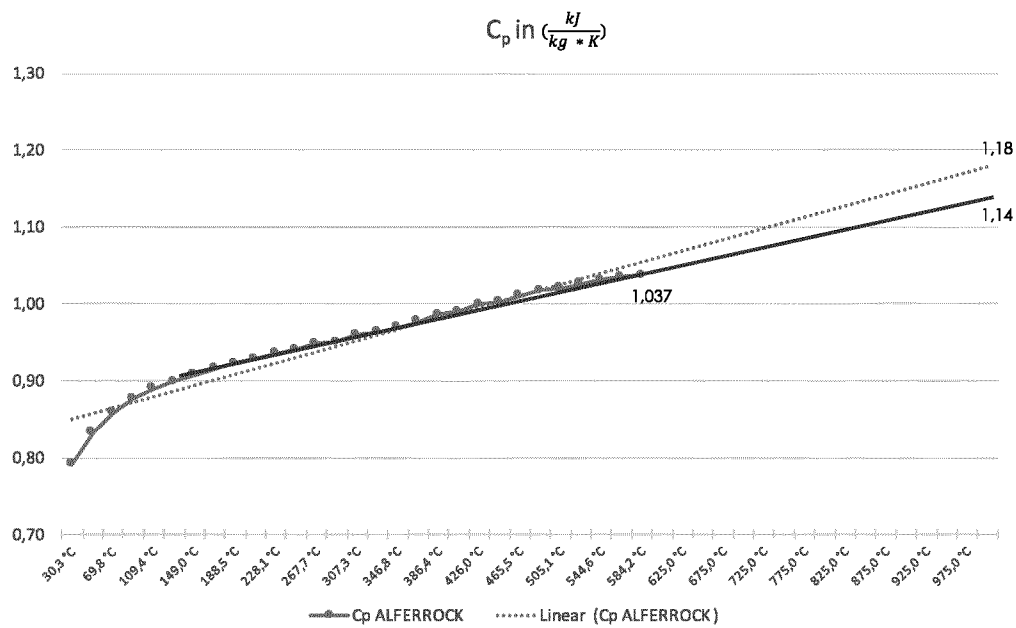


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/054767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C04B28/00 C04B28/06 C04B28/26 C04B18/02 C04B40/00
 C04B20/10 C09K8/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) onto both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
 C04B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	SGLAVO V M ET AL: "Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour" , JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol . 20, no. 3, 1 March 2000 (2000-03-01) , pages 235-244, XP004185602 , ISSN: 0955-2219 , DOI : 10.1016/50955-2219 (99)00088-6 tables 1,2 ----- -/- .	1,2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 6 June 2017	Date of mailing of the international search report 14/06/2017
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Roesky, Rai ner
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/054767

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	<p>YALCIN N ET AL: "Utilization of bauxite waste in ceramic glazes", CERAMICS INTERNATIO, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 26, no. 5, 16 June 2000 (2000-06-16), pages 485-493, XP004209795, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/50272-8842(99)00083-8 tables 2,3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	3-11
X	<p>EP 0 794 161 AI (UNIV SANTIAGO COMPOSTELA [ES]) 10 September 1997 (1997-09-10) tables 2,4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/054767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0794161	AI	10-09-1997	
		DE 69626190 D1	20-03-2003
		DE 69626190 T2	27-11-2003
		EP 0794161 AI	10-09-1997
		ES 2099033 AI	01-05-1997
		WO 9711041 AI	27-03-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B28/00 C04B28/06 C04B28/26 C04B18/02 C04B40/00
 C04B20/10 C09K8/00
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal , WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SGLAVO V M ET AL: "Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour" , JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, Bd. 20, Nr. 3, 1. März 2000 (2000-03-01) , Seiten 235-244, XP004185602 , ISSN: 0955-2219 , DOI : 10.1016/0955-2219 (99)00088-6 Tabellen 1,2 ----- -/- .	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juni 2017	14/06/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Roesky, Rainer
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>YALCIN N ET AL: "Utilization of bauxite waste in ceramic glazes", CERAMICS INTERNATIO, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 26, Nr. 5, 16. Juni 2000 (2000-06-16), Seiten 485-493, XP004209795, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/50272-8842(99)00083-8 Tabellen 2,3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	3-11
X	<p>EP 0 794 161 AI (UNIV SANTIAGO COMPOSTELA [ES]) 10. September 1997 (1997-09-10) Tabellen 2,4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	12-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/054767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0794161	AI 10-09-1997	DE 69626190 D1	20-03-2003
		DE 69626190 T2	27-11-2003
		EP 0794161 AI	10-09-1997
		ES 2099033 AI	01-05-1997
		WO 9711041 AI	27-03-1997
