

(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
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

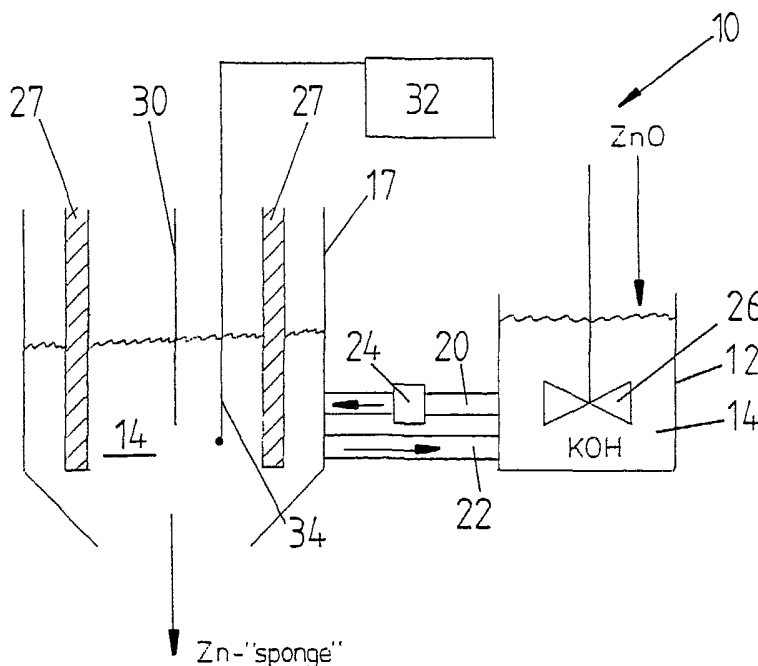
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/056645 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 4/00 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ZOXY ENERGY SYSTEMS AG [DE/DE]; Attenbergstrasse 23, 75038 Oberderdingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14678
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Dezember 2002 (20.12.2002) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULING, Hans, Jürgen [DE/DE]; Staffelweg 15, 75038 Oberderdingen (DE). REICHARDT, Hans-Ulrich [DE/DE]; Kirchgasse 4, 99768 Ilfeld (DE). PAULING, Roman [DE/DE]; Steigerweg 1, 09599 Freiberg (DE). TALEIKIS, Jens [DE/DE]; Heckenweg 72, 76199 Karlsruhe (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 64 300.4 28. Dezember 2001 (28.12.2001) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REGENERATING ZINC ELECTRODES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR REGENERIERUNG VON ZINK-ELEKTRODEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for regenerating zinc electrodes, especially for rechargeable zinc-air batteries. According to said method, zinc oxide is introduced into an electrolyte received in a dissolving chamber, in order to produce zinc ions, the zinc ions in the electrolyte being then at least partially converted into zincate ions. The electrolyte containing the zincate ions dissolved therein is then supplied to a reactor vessel and the zincate ions in the reactor vessel are at least partially electrolytically converted into zinc on a carrier cathode, zinc, especially in the form of a zinc sponge, being formed on said carrier cathode. The inventive method is characterised in that a mixture of zinc oxide of any origin, especially zinc oxide from waste products, is used as the starting material for the zinc oxide. The invention also relates to

a device for regenerating zinc electrodes, especially for rechargeable zinc-air batteries, said device being especially used to carry out the inventive method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Zink-Elektroden, insbesondere für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien, bei dem Zinkoxid zur Bereitstellung von Zink-Ionen in einen Elektrolyten gegeben wird, der in einem Lösebehälter aufgenommen ist, die Zink-Ionen in dem Elektrolyten zumindest teilweise zu Zinkat-Ionen umgesetzt werden, der Elektrolyt mit den darin gelösten Zinkat-Ionen einem Reaktorbehälter zugeführt wird und die Zinkat-Ionen in dem Reaktorbehälter an einer Trägerkathode zumindest teilweise elektrolytisch zu Zink umgesetzt werden, wobei Zink, insbesondere als Zink-Sponge, an der Trägerkathode

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/056645 A2



(74) **Anwälte:** HEIM, Hans-Karl usw.; Weber & Heim, Irmgardstrasse 3, 81479 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

abgeschieden wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial für das Zinkoxid eine Mischung von Zinkoxid beliebigen Ursprungs, insbesondere Zinkoxid aus Abfallprodukten, verwendet wird. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Regenerierung von Zinkelektroden, insbesondere für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien, insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung von Zink-Elektroden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Zink-Elektroden, insbesondere für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien, nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Regenerierung von Zink-Elektroden, insbesondere für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien, insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Bei einem gattungsgemäßen Verfahren wird Zinkoxid zur Bereitstellung von Zink-Ionen in einen Elektrolyten gegeben, der in einem Lösebehälter aufgenommen ist, die Zink-Ionen werden in dem Elektrolyten zumindest teilweise zu Zinkat-Ionen umgesetzt, der Elektrolyt wird mit den darin gelösten Zinkat-Ionen einem Reaktorbehälter zugeführt und die Zinkat-Ionen werden in dem Reaktorbehälter an einer Trägerkathode zumindest teilweise elektrolytisch zu Zink umgesetzt, wobei Zink, insbesondere als Zink-Sponge, an der Trägerkathode abgeschieden wird.

Akkumulatoren, Brennstoffzellen und Batterien spielen wegen der durch solche netzunabhängige Stromversorgungssystem erreichbaren Flexibilität und Mobilität eine zunehmend wichtige Rolle.

Aus wirtschaftlicher Hinsicht sind insbesondere Zink-Luft-Batterien interessant, bei denen nur das Zink als metalli-

sches Aktivmaterial für die negative Elektrode in der Batterie gespeichert werden muss. Sauerstoff wird als Reaktant bei der Entladung aus der umgebenden Luft entnommen und bei Wiederaufladung umgekehrt dorthin abgegeben. Dadurch lässt sich für Zink-Luftsauerstoff-Batterien systemimmanent eine höhere Ladungs- und Energiedichte als bei anderen elektrochemischen Energiespeichern erzielen, was für viele Anwendungsgebiete ein wichtiges Kriterium darstellt. Beispielsweise werden für Zink-Luftsauerstoff-Batterien spezifische Energiedichten in der Größenordnung von 100 bis 150 Wh/kg erzielt, was etwa dem Doppelten des Werts für einen Nickel-Cadmium-Akkumulator und etwa dem Vierfachen der spezifischen Energiedichte eines Blei-Akkumulators entspricht. Zink-Luftsauerstoff-Batterien zeichnen sich weiterhin durch preiswerte Batteriekomponenten und eine gute Umweltverträglichkeit aus.

Eine Übersicht über den Stand der Technik von wiederaufladbaren Zink-Luftsauerstoff-Batterien gibt der Artikel von O. Haas, S. Müller und K. Wiesner, Chemie Ingenieur Technik 68, S. 524-542 (1996).

Einen Problembereich bei wiederaufladbaren Zink-Elektroden stellen die mit zunehmender Lade-Entlade-Zyklenzahl auftretenden Morphologieänderungen dar. Diese Morphologieänderungen äußern sich in der Ausbildung von Dendriten und in Veränderungen der Elektrodengeometrie, die als "Shape Change" bezeichnet werden. Diese Geometrieänderungen resultieren aus einer ungleichmäßigen Ablagerung des Zinks auf der Elektrode mit zunehmender Zahl der Lade-Entlade-Zyklen. Das Zink neigt dazu, sich in einem Zentralbereich der Elektrode zu verdichten, was mit einer Verkleinerung der reaktiven Oberfläche und somit einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften einhergeht.

Die Lebensdauer einer Zink-Elektrode ist demnach durch die genannten Prozesse begrenzt, so dass eine verbrauchte Zink-Elektrode entweder durch eine neu hergestellte Elektrode ersetzt oder regeneriert werden muss.

Bekannt ist aus der DE 197 08 208 C2 in diesem Zusammenhang, Zink-Elektroden unter Verwendung von Rohzink zu regenerieren, wobei alte, ausgediente Zink-Elektroden, die in ihren elektrischen Leistungseigenschaften stark abgefallen sind, als Gegenelektrode zum Schließen des Stoffkreislaufs in Bezug auf das aktive, abzuscheidende Zink verwendet werden.

Bekannt ist weiterhin aus dem oben genannten Artikel von O. Haas, S. Müller und K. Wiesener, die verbrauchte Zink-Elektrode oder den gebildeten Zinkoxid-Pulverschlamm und/oder die an Zinkat übersättigte Elektrolytlösung aus der Batterie zu entnehmen und außerhalb der Batterie kathodisch wieder zu Aktivzink zu reduzieren.

Diese Regenerationsverfahren können nur durchgeführt werden, wenn eine entsprechende Menge von Rohzink oder Zinkoxid aus degradierten Elektroden vorhanden ist. Bei Einsatz von Rohzink aus verbrauchten Elektroden ist die Regeneration außerdem vergleichsweise energieaufwändig, da das Rohzink in einem vorausgehenden Verfahrensschritt, der als letzte Aufladung der Batterie angesehen werden kann, elektrolytisch an der Elektrode angelagert werden muss.

A u f g a b e der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Regenerierung von Zink-Elektroden anzugeben, welches be-

sonders vielseitig durchführbar ist und mit welchem Zink-Elektroden von gleichbleibend hoher Qualität herstellbar bzw. regenerierbar sind. Weiterhin soll eine Vorrichtung zur Regenerierung von Zink-Elektroden geschaffen werden, mit welcher Zink-Elektroden besonders umweltfreundlich regeneriert werden können.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie durch die Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 12 gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens sowie bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Ein Verfahren der oben angegebenen Art ist erfindungsgemäß dadurch weitergebildet, dass als Ausgangsmaterial für das Zinkoxid eine Mischung von Zinkoxid beliebigen Ursprungs, insbesondere Zinkoxid aus Abfallmaterialien, verwendet wird.

Als Kerngedanke der Erfindung kann angesehen werden, statt der bisher üblichen fast ausschließlichen Verwendung von Rohzink, Zinkoxid beliebigen Ursprungs als Ausgangsmaterial für die Regenerierung von Zink-Elektroden zu verwenden.

Ein erster wesentlicher Vorteil der Erfindung liegt in der überraschenden Erkenntnis, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten bzw. regenerierten Elektroden keinerlei Qualitätsunterschiede zu denjenigen aufweisen, die ausschließlich unter Verwendung von Rohzink hergestellt bzw. regeneriert wurden.

Die Qualität der regenerierten Zinkelektroden hängt überraschenderweise auch nicht von dem Anteil des verwendeten Rohzinks an der insgesamt eingesetzten Zinkmenge ab, so dass prinzipiell auf Rohzink völlig verzichtet werden kann.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, dass Zinkoxid aus beliebigen Abfallmaterialien verwendet und somit diese Materialien sinnvoll wiederverwertet werden können. Auf diese Weise leistet die Erfindung einen Beitrag zu einer nachhaltigen Materialwirtschaft.

Außerdem können durch das erfindungsgemäße Verfahren, da auf den Einsatz von Rohzink weitgehend verzichtet werden kann, in erheblichem Umfang Kosten gespart werden.

Bei einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird mit Hilfe von Anoden aus Rohzink, die definiert in den Reaktor einbringbar sind, eine Feineinstellung einer Zinkat-Konzentration im Reaktorbehälter durchgeführt. Eine eventuell schwankende Konzentration der durch Auflösung von Zinkoxid in den Elektrolyten eingebrachten Zinkat-Ionen kann so ausgeglichen werden und es können Zinkanoden mit sehr guten elektrischen Leistungsparametern hergestellt werden.

Bei einer weiteren vorteilhaften Variante des Verfahrens wird ein wesentlicher Anteil der Zinkat-Ionen, insbesondere ein Anteil von mehr als 90% durch Zinkoxid beliebigen Ursprungs bereitgestellt, wobei auf den Einsatz von Rohzink prinzipiell völlig verzichtet werden kann. Vorhandene Abfallmaterialien können dann bei sehr geringem Rohstoff- und Energieeinsatz sehr effektiv verwertet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere diskontinuierlich durchgeführt werden. Dies kann von Vorteil sein, wenn aus Gründen der Prozessführung in unterschiedlichen Phasen der Regeneration unterschiedliche Zinkat-Konzentrationen im Elektrolyten einstellbar sein sollen, beispielsweise um bestimmte Wachstumsergebnisse bei den herzustellenden bzw. zu regenerierenden Zink-Elektroden zu erreichen.

Eine diskontinuierliche Durchführung des Verfahrens kann z.B. dadurch erfolgen,

- a) dass in einem ersten Verfahrensschritt Zinkoxid in dem Elektrolyten im Lösebehälter aufgelöst wird, bis eine Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen erreicht ist,
- b) dass anschließend der Elektrolyt mit den gelösten Zinkat-Ionen in den Reaktorbehälter geleitet, insbesondere gepumpt, wird,
- c) dass nachfolgend in dem Reaktorbehälter die Elektrolyse unter Abscheidung von Zink auf der Trägerkathode durchgeführt wird, bis die Zinkatkonzentration im Reaktorbehälter auf eine Ausgangskonzentration abgesunken ist,
- d) dass der Elektrolyt mit der Ausgangskonzentration an Zinkat-Ionen in den Lösebehälter zurückgeleitet, insbesondere gepumpt, wird, und
- e) dass die Verfahrensschritte a) bis d) wiederholt werden, bis eine definierte Menge an Zink auf der Trägerkathode abgeschieden ist.

Um eine Zinkat-Konzentration im Elektrolyten im Reaktorbehälter gezielt zu beeinflussen, kann ein Anteil der Zinkat-Ionen durch Rohzink-Anoden bereitgestellt werden. Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang insbesondere, eine Phase, in welcher im Wesentlichen die Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen vorliegt, dadurch zu verlängern, dass ein zunehmender Anteil der Zinkat-Ionen durch Rohzink-Anoden, welche definiert in den Reaktorbehälter eingeführt werden, bereitgestellt wird.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn zur Herstellung der Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen eine Zinkoxid-Menge von 20 bis 38 g/l, insbesondere von 25 bis 35 g/l, bevorzugt 28 bis 32 g/l, in den Elektrolyten im Lösebehälter gegeben wird.

Als Elektrolyt wird bevorzugt KOH, insbesondere eine 6-molare KOH-Lösung, verwendet.

Eine Qualitätssteigerung der regenerierten Elektroden kann außerdem dadurch erzielt werden, dass die Massenströme von Zinkoxid, Rohzink und/oder von auf der Trägerkathode abgeschiedenen Zink kontinuierlich geregelt werden.

Vorrichtungsmäßig wird die oben angegebene Aufgabe durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruches 12 gelöst.

Bei einer solchen Vorrichtung, die insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist, sind erfindungsgemäß folgende Komponenten vorgesehen:

- ein Lösebehälter zur Aufnahme eines Elektrolyten und zur Aufnahme von Zinkoxid beliebigen Ursprungs, insbesondere von Zinkoxid von Abfallmaterialien,
- ein Reaktorbehälter zur Aufnahme des Elektrolyten mit darin gelösten Zinkat-Ionen und zur Durchführung einer elektrolytischen Regenerierung der Zink-Elektroden,
- eine, insbesondere regelbare, Fluidverbindung zwischen dem Lösebehälter und dem Reaktorbehälter und
- mit einer Regeleinrichtung zur gezielten Einstellung einer Konzentration der Zinkat-Ionen in dem Elektrolyten im Lösebehälter und/oder im Reaktorbehälter.

Als ein Kerngedanke der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann angesehen werden, dass der Lösebehälter zur Aufnahme von Zinkoxid beliebigen Ursprungs, insbesondere zur Aufnahme von Zinkoxid aus Abfallmaterialien, ausgebildet ist. Auf diese Weise können beliebige Zinkoxid-Abfallmaterialien verwendet und die Regeneration kann bei äußerst geringem Rohstoff- und Energieeinsatz durchgeführt werden.

Bei einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist zwischen Lösebehälter und Reaktorbehälter eine erste Fluidverbindung zur Zuführung von Elektrolytlösung mit einer hohen Konzentration an Zinkat-Ionen in den Reaktorbehälter und eine zweite Fluidverbindung zur Abführung von Elektrolytlösung mit einer reduzierten Konzentration an Zinkat-Ionen aus dem Reaktorbehälter vorgesehen. Dadurch wird eine kontinuierliche Verfahrensführung ermöglicht, die beispielsweise von Vorteil sein kann, wenn praktisch über den gesamten Regenerationsprozess eine konstante Konzentration an Zinkat-Ionen im Reaktorbehälter eingestellt werden soll.

Um Feststoffpartikel, insbesondere Zinkpartikel, die den verwendeten Abfallmaterialien anhaften können, zurückzuhalten, kann außerdem zwischen Lösebehälter und Reaktorbehälter, insbesondere in der ersten Fluidverbindung und/oder in der zweiten Fluidverbindung, eine Filtereinrichtung vorgesehen sein.

Zur Beschleunigung des Lösevorgangs des Zinkoxids in dem Elektrolyten im Lösebehälter kann eine Rühreinrichtung vorgesehen sein.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Zuführeinrichtung zum definierten Einführen von Rohzink-Anoden in die im Reaktorbehälter aufgenommene Elektrolytlösung vorgesehen ist, welche mit der Regeleinrichtung in Wirkverbindung steht. Dadurch wird eine präzise Einstellung der Zinkat-Ionen-Konzentration im Reaktorbehälter ermöglicht.

Weitere Vorteile und Eigenschaften des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung werden nachstehend unter Bezugnahme auf die beigefügten schematischen Figuren beschrieben.

Dort zeigt:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei kontinuierlicher Verfahrensführung;
- Fig. 2 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei diskontinuierlicher Verfahrensführung; und
- Fig. 3 eine Darstellung der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mengen an Zinkoxid sowie die wesentlichen, an den Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen.

Eine kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie die Komponenten einer erfindungsgemäßen Vorrichtung werden im Folgenden unter Bezugnahme auf die Figuren 1 und 3 erläutert.

In einem Lösebehälter 12, in welchem eine 6-molare-KOH-Lösung als Elektrolyt aufgenommen ist, wird Zinkoxid aus Abfallmaterialien kontinuierlich so eingefüllt, dass eine Arbeitskonzentration von $C_{\text{tech}} = 30 \text{ g/l}$ aufrechterhalten bleibt. Zur Erleichterung bzw. Beschleunigung des Lösevorgangs ist eine Röhreinrichtung 26 vorgesehen, bei der es sich insbesondere um einen Magnetrührer handeln kann.

In dem Elektrolyten wird das Zinkoxid ZnO zusammen mit Wasser H_2O und Hydroxid-Ionen OH^- zu Zinkat-Ionen $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ umgesetzt, wie dies in Gleichung II. 1) in Fig. 3 dargestellt ist.

Über eine Rohrleitung 20 als Fluidverbindung wird der KOH-Elektrolyt mit der Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ in einen Reservoirbehälter 17 gepumpt, wobei Feststoffpartikel, insbesondere Zink-Partikel, die eventuell mit den verwendeten Abfallmaterialien in den Elektrolyten 14 im Lösebehälter 12 gelangt sind, von einer Filtereinrichtung 24 zurückgehalten werden.

Im Reaktorbehälter werden die Zinkat-Ionen $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ an einer Trägerelektrode 30 unter Abgabe von Hydroxid-Ionen OH^- sowie unter Aufnahme von Elektronen entsprechend der in Fig. 3 dargestellten Gleichung I.2) zu Zink elektrolitisch umgesetzt, welches auf der Trägerkathode 30 abgeschieden wird. Die elektrischen Parameter der Elektrolyse werden dabei bevorzugt so eingestellt, dass sich auf der Träger-Kathode 30 die für Zink-Elektroden bevorzugte schwammartige Struktur, die auch als Zink-"Sponge" bezeichnet wird, ausbilden kann. An Zinkat-Ionen abgereicherte Elektrolytlösung 14 wird über eine Rohrleitung 22 als Fluidverbindung von dem Reaktorbehälter 17 zurück in den Lösebehälter 12 gepumpt.

Um eine Feinabstimmung der Zinkat-Konzentration in dem vom Reaktorbehälter 18 aufgenommenen Elektrolyten 14 zu ermöglichen, sind zwei Anoden 27 aus Rohzink vorgesehen, aus denen entsprechend der in Fig. 3 dargestellten Gleichung I.1) Zink Zn unter Abgabe von Elektronen als Zink-Ion Zn^{2+} in Lösung geht und anschließend mit Hydroxid-Ionen OH^- zu Zinkat $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ umgesetzt wird. An den Anoden werden außerdem Hydroxid-Ionen OH^- unter Abgabe von Elektronen zu Wasser H_2O und entweichendem Sauerstoffgas O_2 umgesetzt.

Um die zur Bildung von Zink-"Sponge" erforderliche Zinkat-Konzentration im Reaktorbehälter zu gewährleisten, ist erfindungsgemäß eine mit einem Messfühler 34 zur kontinuier-

lichen Konzentrationsbestimmung versehene Regeleinrichtung 32 vorgesehen, die mit einer nicht dargestellten Einrichtung zum definierten Einführen der Rohzink-Anoden 27 in den Reaktorbehälter 17 in Wirkverbindung steht. Zur gezielten Beeinflussung des elektrolytischen Wachstums von Zink auf der Träger-Kathode 30 können dem Elektrolyten 14 außerdem Metall-Ionen als Metall-Salzlösung, insbesondere als Bleimetall, in definierter Menge zugesetzt werden oder als Schaltung eine dritte Metall-Elektrode vorgesehen werden.

Eine diskontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nachstehend unter Bezugnahme auf Fig. 2 erläutert. Die dabei verwendete Vorrichtung entspricht im Wesentlichen der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung 10.

Im oberen Bereich der Fig. 1 sind schematisch die einzelnen Verfahrensschritte angedeutet, wohingegen im unteren Bereich in einem Diagramm der zeitliche Verlauf der Zinkat-Konzentration im Lösebehälter bzw. im Reaktor aufgetragen ist.

In der mit I bezeichneten Startphase des Verfahrens befindet sich der Elektrolyt 14, bei welchem es sich bevorzugt um eine 6-molare KOH-Lösung handelt in dem Lösebehälter 12. Der Reaktorbehälter 17 ist zu diesem Zeitpunkt leer.

Im Folgenden, in Fig. 2 mit II bezeichneten Verfahrensschritt wird Zinkoxid ZnO in den Elektrolyten gegeben, bis eine Konzentration von $C_{tech} = 30 \text{ g/l}$ erreicht ist. Nachfolgend wird der Elektrolyt 14, der nunmehr die erforderliche Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen aufweist, über die Rohrleitung 20 in den Reservoirbehälter 17 gepumpt. Dieser Verfahrensschritt ist in Fig. 2 mit III bezeichnet.

Im Reaktorbehälter 17 findet dann, entsprechend den in Fig. 3 dargestellten chemischen Gleichungen, die elektrolytische Regeneration bzw. der Wiederaufbau der Zink-Elektroden statt. Wiederum werden die elektrischen Parameter der Elektrolyse so eingestellt, dass sich der für Zink-Elektroden bevorzugte Zink-"Sponge" ausbilden kann. Im Verlauf dieses Verfahrensschritts sinkt die Zinkat-Konzentration im Elektrolyten 14 im Reaktorbehälter 17 von der Arbeitskonzentration C_1 kontinuierlich auf eine niedrigere Konzentration C_2 ab, wobei die Elektrolyse so lange durchgeführt wird, bis die Konzentration C_2 die Ausgangskonzentration C_0 erreicht hat, d.h. $C_2 = C_0$. Dieser Verfahrensschritt ist in Fig. 2 mit IV bezeichnet.

Im letzten Verfahrensschritt, der mit V in Fig. 2 bezeichnet ist, wird die an Zinkat-Ionen verarmte Elektrolytlösung 14 vom Reaktorbehälter 17 über eine der Rohrleitungen 20 oder 22 zurück in den Lösebehälter 14 gepumpt.

Die erläuterten Verfahrensschritte werden anschließend so oft wiederholt, bis eine gewünschte Menge an Zink auf der Trägerkathode abgeschieden ist bzw. bis der Zink-"Sponge" eine gewünschte Größe erreicht hat.

In dem in Fig. 3 gezeigten Diagramm sind die für das erfindungsgemäße Verfahren relevanten Konzentrationen an Zinkoxid in einer 6-molaren KOH-Lösung dargestellt. Mit C_{ges} ist die maximale Sättigungskonzentration bezeichnet, welche für eine 6-molare KOH-Lösung etwa 40 g/l beträgt. In der Praxis wird mit dieser Sättigungskonzentration C_{ges} jedoch aus Energie- und Zeitgründen und damit aus Kostengründen nicht gearbeitet.

Einen Kompromiss hinsichtlich der genannten Parameter Energie und Zeit stellt die Konzentration C_{tech} dar, die etwa 30 g/l beträgt und der Arbeitskonzentration C_1 in Fig. 2 entspricht.

Mit C_{mind} ist in Fig. 3 die C_0 bzw. C_2 entsprechende Mindest- oder Startkonzentration bezeichnet, die theoretisch gegen 0 g/l gehen kann, wobei aber in der Praxis wiederum aus Energie-, Zeit- und Kostengründen mit endlichen Mindestkonzentrationen gearbeitet wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Regenerierung von Zink-Elektroden, insbesondere für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien, bei dem
 - Zinkoxid zur Bereitstellung von Zink-Ionen in einen Elektrolyten gegeben wird, der in einem Lösebehälter aufgenommen ist,
 - die Zink-Ionen in dem Elektrolyten zumindest teilweise zu Zinkat-Ionen umgesetzt werden,
 - der Elektrolyt mit den darin gelösten Zinkat-Ionen einem Reaktorbehälter zugeführt wird und
 - die Zinkat-Ionen in dem Reaktorbehälter an einer Trägerkathode zumindest teilweise elektrolytisch zu Zink umgesetzt werden, wobei Zink, insbesondere als Zink-Sponge, an der Trägerkathode abgeschieden wird,dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsmaterial für das Zinkoxid eine Mischung von Zinkoxid beliebigen Ursprungs, insbesondere Zinkoxid aus Abfallmaterialien, verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass mit Hilfe von Anoden aus Rohzink, die definiert in den Reaktor einbringbar sind, eine Feineinstellung einer Zinkat-Konzentration im Reaktorbehälter durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein wesentlicher Anteil der Zinkat-Ionen, insbesondere ein Anteil von mehr als 90%, durch Zinkoxid beliebigen Ursprungs bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren diskontinuierlich durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
 - a) dass in einem ersten Verfahrensschritt Zinkoxid in dem Elektrolyten im Lösebehälter aufgelöst wird, bis eine Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen erreicht ist,
 - b) dass anschließend der Elektrolyt mit den gelösten Zinkat-Ionen in den Reaktorbehälter geleitet, insbesondere gepumpt, wird,
 - c) dass nachfolgend in dem Reaktorbehälter die Elektrolyse unter Abscheidung von Zink auf der Trägerkathode durchgeführt wird, bis die Zinkatkonzentration im Reaktorbehälter auf eine Ausgangskonzentration abgesunken ist,
 - d) dass der Elektrolyt mit der Ausgangskonzentration an Zinkat-Ionen in den Lösebehälter zurückgeleitet, insbesondere gepumpt, wird und
 - e) dass die Verfahrensschritte a) bis d) wiederholt werden, bis eine definierte Menge an Zink auf der Trägerkathode abgeschieden ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verlängerung einer Phase mit der Arbeits-Konzentration an Zinkat-Ionen im Reaktorbehälter ein zunehmender Anteil der Zinkat-Ionen durch Rohzink-Anoden, welche definiert in den Reaktorbehälter eingeführt werden, bereitgestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
 - dass dem Lösebehälter Zinkoxid kontinuierlich so zugeführt wird, dass eine gewünschte Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen aufrechterhalten bleibt,
 - dass Elektrolyt mit der Arbeitskonzentration an gelösten Zinkat-Ionen kontinuierlich in den Reaktorbehälter geleitet, insbesondere gepumpt, wird
 - dass in dem Reaktorbehälter kontinuierlich die elektrolytische Abscheidung von Zink an der Träger-Kathode durchgeführt wird,
 - dass aus dem Reaktorbehälter kontinuierlich an Zinkat-Ionen abgereicherte Elektrolytlösung in den Lösebehälter zurückgeleitet, insbesondere gepumpt, wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bereitstellung der Arbeitskonzentration an Zinkat-Ionen eine Zinkoxid-Menge von 20 bis 38 g/l, insbesondere von 25 bis 35 g/l, in den Elektrolyten im Lösebehälter gegeben wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Massenströme von Zinkoxid, Rohzink und/oder von auf der Trägerkathode abgeschiedenem Zink kontinuierlich geregelt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt KOH, insbesondere eine 6-molare KOH-Lösung, verwendet wird.
12. Vorrichtung zur Regenerierung von Zink-Elektroden, insbesondere für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien, insbesondere zur Durchführung der Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, mit
 - einem Lösebehälter (12) zur Aufnahme eines Elektrolyten (14) und zur Aufnahme von Zinkoxid beliebigen Ursprungs, insbesondere von Zinkoxid aus Abfallmaterialien,
 - mit einem Reaktorbehälter (17) zur Aufnahme des Elektrolyten (14) mit darin gelösten Zinkat-Ionen und zur Durchführung einer elektrolytischen Regenerierung der Zink-Elektroden,
 - mit zumindest einer, insbesondere regelbaren, Fluid-Verbindung zwischen dem Lösebehälter (12) und dem Reaktorbehälter (17) und
 - mit einer Regeleinrichtung (32) zur gezielten Einstellung einer Konzentration der Zinkat-Ionen in dem Elektrolyten (14) im Lösebehälter (12) und/oder im Reaktorbehälter (17).

13. Vorrichtung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen Lösebehälter (12) und Reaktorbehälter (17) eine erste Fluidverbindung (20) zur Zuführung von Elektrolytlösung (14) mit einer hohen Konzentration an Zink-Ionen in den Reaktorbehälter (17) und eine zweite Fluidverbindung (22) zur Abführung von Elektrolytlösung (14) mit einer reduzierten Konzentration an Zink-Ionen aus dem Reaktorbehälter (17) vorgesehen ist.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen Lösebehälter (12) und Reaktorbehälter (17), insbesondere in der ersten Fluidverbindung (20) und/ oder in der zweiten Fluidverbindung (22), eine Filtereinrichtung (24) zum Zurückhalten von Feststoffpartikeln, insbesondere von Zinkpartikeln, vorgesehen ist.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine Zuführeinrichtung zum definierten Einführen von Rohzink-Anoden (27) in die im Reaktorbehälter (17) aufgenommene Elektrolytlösung (14) vorgesehen ist, welche mit der Regeleinrichtung (32) in Wirkverbindung steht.

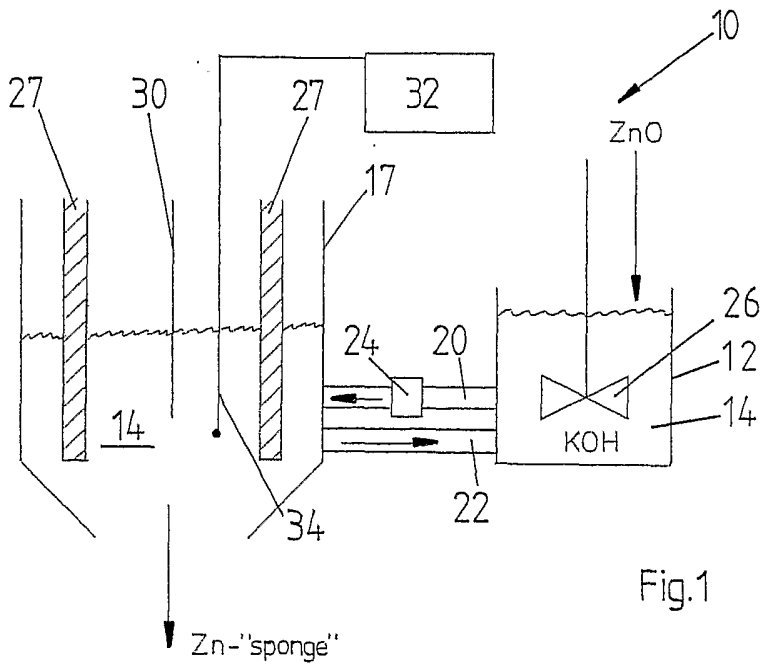


Fig.1

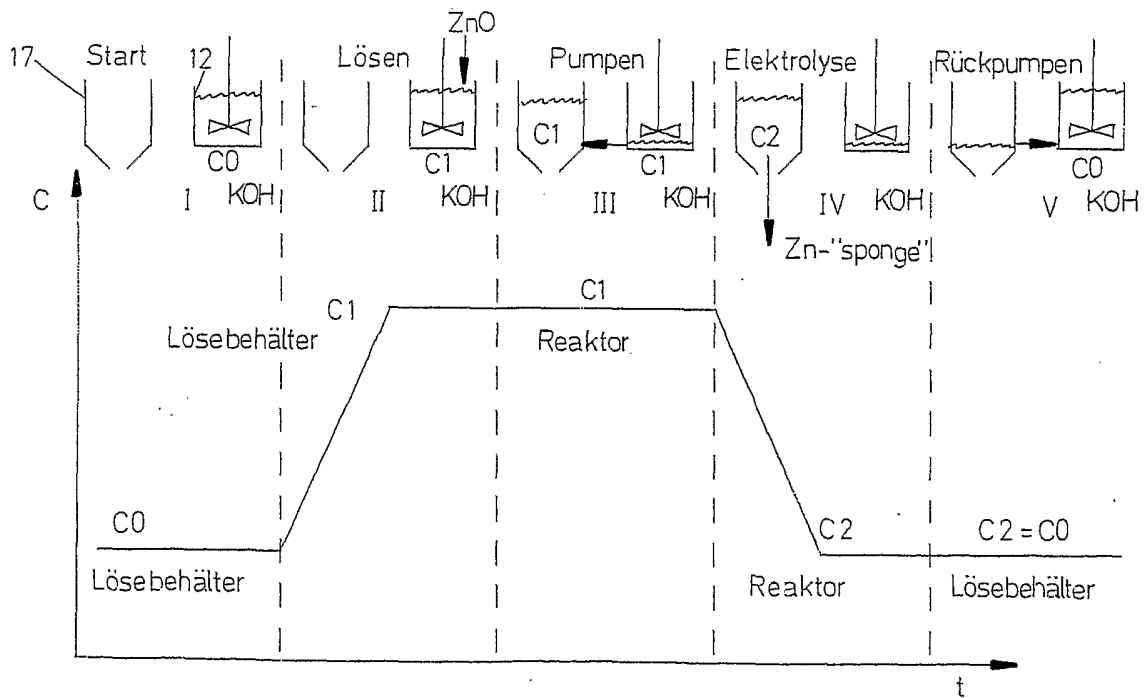


Fig.2

I. Elektrodengewinnung aus Rohzink

- 1) $Zn \xrightarrow{-2e^-} Zn^{2+} \xrightarrow{+4OH^-} Zn(OH)_4^{2-}$
- 2) $Zn(OH)_4^{2-} \xrightarrow{+2e^-, -4OH^-} Zn$ - "sponge"
- 3) ggf. Pb-Ion $\xrightarrow{+e^-}$ Pb-Legierung

II. Regenerierung

- 1) $ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$
- 2) wie bei I.
- 3) $2OH^- \xrightarrow{-2e^-} H_2O + 1/2 O_2$

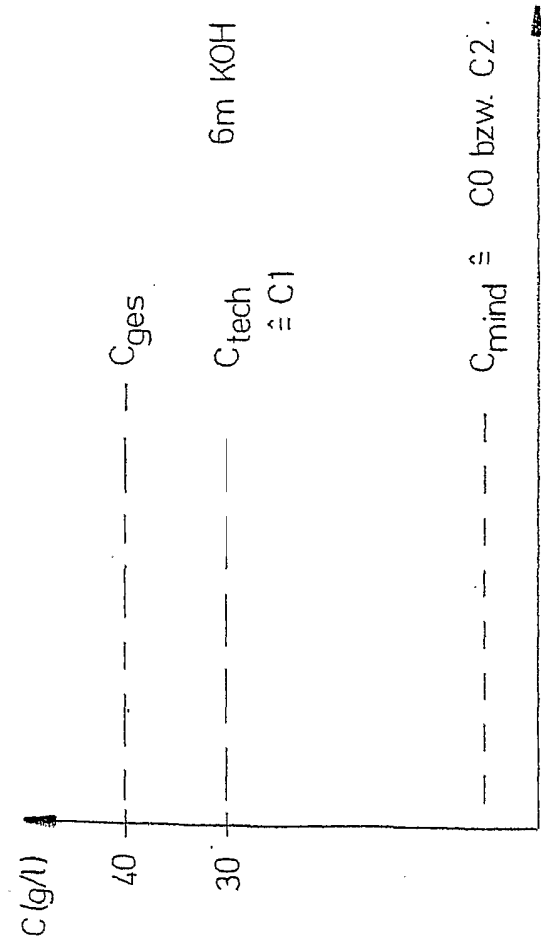


Fig. 3