

Zwischenbericht ZAC+

Bericht 3

Zeitraum: 03/2019 bis 04/2019

Mitwirkende seitens REVONEER: Thomas Willerer, Josefine Koch, Hans Dräxl, Isabel Cristina Restrepo Rojas, Johannes Böse (Verfasser), Victoria Blendl

Zusätzlich gültig sind die Ausarbeitungen aus den vorangegangenen Berichten:

Bericht 1: Zeitraum Projektstart bis 02/2019

Bericht 2: Zeitraum 02/2019 bis 03/2019

Inhalt

1	THEMEN IN DIESEM ZWISCHENBERICHT	2
2	MODELLIERUNG DER REAKTIONSKAMMER EINES ZINK-LUFT-BRENNSTOFFZELLENSYSTEMS MITTELS OPEN-SOURCE-SOFTWARE.....	3
3	KONZEPTIONIERUNG DER ENTFERNUNG DES ZINKOXID-SCHLAMMS AUS DEM ABSETZBEREICH DER BRENNSTOFFZELLE.....	4
3.1	Beschreibung der Konzepte	4
3.2	Bewertungsmatrix der ausgewählten Konzepte	6
4	STAND DER TECHNIK IM BEREICH ZINK-LUFT-BRENNSTOFFZELLEN	7
5	VERSUCHSPLANUNG	8
6	REFERENZEN	10

1 Themen in diesem Zwischenbericht

In diesem Zwischenbericht werden die Fortschritte der jeweiligen Bereiche erläutert: Für die Modellierung der Reaktionskammer wird der Stand der Arbeit gezeigt. Bei der Konzeptionierung des Sludge Removal werden vier ausgewählte Konzepte bewertet. Dafür werden die Systeme kurz zusammengefasst und die Vor- und Nachteile bewertet. Anschließend wird eine schematische Darstellung einer Bewertungsmatrix vorgestellt, welche in Kooperation mit OSE ausgefüllt wird. Es werden keine neuen Erkenntnisse zu dem Recycler-System in diesem Bericht vorgestellt. Der Stand der Technik bzgl. Zink-Luft-Brennstoffzellen wird um die Ergebnisse der Recherche erweitert und relevante Punkte werden erläutert. Darüber hinaus erfolgt ein Vergleich der Betrachtungsaspekte mit dem OSEG-ZAC+. In diesem Zwischenbericht werden Vorteile von Zink-Luft-Brennstoffzellen gegenüber anderen Brennstoffzellentypen bzw. Zink-Luft-Batterien erläutert.

Um Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für die Berechnung der erzeugten Energie zu bewerten, die die Zelle erzeugt, wird einen Versuchsplan vorgeschlagen. Außerdem können zusätzliche Mengenangaben des verbrauchten Zinks und des produzierten ZnO quantifiziert werden.

Masterarbeit: Modellierung den chemischen Vorgängen in der Reaktionskammer	In progress
Getrennte Präsentation der Ergebnisse	
Schlamm entfernung: Bewertung des Konzepts zur Schlamm entfernung und Implementierung	In progress
Recycler: Konzept für das Recycler-System und Implementation in das Gesamtsystem	In progress
Dokumentation: Zink-Luft-Brennstoffzellen - Stand der Technik	In progress
Versuchsplanung: Allgemeiner Vorschlag für die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Berechnung von Zn, ZnO und die Energie des Systems	In progress

Abbildung 1: Überblick der Stand der Arbeit

2 Modellierung der Reaktionskammer eines Zink-Luft-Brennstoffzellensystems mittels Open-Source-Software

Der aktuelle Stand der Arbeit ist in nachstehender Abbildung aufgezeigt.

Tabelle 1: Status Masterarbeit zur Modellierung der Reaktionskammer eines Zink-Luft-Brennstoffzellensystems mittels Open-Source-Software

Kapitel	Status	Notizen
1. Einleitung		Letzte Schritte: Durchführung der Arbeit
2. Stand der Technik		Letzte Schritte: Bilder einfügen
3. Theoretischer Teil		
▪ Chemie		Letzte Schritte: Korrekturen
▪ Physik		Letzte Schritte: Korrekturen durch Prof. Peter
▪ Mathematik		Finite Volumen Methode (FVM) theoretische Ausarbeitung
4. Experimenteller Teil		
▪ Mathematische Modellierung Vorprototyp		Mathematische Beschreibung der Reaktion: in Überprüfung
▪ Mathematische Modellierung Prototyp	Ausstehend: Euler und Stoke Gleichungen	
▪ Simulation in Open Source		FVM-Implementierung für Diffusion
5. Ergebnisse		Noch ausstehend

Legende

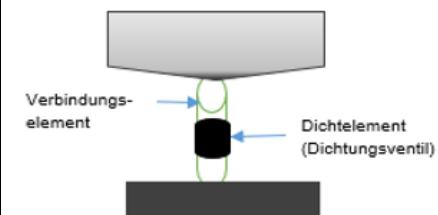
Done	
To Do	

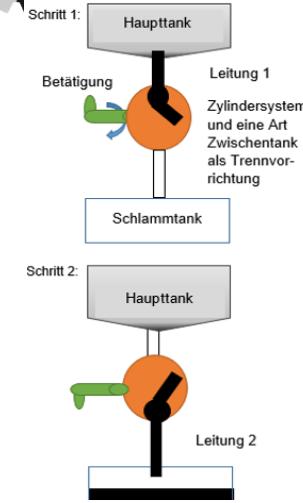
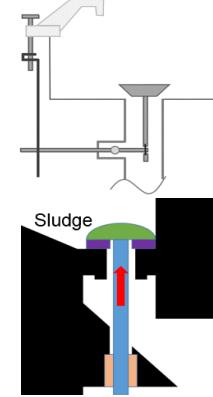
3 Konzeptionierung der Entfernung des Zinkoxid-Schlamm aus dem Absetzbereich der Brennstoffzelle

3.1 Beschreibung der Konzepte

In der unten stehende Tabelle sind vier Konzepte zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammenfassung der ausgewählten Konzepte

System	Beschreibung	Vorteile	Nachteile	Schematische Darstellung
Liftsystem	Um die Aufwirbelung und erneute Verteilung des ZnO-Schlamm während dem Entfernungsvorgang zu verhindern, ist eine Art Deckel zu integrieren. Mittels z. B. eines dünnen Stabs kann bspw. der Deckel manuell geöffnet oder geschlossen werden und dann das Herausheben der Box mit einer Stange erfolgen.	<ul style="list-style-type: none"> + Kostengünstig, einfach, kein Dichtkonzept + Erweiterbarkeit zur Automatisierung, zunächst manuell umsetzbar + Materialverfügbarkeit 	<ul style="list-style-type: none"> - Bauraum nach oben erforderlich für Entnahme - Beeinflussung der Strömungen in der Reaktionskammer - Abdeckkonzept wg. Partikelverwirbelungen erforderlich - Manueller Wechselvorgang - Füllstandskontrolle erforderlich 	
Dichtventil	Abdichtung durch Absperrschieber / Absperrventil ähnlich einem Wasserhahn im Garten o. ä.: Zu- und Aufdrehen wie bei einem Wasserhahn, um die Verbindung der zwei Bereiche zu unterbrechen bzw. wieder zu öffnen.	<ul style="list-style-type: none"> + Bauraum nach unten hin zum Devoluminator nutzbar + Großes Auffangbehältervolumen realisierbar + Kein Einfluss auf die Strömung im Reaktionskammerbereich + Geringer Wartungsaufwand 	<ul style="list-style-type: none"> - Komplexes Dichtsystem - Manueller Wechselvorgang - Behälter - Füllstandskontrolle erforderlich 	

Drehventil	<p>Diese Lösung ist aus einer Kombination aus Dispenser-Box und Absperrventil inspiriert. Der orangefarbene Teil wirkt wie eine Dichtung. Im Zylinder gibt es eine Vertiefung und im Inneren des Hohlzylinders eine Art Zwiebelstruktur.</p>	<ul style="list-style-type: none"> + Kostengünstig + Zuverlässige Trennung von Schlamm und Elektrolyt + Automatisierung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> - ggf. Dichtigkeit schwer zu realisieren (Drehsystem) - Platzbedarf - Verstopfungsneigung zu prüfen, Wartungsaufwand zu prüfen 	
Waschbecken-Stöpsel	<p>Abdicht-Stöpsel, welcher mittels einem Hebel nach unten gedrückt wird und das Becken abdichtet. Im Normalfall sinkt der Schlamm in den Sammelbehälter, wird der Behälter durch den Stöpsel von der Zelle entkoppelt, dann kann der Sammelbehälter entfernt werden.</p>	<ul style="list-style-type: none"> + Kostengünstig + Geringer Wartungsaufwand + Gute Abdichtung 	<ul style="list-style-type: none"> - Verstopfungsneigung zu prüfen - Manueller Wechselprozess Behälter - Füllstandskontrolle erforderlich - Ausgestaltung Abflussbereich für zuverlässiges Absetzen des Schlamm im Sammelbereich als relevantes Thema zu berücksichtigen - Platzbedarf Hebelmechanismus 	

3.2 Bewertungsmatrix der ausgewählten Konzepte

Die hier schematisch dargestellte Bewertungsmatrix zeigt die Kriterien, die nach jede Konzept folglich bewertet werden. Die gesamte Konzept dieser Bewertung ist in einem Excel-Dokument realisiert, welches final zur Auswertung nach Beurteilung durch die einzelnen Personen genutzt wird.

Tabelle 3: Schematische Darstellung der Bewertungsmatrix

Bewertungskriterium	Liftsystem			Dichtventil			Drehventil			Waschbecken-Stöpsel		
	Wertebereich: 1 bis 5			Wertebereich: 1 bis 5			Wertebereich: 1 bis 5			Wertebereich: 1 bis 5		
	5	3	1	5	3	1	5	3	1	5	3	1
Dichtigkeit bzgl. Elektrolyt												
Anpassbar an die Größe des ZAC-Systems												
Großes Auffangvolumen												
Kein Einfluss der Reaktion oder des Fluidstroms oder anderen Systemkomponenten												
Einfache Implementierung in das System												
Keine Verstopfungsanfälligkeit												
Materialbeständigkeit gegen die Elemente im System												
Galvanische Trennung												
Keine chemische Reaktion der Komponenten des Entfernungssystems mit dem Rest des Systems												
Wartungsfrei												
Automatisierung möglich / nachrüstbar												
Allgemeine Verfügbarkeit von Materialien und Teilen												
Kostengünstig												
Langlebig (Lebensdauer)												
Einfach für Benutzer aufzubauen												
Verwendung ökologisch unbedenklicher Materialien												
Erreichte Punkte												

4 Stand der Technik im Bereich Zink-Luft-Brennstoffzellen

In diesem Abschnitt werden bereits durchgeführte Arbeiten, die sich mit Zink-Luft-Brennstoffzellen beschäftigen, verglichen. Darüber hinaus wird Literatur, die Zink-Luft-Batterien betrachtet, analysiert da diese die Grundlagen der chemischen Reaktionen, Energieerzeugung sowie Eigenschaften von Elektroden zeigen. Es wird die Ausgangssituation sowie Ziele, Vorgehen und Ergebnisse von vorhandenen Arbeiten kurz erläutert und anschließend erfolgt ein Vergleich zwischen den ZAC+ von OSEG und der Zelle der entsprechenden Arbeit. Die Vorgehensweise ist in der untenstehenden Abbildung schematisch dargestellt.

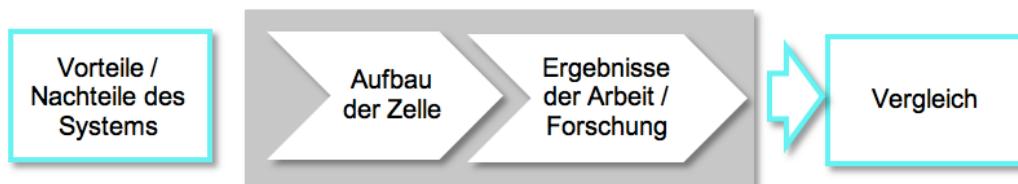


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgehensweise

Zuerst werden aus unterschiedlichen Literaturangaben die Inhalte im „Stand der Technik“ zusammengefasst. Die Problematiken, deren Basis die jeweiligen Arbeiten darstellen, werden kurz erläutert und dann im Hinblick auf das ZAC+ System betrachtet. Diese Zusammenfassung erfolgt in Anlehnung an [1], [2], [3].

Folgende Vorteile von Zink-Luft-Brennstoffzellen gegenüber anderen Brennstoffzellentypen bzw. Zink-Luft-Batterien werden hervorgehoben:

- Niedrige Materialkosten und einfach herzustellende Teile
- Keine teuren Katalysatoren und Membrane
- Robust gegen Verunreinigung
- Niedrige Instandhaltungskosten
- Hohe spezifische Energie
- Treibstoff schnell wieder aufladbar
- Marktröße für Zink-Air-Brennstoffzellen im Jahr 2009: USD \$ 251,1 Mio.

Vorteile von Zink als Anodenmaterial:

- Energiedicht von Zink ca. 2500-mal höher als Wasserstoff (bei Normaldruck und Raumtemperatur)
- In Lagerung und Handhabung unkritisch
- Brennstoffzellengröße bei gleichem Energieumsatz nur $\frac{3}{4}$ der Größe einer Wasserstoffbrennstoffzelle
- Niedrigeres Standardpotential

Zusammenfassung unterschiedlicher Katalysatoren für Kathoden. Typische Katalysatoren basieren auf MnO_x, CoO_x-MnO_x, Ag, CoTMPP/FeTMPP, Metallnitrate, Spinell, Perowskit, und Verbindungen aus Pyrochloriden. Ihre Eigenschaften sind z. T. abhängig von anderen Faktoren wie die Zellengröße und die Porosität.

5 Versuchsplanung

Ziel: Untersuchung der chemischen Reaktion, ihrer Effizienz sowie Ermittlung der Produkte und der Nebenprodukte für die Einstellung des Recyclers.

Der hier dargestellte Versuchsplan ist zuerst allgemein dargestellt. Es muss analysiert werden, mit welchen Analysemethoden gearbeitet werden kann und mit welchen Umfang diese durchgeführt werden können. Danach kann eine genauere Versuchsplanung erfolgen.

Tabelle 4: Beschreibung des Versuchs A:

Aufgabe A	Erstellung eines Versuchsplans			
Schritt I	Details			
	Details	Beispiele / Definitionen		
	Definition der Messintervalle für die ausgewählten Parameter: jedes Experiment wird 3x wiederholt	Molarität von KOH zwischen 6 und 9 variieren (experimentieren mit 6, 7, 8, und 9), Zink-Menge z. B. 5,25 g (wie die bereits durchgeführte Messungen (siehe OSE), Versuchsdauer wird auf 30 Minuten festgesetzt		
	Für die Definition der Messparameter können folgende Methoden durchgeführt werden: a) Gewicht des reaktiven Zn und KOH durch Ge-wichtungsskala b) pH-Wert-Messung vor und nach der Reaktion mit einem pH-Meter c) Abschluss des Experiments: i. Messung des Zn-Anteils , der nicht reagiert hat durch chemische Analyse , Zn-ISE oder Rapid Test , um entstandenes ZnO zu messen. ii. Messung des K-Anteils , der nicht reagiert hat durch K-ISE oder Rapid Test iii. Abfallprodukte messen durch Trocknen iv. Quantifizierung der Energie wie bisher (siehe OSE)	ISE: Ionen-selective Elektrode Rapid Test: kommerzieller Test KOH: Kaliumhydroxid K: Kalium Zn: Zink		
Schritt II	Standardisierung der Analysemethoden, um die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten			
Details				
Die Standardisierung der Analysemethoden wird gemäß dem ISO 17025 Standard definiert. Dabei werden die Reaktanden standardisiert, was dazu führt, dass ein Versuchsablauf für chemische Analysen und Reaktionen mit Lösungen bekannter Konzentration mit ausreichender Genauigkeit wiederholbar sind.				

Tabelle 5: Beschreibung des Versuchs B:

Aufgabe B Ermittlung der Konzentration von KOH, um maximale Energie zu erhalten	
Schritt III	1. Messung der Energie, des pH-Werts und des Ausschusses 2. Variation der Molarität von KOH zwischen 6 und 9
Details	Beispiele / Definitionen
Um den Ausschuss zu messen, ist es wichtig, das Trocknen auf konstantes Gewicht durchzuführen. Dies eignet sich für die gesamte Bestimmung von Feststoffen standardisierten Methoden für Wasser und Abwasser. Wenn das Experiment abgeschlossen ist, wird die KOH-Konzentration verwendet, die mehr Energie erzeugt hat. Mit diesem Wert werden die Versuche weiter durchgeführt.	Standardisierten Methoden für Wasser und Abwasser 2540-B

Tabelle 6: Beschreibung des Versuchs C:

Aufgabe C Produkte der Reaktionen berechnen und quantifizieren.	
Schritt IV	1. Mit Volumetric Analyse Zn und KOH berechnen. 2. Berechnung der erzeugte Menge ZnO mit den Daten in vorheriger Aufgabe
Details	Beispiele / Definitionen
Volumetric Analyse durch: - EDTA - Standardisierte Methoden - Verifizierte Methoden	Standardisierte Methode 3500: am sinnvollsten

Tabelle 7: Beschreibung des Versuchs D:

Aufgabe D Berechnung der erforderlichen Zeit, um die bessere Effizienz der Reaktion zu festzusetzen	
Schritt V	Die Zeit und die Energie (mit einem Voltmeter) bestimmen, in der die maximale Energie erreicht wird, mit den angegebenen Konzentrationen
Details	
Messung der Zeit und der Energie, bis die maximale Energie erreicht wird oder bis sie anfängt zu sinken	

6 Referenzen

- [1] Chao, W. K. et al.: Clay as a dispersant in the catalyst layer for zinc-air fuel cells. *Journal of Power Sources*. 177 (2), (2007) 637-642.
- [2] Neburchilov, V. et al.: A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. *Journal of Power Sources*. 195 (5), (2010) 1271-1291.
- [3] Smedley, S. et al.: A regenerative zinc-air fuel cell. *Journal of Power Sources*. IBA – HBC 2006. 165 (2007) 897–904.