



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111354960 A

(43)申请公布日 2020.06.30

(21)申请号 201811572240.3

H01M 8/04955(2016.01)

(22)申请日 2018.12.21

H01M 8/18(2006.01)

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司

地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街
22号

(72)发明人 杜新雨 高新亮 宋玉波 邹毅
张华民

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235

代理人 李猛

(51)Int.Cl.

H01M 8/04298(2016.01)

H01M 8/04537(2016.01)

H01M 8/04664(2016.01)

H01M 8/04858(2016.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

液流电池正极电极保护系统、液流电池系统
及控制方法

(57)摘要

本发明涉及一种液流电池正极电极保护系统、液流电池系统及控制方法,属于液流电池领域,其是为了解决提早发现液流电池正极损害现象的发生,并能降低该监视和维护的成本的问题,具体包括添加单元、气体检测控制系统和控制装置,正极电解液储罐内被添加单元添加外加剂,因向正极电解液中添加外加剂而析出的氯气,其浓度被所述气体检测控制系统所检测,并于检测浓度超限而由控制装置对电池系统断开保护,其可很大程度上增加整个系统的寿命,减少系统维护次数,因此可以极大的降低运行及维护成本。

1. 一种液流电池正极电极保护系统,其特征在於,包括添加单元、气体检测控制系统和控制装置,正极电解液储罐内被添加单元添加外加剂,因向正极电解液中添加外加剂而析出的氯气,其浓度被所述气体检测控制系统所检测,并于检测浓度超限而由控制装置对电池系统断开保护。

2. 如权利要求1所述的液流电池正极电极保护系统,其特征在於,所述的正极电解液外加剂是含氯离子的盐溶液或含氯元素的酸类物质。

3. 如权利要求2所述的液流电池正极电极保护系统,其特征在於,所述的含氯离子的盐溶液包括氯化钠、氯化钾、氯化铵的一种或以上;所述的含氯元素的酸类物包括盐酸、高氯酸、氯酸、亚氯酸、次氯酸中的一种或以上。

4. 如权利要求1所述的液流电池正极电极保护系统,其特征在於,所述的气体检测控制系统包括气体检测器及报警装置,所述的检测浓度超限分为两级超限,一级超限启动则由气体检测控制系统发出报警信号至报警装置,并由报警装置启动报警,二级超限启动则由气体检测器发出关断信号至控制装置,并由控制装置执行断开动作以对电池系统断开保护。

5. 如权利要求4所述的液流电池正极电极保护系统,其特征在於,所述的气体检测器为氯气检测器。

6. 一种液流电池系统,包括功率单元、电解液储供单元、电力电子及控制单元,其特征在於,还包括权利要求1-5任一项所述液流电池正极电极保护系统。

7. 一种液流电池的电极保护控制方法,其特征在於,包括如下步骤:

S1. 设定因向正极电解液中添加外加剂而产生的氯气浓度的一级超限值;

S2. 以实验确定外加剂在正极电解液中的初始浓度,在该初始浓度下,液流电池的充电电压达到截止电压则氯气的检测浓度同步达到一级超限值;

S3. 向正极电解液中添加外加剂并使外加剂的浓度为初始浓度;

S4. 液流电池充电,充电过程中,检测到的氯气浓度达到一级超限值,则表明液流电池的充电电压达到截止电压,启动一级超限报警。

8. 如权利要求7所述的液流电池的电极保护控制方法,其特征在於,所述以实验确定外加剂在正极电解液中的初始浓度的方法,包括如下步骤:

S2.1. 设定氯气检测浓度的一级超限值,以实验设定量向正极电解液中添加外加剂,外加剂的浓度为实验浓度;

S2.2. 对液流电池开始进行充电,并至液流电池截止电压,期间,使用气体检测器检测氯气浓度;

S2.3. 液流电池充电电压达到截止电压的时间未与气体检测器检测到氯气浓度到达一级超限值的时间同步,则调节正极电解液外加剂的设定量,以改变外加剂在正极电解液中的浓度,并重复步骤S2.2~S2.3,直至氯气浓度的检测值为一级超限值的时间与液流电池充电至截止电压的时间同步,则当前浓度为当前条件下的初始浓度。

9. 如权利要求7或8所述的液流电池的电极保护控制方法,其特征在於,还包括设置二级超限值的步骤,当气体检测器检测到氯气浓度为一级超限时,由报警装置进行预警,当气体检测器检测到氯气浓度为二级超限时,气体检测器输出对电池系统断开的电信号。

10. 如权利要求9所述的液流电池的电极保护控制方法,其特征在於,所述的氯气检测

器为在线式氯气检测器,所述的正极电解液外加剂为盐酸。

液流电池正极电极保护系统、液流电池系统及控制方法

技术领域

[0001] 本发明属于液流电池领域,涉及一种液流电池正极电极保护系统、液流电池系统及控制方法。

背景技术

[0002] 全钒液流电池由于其安全性高,寿命长,功率容量独立及方便规模化的优势使其成为大规模储能的首选方案。全钒液流电池系统包括三个主要单元,即功率单元,电解液储供单元,电力电子及控制单元,其中功率单元主要指电堆,电解液储供单元包括电解液、正负极储罐、管路及换热系统,电力电子及控制单元主要包括电池管理系统、采集信号的仪器仪表及储能逆变器等。由于全钒液流电池长期运行后,正极电解液可能会在电极上造成沉积,致使电极局部电阻增加导致电压升高或者其它未知原因造成电池电压升高,电压升高到一定值后会对电极造成损害,甚至造成电极严重氧化,直至电极失效,最终导致电池系统的无法运行。由于此反应属于电池运行过程中未知且随机发生的反应,各种不正常反应的长期累积将导致系统电压持续升高,是全钒液流电池电极损害主要原因之一。发现电池系统正极侧电压升高并进行实时监测,同时采取控制措施,是有效控制电极损害,减少系统维护频率,保证系统长时间稳定运行的有力手段。

[0003] 而现有的监测电极损害的方法是:在电池系统的每节单电池中,安装用于测试每节单电池单电压的巡检线,该方式虽然更加直接,但是在电池系统长期运行过程中,巡检线经常容易损害,从而失去其测试电池单电压的功能,并且由于电池系统单电池数量庞大,通过测试每节单电池的电压来监测单电压几乎很难完成,因此通过测试电池系统电压变化情况,需要配置专业仪器及配备操作人员,增加维护成本。

[0004] 或者在系统运行出现异常时,通过对电池系统进行检查发现问题点,但此时电池电极很有可能已经损害,造成一定的经济损失,同样对电池系统进行定期巡检不能时时检测系统运行情况,也就是说不能及时发现电池系统已经出现的问题,系统出现问题后长时间运行就会对电池电极造成不可逆的破坏。

发明内容

[0005] 为了预防并提前发现液流电池正极损害现象的发生,并能降低该监视和维护的成本的问题,本发明提出如下技术问题:

[0006] 一种液流电池正极电极保护系统,包括添加单元、气体检测控制系统和控制装置,正极电解液储罐内被添加单元添加外加剂,因向正极电解液中添加外加剂而析出的氯气,其浓度被所述气体检测控制系统所检测,并于检测浓度超限而由控制装置对电池系统断开保护。

[0007] 进一步的,所述的正极电解液外加剂是含氯离子的盐溶液或含氯元素的酸类物质。

[0008] 进一步的,所述的含氯离子的盐溶液包括氯化钠、氯化钾、氯化铵的一种或以上;

所述的含氯元素的酸类物包括盐酸、高氯酸、氯酸、亚氯酸、次氯酸中的一种或以上。

[0009] 进一步的,所述的气体检测控制系统包括气体检测器及报警装置,所述的检测浓度超限分为两级超限,一级超限启动则由气体检测控制系统发出报警信号至报警装置,并由报警装置启动报警,二级超限启动则由气体检测器发出关断信号至控制装置,并由控制装置执行断开动作以对电池系统断开保护。

[0010] 进一步的,所述的气体检测器为氯气检测器。

[0011] 一种液流电池系统,包括功率单元、电解液储供单元、电力电子及控制单元,还包括上述任一项所述液流电池正极电极保护系统。

[0012] 一种液流电池的电极保护控制方法,包括如下步骤:

[0013] S1. 设定因向正极电解液中添加外加剂而产生的氯气浓度的一级超限值;

[0014] S2. 以实验确定外加剂在正极电解液中的初始浓度,在该初始浓度下,液流电池的充电电压达到截止电压则氯气的检测浓度同步达到一级超限值;

[0015] S3. 向正极电解液中添加外加剂并使外加剂的浓度为初始浓度;

[0016] S4. 液流电池充电,充电过程中,检测到的氯气浓度达到一级超限值,则表明液流电池的充电电压达到截止电压,启动一级超限报警。

[0017] 进一步的,所述以实验确定外加剂在正极电解液中的初始浓度的方法,包括如下步骤:

[0018] S2.1. 设定氯气检测浓度的一级超限值,以实验设定量向正极电解液中添加外加剂,外加剂的浓度为实验浓度;

[0019] S2.2. 对液流电池开始进行充电,并至液流电池截止电压,期间,使用气体检测器检测氯气浓度;

[0020] S2.3. 液流电池充电电压达到截止电压的时间未与气体检测器检测到氯气浓度到达一级超限值的时间同步,则调节正极电解液外加剂的设定量,以改变外加剂在正极电解液中的浓度,并重复步骤S2.2~S2.3,直至氯气浓度的检测值为一级超限值的时间与液流电池充电至截止电压的时间同步,则当前浓度为当前条件下的初始浓度。

[0021] 进一步的,还包括设置二级超限值的步骤,当气体检测器检测到氯气浓度为一级超限时,由报警装置进行预警,当气体检测器检测到氯气浓度为二级超限时,气体检测器输出对电池系统断开的电信号。

[0022] 进一步的,所述的氯气检测器为在线式氯气检测器,所述的正极电解液外加剂为盐酸,所述的氯气检测器检测范围为0-5000ppm,输出4-20mA信号,在正极电解液中加入10ppm盐酸,一级超限为检测到氯气浓度为超过1000ppm,二级超限为检测到氯气浓度超过4500ppm。

[0023] 有益效果:本发明能对电池系统的正极电压进行实时动态监测,使其维持在固定的反应水平,根据析出气体量的多少采取相应措施,使其在正常电压范围内运行,将大大降低电池中正极电极的损害几率。通过本发明的系统及方法对电池系统正极进行有效保护,可以很大程度上增加整个系统的寿命,减少系统维护次数,因此可以极大的降低运行及维护成本。

具体实施方式

[0024] 实施例：液流电池正极电极保护系统，包括：全钒液流电池系统、正极电解液添加剂、气体检测控制系统。全钒液流电池系统包括：正极和负极电解液储罐及连接管线，该连接管线连接于电池与电解液，正极电解液添加剂包括：含氯离子的盐溶液，如氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氯化铵(NH₄Cl)等；也可以为盐酸(HCl)、高氯酸(HClO₄)、氯酸(HClO₃)、亚氯酸(HClO₂)、次氯酸(HClO)等含氯元素的酸类物质；气体检测控制系统包括：气体检测器和报警装置，根据气体检测器检测电池正极的气体析出情况，当气体检测器检测到正极电解液的气体析出量达到一级设定值时，对电池系统运行情况进行预警；当气体检测器检测到正极的气体析出量达到二级设定值时，对电池系统进行断开保护，以保证电压不至于持续升高造成电极的损害。其中控制装置具有PLC设备。

[0025] 在本实施例中，对于上述液流电池正极电极保护系统的控制方法作出说明：向正极电解液中加入上述正极电解液添加剂，如氯化钠(NaCl)、盐酸(HCl)等，向正极电解液中添加的添加剂，其是保护电极为目标的过程中，使被检测气体产生的物质，选用一定规格的气体检测器，设置两个设定值，一个是气体检测过程中，需要报警的气体检测值，做为一级超限设定值，一个是需要切断整个电池系统的气体检测值，做为二级超限设定值。当气体检测器检测到相应气体，且该气体达到预先设定的报警的设定值时，可以通过电池控制系统或者检测器自带报警系统进行预警，当气体检测器检测到被检测气体达到需要切断整个电池系统的气体检测值时，通过电池控制系统切断电池系统的运行，对电池系统进行保护。

[0026] 具体来说，液流电池的电极保护控制方法，包括如下步骤：

[0027] S1. 首先对电解液中正极电解液添加剂进行确定，正极电解液添加剂在正极侧发生如下反应： $2Cl^{-}-2e\rightarrow Cl_2$ ，通过模拟实验用以确定：在电解液中加入正极电解液添加剂后，正极电解液添加剂在电解液中的浓度值；于液流电池系统在一定温度T下，向正极电解液中加入一定量的正极电解液添加剂，对电池进行充电，充电至电池截止电压E，此截止电压E与所用电池电极材料有关，为电池电极材料能够承受的最大电压值，充电过程中，同时采用在线式氯气检测器对液流电池系统释放出的氯气进行实时检测，当气体检测器检测到氯气并达到的检测值时进行报警；为确保气体检测器检测值达到一级设定值的时间与电池充电电压的截止时间同步，需要不断调整电解液中正极电解液添加剂的浓度值，直至气体检测器检测值达到设定值的时间与电池充电电压的截止时间一致，此时电解液中正极电解液添加剂的浓度值为此条件下确定的浓度值。

[0028] S2. 根据S1确定在正极电解液中加入的正极电解液添加剂的量，液流电池系统运行前，向被保护的电极的正极侧电解液中加入相应量的正极电解液添加剂，为保证正极侧正极电解液添加剂含量稳定，同时向负极电解液中加入相同量的同种添加剂。

[0029] S3. 氯气检测器作为气体检测器，以对因向正极电解液添加正极电解液添加剂而析出的氯气的析出量检测，检测过程与电池充电过程同步。

[0030] S4. 设置气体检测器参数，当气体检测器检测到氯气浓度为一级超限时，由报警装置进行预警，当气体检测器检测到氯气浓度为二级超限时，气体检测器输出对电池系统断开的电信号。

[0031] 下述是以盐酸为正极保护添加剂为例，介绍电极保护控制的方法。

[0032] S1. 选用在线式氯气检测器作为正极电解液析出气体的气体检测器，检测范围为

0-5000ppm,采用固定安装,在线检测的方式,可输出4-20mA信号。通过模拟实验确定正极保护添加剂的浓度,在电解液运行温度为35℃时,首先向电解液中加入一定量正极保护添加剂,设检测器一级响应值1000ppm,然后对电池充电至电压E达到设定值1.7V,此时检测器刚好测到1000ppm的氯气,如充电截止电压与检测器检测检测终点不同步,调整电解液中正极添加剂浓度值,直至截止电压终点与检测器检测终点同时截止,本实施例中,当截止电压为 $E=1.7V$,检测器响应值为1000ppm时,添加剂氯离子浓度为2.5mol/L。

[0033] S2. 电池运行前,向被保护的电极的正极侧电解液中加入盐酸添加剂,使电解液中氯离子浓度达到2.5mol/L,为保证正极侧添加剂含量稳定,同时向负极电解液中加入相同量的盐酸。

[0034] S3. 设置气体检测器参数,当气体检测器检测到氯气浓度为1000ppm时通过自动报警装置进行预警,当气体检测器检测到氯气浓度为1800ppm时,输出电信号对电池系统进行停止保护措施。

[0035] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。