



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117727988 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 19

(21) 申请号 202311526514.6

(22) 申请日 2023.11.16

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 杜乃旭 张须苗 郝琦 宋明明

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/008 (2016.01)

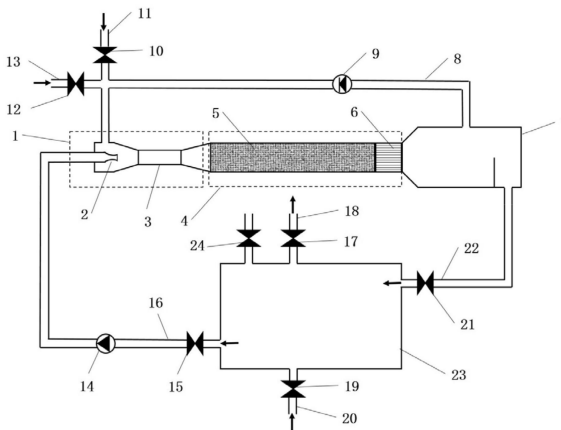
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种钒液流电池电解液的容量恢复方法及装置

(57) 摘要

本发明公开了一种钒液流电池电解液的容量恢复方法包括以下步骤:将钒液流电池电解液与还原性气体混合,在加氢还原催化剂的作用下,钒液流电池电解液进行容量恢复反应,当钒液流电池电解液被还原至4价时,反应完成;所述钒液流电池电解液为正极电解液;所述还原性气体中至少包括氢气。本发明还公开了一种钒液流电池电解液的容量恢复装置,包括顺次连接的气液混合器,反应床和气液分离室,所述反应床的流体流入端装填加氢还原催化剂,尾端配制滤芯。本发明采用钒液流电池正极电解液为反应溶液,在催化剂作用下,以氢气作为还原剂,降低钒电解液中钒的平均价态,能经济、无残留的实现电池性能的恢复。



1. 一种钒液流电池电解液的容量恢复方法,其特征在于,包括以下步骤:

将钒液流电池电解液与还原性气体混合,随后进入反应床,在加氢还原催化剂的作用下,钒液流电池电解液进行容量恢复反应,当钒液流电池电解液被还原至4价时,反应完成;所述钒液流电池电解液为正极电解液;所述还原性气体中至少包括氢气。

2. 根据权利要求1所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,其特征在于,所述正极电解液为硫酸体系的电解液,钒离子的浓度为 $1\text{mol/L} \sim 3\text{mol/L}$,游离硫酸的浓度为 $1\text{mol/L} \sim 4\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,其特征在于,所述还原性气体为氢气、氢气与氩气混合气、氢气与氮气混合气中的一种;

和/或,所述加氢还原催化剂为活性炭载铂、纳米碳粉载铂、活性炭载硫化铈和活性炭载硫化铈中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,其特征在于,所述还原性气体与钒液流电池电解液的气液比为 $0.6-2.5$;

和/或,所述加氢还原催化剂的用量为所述钒液流电池电解液质量的 $0.1-2\%$ 。

5. 根据权利要求1所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,其特征在于,所述容量恢复反应温度为 $20-90^{\circ}\text{C}$;

和/或,所述容量恢复反应压力为 $0.1-5\text{Mpa}$ 。

6. 根据权利要求1-5任意一项所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,其特征在于,所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,包括以下步骤:

步骤1、关闭液流电池电堆与正极电解液储罐连接的正极电解液进口阀门和出口阀门,打开惰性气体进气阀门和排气阀门,向容量恢复装置和电解液储罐整个连接系统中通入惰性气体,排除体系内的空气后关闭排气阀门;

步骤2、启动容量恢复转液泵,将正极电解液储罐中的正极电解液通过泵导入容量恢复装置的气液混合器中,当正极电解液流速稳定后,关闭惰性气体阀门;

步骤3、开启还原性气体进气阀门,向容量恢复装置内正极电解液通入还原性气体,在催化剂的作用下,氢气对正极电解液进行容量恢复反应;

步骤4、待正极电解液储罐内正极电解液被还原至4价时,反应完成,关闭容量恢复装置,完成钒液流电池电解液的容量恢复。

7. 根据权利要求1所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,其特征在于,当进行容量恢复反应时,可以采用外来氢气源;当日常电池运行时,可以将负极产生的氢气作为氢气源。

8. 一种权利要求1-7任意一项所述方法采用的钒液流电池电解液的容量恢复装置,其特征在于,包括顺次连接的气液混合器,反应床和气液分离室,所述反应床的流体流入端装填加氢还原催化剂,尾端配制滤芯。

9. 根据权利要求8所述钒液流电池电解液的容量恢复装置,其特征在于,所述气液混合器包括容量恢复转液泵、喷射腔和混合室,所述喷射腔出口与混合室入口连接,所述喷射腔设置有液体入口和气体入口,所述喷射腔内设置有与气体入口连通的射流器,所述容量恢复转液泵设置在正极电解液储罐与喷射腔液体入口间的管路上,所述气体入口与还原性气体气源连通,所述混合室出口与反应床入口连通。

10. 根据权利要求8所述钒液流电池电解液的容量恢复装置,其特征在于,所述气液分

离室为液体与气体的分离装置,利用重力作用,液体在分离室下层流出装置,回到正极电解液储罐,气体从气液分离器的上端流出装置,通过气液混合器的负压作用下返回至气液混合器端。

一种钒液流电池电解液的容量恢复方法及装置

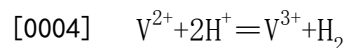
技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术,尤其涉及一种钒液流电池电解液的容量恢复方法及装置。

背景技术

[0002] 全钒液流电池具有本质安全,可深充深放,不起火等特性,因此在储能领域具有独特的优势,并在近年拥有了诸多成功的范例。

[0003] 作为全钒液流电池重要核心部件之一的钒电解液,在经历长时间充放电运行后,电解液平均价态逐渐失衡,电池也会出现容量衰减的现象。导致衰减的原因较多,其中比较重要的原因是负极析氢,随着循环进行,负极持续的发生氢气的析出,具体反应如下:



[0005] 正极中钒的价态持续升高,正负极两侧溶液的平均价态持续升高。

[0006] 为了恢复全钒液流电池的容量,需要定期对钒电解液进行处理,可以采取的措施包括:用低价态的电解液替换一部分高价钒电解液;在正极溶液中加入糖类、羧酸类物质,将五价钒还原降低到需要的价态。前者的成本高昂,而后者不可避免的会引入有机物残留,导致电池性能的下降。

发明内容

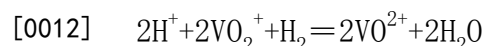
[0007] 本发明的目的在于,针对传统全钒液流电池恢复方法存在成本高、电池性能下降的问题,提出一种钒液流电池电解液的容量恢复方法,该方法采用钒液流电池正极电解液为反应溶液,在催化剂作用下,以氢气作为还原剂,降低钒电解液中钒的平均价态,能经济、无残留的实现电池性能恢复。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种钒液流电池电解液的容量恢复方法,包括以下步骤:

[0009] 将钒液流电池电解液与还原性气体混合,随后进入反应床,在加氢还原催化剂的作用下,钒液流电池电解液进行容量恢复反应,当钒液流电池电解液被还原至完全4价时,反应完成;

[0010] 所述钒液流电池电解液为正极电解液;所述还原性气体中至少包括氢气。

[0011] 本发明容量恢复反应过程为:



[0013] 进一步地,所述正极电解液为硫酸体系的电解液,钒离子的浓度为1mol/L ~ 3mol/L,游离硫酸的浓度为1mol/L ~ 4mol/L。

[0014] 进一步地,所述还原性气体为氢气、氢气与氩气混合气、氢气与氮气混合气中的一种。

[0015] 进一步地,所述还原性气体与钒液流电池电解液的气液比为0.6-2.5 (Vg/VI),优选为0.6-2.2 (Vg/VI)。

- [0016] 进一步地,所述加氢还原催化剂为颗粒状或蜂窝状催化剂。
- [0017] 进一步地,所述加氢还原催化剂为活性炭载铂、纳米碳粉载铂、活性炭载硫化铈和活性炭载硫化铈中的一种或几种。
- [0018] 进一步地,所述加氢还原催化剂中活性组分含量为0.5-30%,优选为2-10%。
- [0019] 进一步地,所述加氢还原催化剂的用量为所述钒液流电池电解液质量的0.1-2%。
- [0020] 进一步地,所述容量恢复反应温度为20-90℃,优选30-75℃。
- [0021] 进一步地,所述容量恢复反应压力为气体压力,压力为0.1-5Mpa,优选为0.2-2Mpa。
- [0022] 进一步地,当检测到液流电池电解液出现价态偏移之后,将液流电池负极电解液充电至3价,随后对钒液流电池正极电解液进行容量恢复操作。正常的正负极钒电解液平均价态为3.5价,当偏移至3.6价以上,进行容量恢复操作。即,当负极电极液为3价,正极电极液为4.2价以上时,进行容量恢复操作。优选的,当负极电极液为3价,正极电极液为4.25价以上时,进行容量恢复操作。
- [0023] 进一步地,所述钒液流电池电解液与还原性气体混合采用射流混合方式。
- [0024] 进一步地,所述钒液流电池电解液的容量恢复方法,包括以下步骤:
- [0025] 步骤1、关闭液流电池电堆与正极电解液储罐连接的正极电解液进口阀门和出口阀门,打开惰性气体进气阀门和排气阀门,向容量恢复装置和电解液储罐整个连接系统中通入惰性气体,排除体系内的空气后关闭排气阀门,避免残留的空气影响还原反应效果,同时也避免系统内部同时存在空气和氢气存在的安全隐患,系统内氧含量控制在1%以下可以进行下一步。
- [0026] 步骤2、启动容量恢复转液泵,将正极电解液储罐中的正极电解液通过泵导入容量恢复装置的气液混合器中,当正极电解液流速稳定后,关闭惰性气体阀门;
- [0027] 步骤3、开启还原性气体进气阀门,向容量恢复装置内正极电解液通入还原性气体,在催化剂的作用下,氢气对正极电解液进行容量恢复反应;
- [0028] 步骤4、待正极电解液储罐内正极电解液被还原至完全4价时,反应完成,关闭容量恢复装置,完成钒液流电池电解液的容量恢复。
- [0029] 进一步地,当进行容量恢复反应时,可以采用外来氢气源,将钒的平均价态恢复,实现容量恢复;当日常电池运行时,可以将负极产生的氢气作为氢气源,进入容量恢复装置,将正极电解液中的钒价态进行还原降低,提升反应的效率,延缓电池的衰减。
- [0030] 本发明的另一个目的还公开了一种钒液流电池电解液的容量恢复装置,包括顺次连接的气液混合器,反应床和气液分离室,所述反应床的流体流入端装填加氢还原催化剂,尾端配制滤芯。
- [0031] 进一步地,所述气液混合器包括容量恢复转液泵、喷射腔和混合室,所述喷射腔出口与混合室入口连接,所述喷射腔设置有液体入口和气体入口,所述喷射腔内设置有与气体入口连通的射流器,所述容量恢复转液泵设置在正极电解液储罐与喷射腔液体入口间的管路上,所述气体入口与还原性气体气源连通,所述混合室出口与反应床入口连通。所述气液混合器采用射流混合方式,使用容量恢复转液泵将钒电解液从电解液储罐泵入到气液混合器喷射腔内形成高速喷射流体,高速喷射流体产生压降将还原性气体吸入射流器,在混合室实现气液混合,随后进入反应床。

[0032] 进一步地,所述反应床为固定床反应器,所述反应床的流体流入端内部装填加氢还原催化剂,反应床尾端配制滤芯,用于防止脱落的催化剂随着流体进入电解液储罐。

[0033] 进一步地,所述反应床尾端滤芯采用聚四氟乙烯材质,精度为0.1 μ m-10 μ m,优选精度为0.1-5 μ m。

[0034] 进一步地,所述气液分离室为液体与气体的分离装置,利用重力作用,液体在分离室下层流出装置,回到正极电解液储罐,气体从气液分离器的上端流出装置,通过气液混合器的负压作用下返回至气液混合器端(气体入口),实现重复使用。

[0035] 本发明钒液流电池电解液的容量恢复方法及装置与现有技术相比较具有以下优点:

[0036] 1) 本发明以氢气作为还原剂,降低钒电解液中钒的平均价态,避免了新电解液替换带来的成本高昂和浪费以及加入糖类、羧酸类等还原物质带来的有机物残留问题。

[0037] 2) 本发明采用固定床式反应器和颗粒状或网状催化剂进行填料,并配合聚四氟乙烯材质滤芯的使用,可在保证高效氢还原的同时,避免催化剂产生的粉体进入到电解液系统中,导致贵金属等杂质对钒电池的运行产生影响。

[0038] 3) 本发明使用的容量恢复方法高效,反应过程温和可控,适用于不同规模的全钒液流电池系统的容量恢复,以及规模化生产电解液过程中电解液价态的调整。

附图说明

[0039] 图1为本发明电解液容量恢复装置的结构示意图;

[0040] 附图标记:1、气液混合器;2、喷射腔;3、混合室;4、反应床;5、加氢还原催化剂;6、滤芯;7、气液分离室;8、气体回路;9、单向阀;10、还原气体进气阀门;11、还原气体进管;12、惰性气体进气阀门;13、惰性气体进管;14、容量恢复转液泵;15、容量恢复装置电解液进液阀门;16、容量恢复装置电解液进液管道;17、正极电解液出口阀门;18、正极电解液出口管道;19、正极电解液进口阀门;20、正极电解液进口管道;21、容量恢复装置电解液出液阀门;22、容量恢复装置电解液出液管道;23、正极电解液储罐;24、排气阀门。

具体实施方式

[0041] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例公开了一种钒液流电池电解液的容量恢复装置,如图1所示,主要包括气液混合器1,反应床4和气液分离室7三个部分。所述气液混合器1采用射流混合方式,使用容量恢复转液泵14将钒电解液从正极电解液储罐23泵入到气液混合器喷射腔2内形成高速喷射流体,高速流体产生压降将还原性气体吸入射流器,在混合室3实现气液混合,随后进入反应床4;所述反应床是一种固定床反应器,反应床的流体流入端内部装填高效的加氢还原催化剂5,加氢还原催化剂为颗粒状的活性炭载铂(Pd含量5%)催化剂,反应器尾端配制0.1 μ m规格聚四氟乙烯滤芯6;所述气液分离室7为一种液体与气体的分离装置,液体在分离室下层流出装置,经容量恢复装置电解液出液管道22回到正极电解液储罐23,气体从气液分离器的上端的气体回路8流出,通过气液混合器的负压作用下返回至气液混合器端实现重复使用,所述气体回路8内设置有单向阀9。

[0044] 待恢复硫酸体系钒电解液的钒价态为4.5价,采用上述钒液流电池电解液的容量恢复装置对其进行容量恢复操作,包括以下步骤:

[0045] 步骤1、关闭液流电池电堆与正极电解液储罐连接的正极电解液进口阀门19(位于正极电解液进口管道20上)和正极电解液出口阀门17(位于正极电解液出口管道18上),打开惰性气体进气阀门12(位于惰性气体进管13上)和排气阀门24,向容量恢复装置和电解液储罐整个连接系统中通入惰性气体,所述惰性气体为氮气,排除体系内的空气后关闭排气阀门24;

[0046] 步骤2、启动容量恢复转液泵14,将正极电解液储罐23中的电解液通过容量恢复转液泵14导入容量恢复装置的气液混合器1中,当电解液流速稳定后,关闭惰性气体进气阀门12;

[0047] 步骤3、开启还原性气体进气阀门10(位于还原气体进管11上),向容量恢复装置内通入还原性气体,所述还原性气体为氢气,气液比为0.63,保证反应床内气体压力为0.5Mpa,反应床温度为50℃,在催化剂的作用下,氢气对电解液进行容量恢复反应;

[0048] 步骤4、待正极电解液储罐内电解液被还原至完全4价时,反应完成,关闭容量恢复转液14,随后依次关闭还原性气体阀门10、容量恢复装置电解液进液阀门15(位于容量恢复装置电解液进液管道16上)、容量恢复装置电解液出液阀门21,最后开启正极电解液出口阀门17和正极电解液进口阀门19完成电解液价态调整及容量恢复过程。

[0049] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

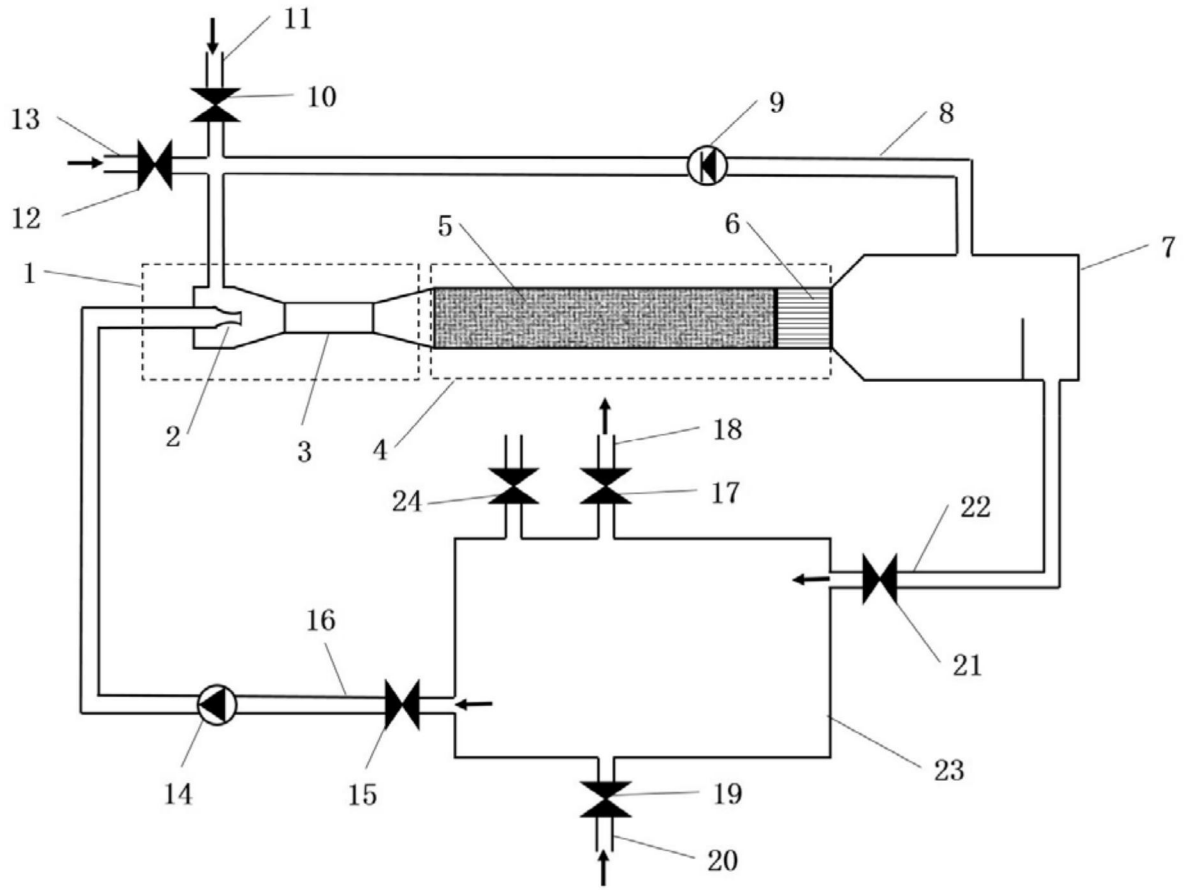


图1