



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117747878 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 22

(21) 申请号 202311743091.3

(22) 申请日 2023.12.18

(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 宋明明 乌志颖 朱启源 曾繁武
高新亮

(51) Int. Cl.

H01M 8/04223 (2016.01)

H01M 8/04276 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

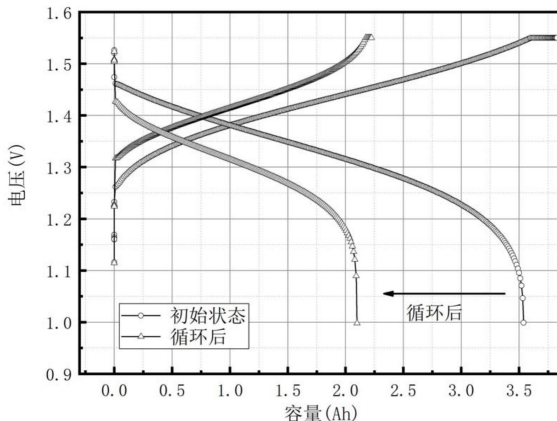
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种液流电池容量恢复的方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种液流电池容量恢复的方法及应用,液流电池容量恢复的方法包括:测定正负极电解液中功能离子的浓度和体积,将正负极电解液进行混合调配,使正负极电解液中可参与电池过程的物质的量相同;测定恢复剂的还原当量;计算负极电解液和正极电解液恢复到充电初试状态的电子数;计算恢复剂的加入质量,将电池正极充电至50% SOC以上,将恢复剂加入到正极电解液中;通过萃取将正极电解液中残留的总有机物萃取剂去除至0.1g/L以下;使用除油装置将正极电解液中的油除至10mg/L以下,将正极电解液返回电池正极桶中,可以将液流电池容量恢复到初试状态。本方法简单、易行,能将电解液真正恢复到初始状态,防止电解液中残留有机物。



1. 一种液流电池容量恢复的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1),测定正极电解液和负极电解液中功能离子的浓度和溶液体积,将正极电解液和负极电解液进行混合调配,使正极电解液和负极电解液中可参与电池过程的物质的量相同;

步骤(2)使用标准高锰酸钾溶液测定所使用的恢复剂中的还原当量,即在恢复过程中可利用单位质量电子数 E_m ;

步骤(3)测定负极电解液的体积和各离子的浓度,计算得到将其恢复到充电初试状态的电子数 E_n ,测试正极电解液的体积和各离子的浓度,计算得到将其恢复到充电初试状态的电子数 E_p ;

步骤(4)根据 E_m 、 E_n 和 E_p ,计算得到恢复剂的加入质量 m ,将电池正极充电至50% SOC以上,将恢复剂加入到待恢复的正极电解液中反应;所述恢复剂加入质量的计算公式如下:

$$m = (E_n + E_p) / E_m$$

步骤(5)将反应后的正极电解液转入萃取装置中,与萃取剂充分混合、分离,将正极电解液中残留的总有机物萃取剂去除至0.1g/L以下;

步骤(6)使用除油装置将正极电解液中的油除至10mg/L以下,并将正极电解液返回电池正极桶中。

2. 根据权利要求1所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,步骤(1)所述正极电解液中含有钒离子、铁离子、锰离子、溴离子、蒽醌和普鲁士蓝离子中的一种或几种,所述负极电解液中含有钒离子、铬离子和钛离子中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,所述恢复剂为小分子有机物,所述恢复剂为乙醇、草酸、柠檬酸、甘油、甲醛、乙醛、葡萄糖和果糖中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,步骤(4)反应温度为30℃~55℃,反应时间为1~10h。

5. 根据权利要求1所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,步骤(5)所述萃取装置为混合澄清槽、离心萃取机或萃取塔。

6. 根据权利要求1或5所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,步骤(5)所述萃取剂包括溶剂和溶质;

所述溶剂为煤油、仲辛醇和氯仿中的一种或多种;

所述溶质为磷酸三丁酯,甲基磷酸二异戊酯,甲基磷酸二仲辛酯,异丙基磷酸二异辛酯,丁基磷酸二丁酯,二丁基磷酸丁酯,氧化三辛基磷,甲基异丁基酮,N,N-二仲辛基乙酰胺,19-支链伯醇,磷酸二异辛酯,磷酸二仲辛酯,乙酸乙酯和甲酸乙酯中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,步骤(6)所述除油装置为膜过滤除油装置、树脂、硅胶和活性炭中的一种或几种的组合。

8. 根据权利要求1所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,用碱溶液对步骤(5)萃取后的萃取剂进行反萃,将有机物从萃取剂中洗脱,萃取剂经过水洗后,返回步骤(5)。

9. 根据权利要求8所述流电池容量恢复的方法,其特征在于,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种或多种。

10. 一种权利要求1-9任意一项所述恢复液流电池性能的方法在液流电池领域中的应用。

一种液流电池容量恢复的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术,尤其涉及一种液流电池容量恢复的方法及应用。

背景技术

[0002] 不同种类的电池,随着持续充放电循环运行,都会不可避免的出现容量的衰减。对于液流电池来说,电池衰减的原因多种多样,包括离子迁移、析氢反应、负极氧化或沉淀等,导致正负极平均价态的升高,电池容量的衰减。可以通过将正负极溶液互混的方法,恢复膜间离子迁移引起的电池容量衰减,但其他因素造成的容量衰减则不能由互混恢复。

[0003] 以全钒液流电池为例,电解液中的活性物质为钒离子,其溶解在含酸的水溶液中,参与氧化还原反应。全钒液流池正极侧的电解液含有四价V(IV)和/或五价V(V)离子,负极侧的电解液含有二价V(II)和/或三价V(III)离子。在充电过程中,电能转化成化学能,对应离子的价态变化,在放电过程,离子价态发生与充电过程相反的电化学反应,将化学能以电能的方式释放。通常在未充电时正极电解液为四价V(IV),负极为三价V(III),充电后正极电解液为五价(V),负极为二价(II),电解液的综合平均价态始终为3.5。然而,在全钒液流电池长期充放电的过程中,由于负极析氢反应的发生或者少量氧气对负极溶液的氧化影响,虽然单次量很少,但经过长期累积,电解液中钒的综合平均价态呈现上升的趋势。电池中钒的平均价态高于3.5时,电解液中钒的利用率降低,电池的放电容量会受到影响,表现为持续的降低。

[0004] 电池容量衰减的问题可通过对电解液的正极进行还原恢复而解决。

[0005] 恢复时,将电池充电到一定SOC,向正极电解液中加入恢复剂,利用正极溶液较高的电势,较强的氧化性,与有机分子可以迅速的完成氧化还原反应。从而实现降低正负极溶液离子平均价态、恢复电池容量的目的。

[0006] 目前,国内外已报到了众多的电池容量恢复方法,其中化学法简单易行,不需要复杂的设备,利用液流电池原有设施即可实现,因此在液流电池恢复过程中被广泛采用。在正极电解液中添加还原剂将正极的活性离子从高价态还原到低价态,可以采用的还原剂包括二氧化硫,胍类化合物,小分子有机物,其中前两者的危险性较大,而且二氧化硫反应产物为硫酸,导致电池酸度升高,因此使用受限。小分子有机物价格低廉,单位质量的可利用电子数较大,用量小且安全可靠,是比较理想的恢复剂。但小分子有机物也存在一些问题,在电解液中的氧化还原反应通常都不完全,不会完全分解成二氧化碳和水,产生少量的有机酸残留在电解液中,随着恢复次数增加,有机酸的浓度会持续增加,在溶液中阻碍离子迁移,降低溶液电导率,进而导致电池的性能下降,表现在能量效率和倍率性能降低。

[0007] 有机酸分子会透过膜由正极电解液迁移进入负极电解液中。有机酸会腐蚀电堆中的材料,例如橡胶类密封材料,将其解离成大分子链状有机物,这些大分子链物质堆积在碳毡电极上,阻碍液体流动,增加电化学反应的极化现象,同时会增加膜两侧压差,极端情况下会导致膜的破损,进而导致电池的内漏短路。

[0008] 因此以小分子有机物为恢复剂用于电解液的还原恢复,必须解决有机酸残留的问

题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于,针对目前以有机物为还原剂,对液流电池电解液恢复过程中,存在还原剂残留导致电池性能下降的问题,提出一种液流电池容量恢复的方法,该方法简单、易行,能将电解液真正恢复到初始状态,防止电解液中残留有机物。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种液流电池容量恢复的方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤(1),测定正极电解液和负极电解液中功能离子的浓度和溶液体积,将正极电解液和负极电解液进行混合调配,使正极电解液和负极电解液中可参与电池过程的物质的量相同;恢复因离子迁移导致的容量损失;

[0012] 步骤(2)使用标准高锰酸钾溶液测定所使用的恢复剂中的还原当量,即在恢复过程中可利用单位质量电子数 E_m ;

[0013] 步骤(3)测定负极电解液的体积和各离子的浓度,计算得到将其恢复到充电初试状态的电子数 E_n ,测试正极电解液的体积和各离子的浓度,计算得到将其恢复到充电初试状态的电子数 E_p ;

[0014] 步骤(4)根据 E_m, E_n, E_p ,计算得到恢复剂的加入质量 m ,将电池正极充电至50%SOC以上,将恢复剂加入到待恢复的正极电解液中反应,恢复价态失衡导致的衰减;所述恢复剂加入质量的计算公式如下:

$$[0015] \quad m = (E_n + E_p) / E_m$$

[0016] 步骤(5)将反应后的正极电解液转入萃取装置中,与萃取剂充分混合、分离,将正极电解液中残留的总有机物萃取剂去除至0.1g/L以下;

[0017] 步骤(6)使用除油装置将正极电解液中的油除至10mg/L以下,并将正极电解液返回电池正极桶中。

[0018] 进一步地,步骤(1)所述正极电解液中含有钒离子、铁离子、锰离子、溴离子、蒽醌和普鲁士蓝离子中的一种或几种,所述负极电解液中含有钒离子、铬离子和钛离子中的一种或几种。

[0019] 进一步地,步骤(4)恢复剂可以直接加入到正极桶中,与所述待恢复的正极电解液混合,或将待恢复的正极电解液自正极桶导出至外部容器,再加入恢复剂。

[0020] 进一步地,所述恢复剂为小分子有机物,所述恢复剂为乙醇、草酸、柠檬酸、甘油、甲醛、乙醛、葡萄糖和果糖中的一种或多种。

[0021] 本发明在正极溶液中加入恢复剂,还原高价离子使可用电量复原,把电池的容量恢复到初始状态

[0022] 进一步地,步骤(4)将电池正极充电至50%~90%SOC。SOC(State of Charge)电池荷电状态,是用来反映电池的剩余容量的,指的是电池当前所剩电荷量和额定电荷量的比值。

[0023] 进一步地,步骤(4)反应温度为30℃~55℃,反应时间为1~10h。

[0024] 进一步地,步骤(5)所述萃取装置为混合澄清槽、离心萃取机或萃取塔。

[0025] 进一步地,步骤(5)所述萃取剂包括溶剂和溶质。

[0026] 进一步地,所述溶剂为煤油、仲辛醇和氯仿中的一种或多种。

[0027] 进一步地,所述溶质为磷酸三丁酯(TBP),甲基膦酸二异戊酯(DAMF),甲基膦酸二仲辛酯(P350),异丙基膦酸二异辛酯(P277),丁基膦酸二丁酯(DBBP),二丁基膦酸丁酯(BDBP),氧化三辛基膦(TOP0),甲基异丁基酮(MIBK,Hexonc),N,N-二仲辛基乙酰胺(N503),19-支链伯醇(A1416),磷酸二异辛酯(P204),磷酸二仲辛酯(P215),乙酸乙酯和甲酸乙酯中的一种或多种。

[0028] 进一步地,步骤(5)所述萃取剂与正极电解液的用量比为0.1~10,优选0.2~5。

[0029] 电解液中残留的有机物会导致电堆框架腐蚀,阻碍离子迁移,降低溶液电导率,进而导致电池的性能下降,表现在能量效率显著降低。为了维持电池的性能保持不变,本发明采用萃取剂萃取电解液中残留的有机物,使其降低到可接受的范围($\leq 0.1\text{g/L}$)。

[0030] 进一步地,步骤(6)所述除油装置为膜过滤除油装置、树脂、硅胶和活性炭中的一种或几种的组合。

[0031] 进一步地,用碱溶液对步骤(5)萃取后的萃取剂进行反萃,将有机物从萃取剂中洗脱,萃取剂经过水洗后,返回步骤(5)。

[0032] 进一步地,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种或多种。

[0033] 本发明的另一个目的还公开了一种恢复液流电池性能的方法在液流电池领域中的应用。

[0034] 进一步地,所述液流电池包括但不限于全钒液流电池,也可用于正极溶液中包含钒离子、溴离子、铁离子、铬离子和氯离子中的一种或多种的液流电池,适合于上述元素作为活性物质的水系液流电池。

[0035] 本发明液流电池容量恢复的方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0036] 1) 本发明通过加入恢复剂还原,使功能离子价态复原,将电解液容量恢复到初始状态;

[0037] 2) 本发明通过萃取能将电解液中未反应完全的恢复剂(残留有机物)去除,防止其腐蚀电堆材料,维持电池的性能保持不变;

[0038] 3) 本发明电解液除油,能防止萃取剂残留,解决了油对电极的污染问题;

[0039] 4) 本发明恢复液流电池性能的方法简单易行,成本较低。

[0040] 本发明液流电池容量恢复的方法广泛适用于各种液流电池,尤其适用于正极含钒的液流电池。

附图说明

[0041] 图1为实施例1第二次充放电与长时间运行后的充放电曲线对比图;

[0042] 图2为实施例1第二次充放电以及恢复后的电池充放电曲线的对比图。

具体实施方式

[0043] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0044] 实施例1

[0045] 全钒液流电池经过长期运行,电解液发生析氢反应,导致正负极电解液的配方发

生改变,取样测试测试电解液成分,获得如下结果:正极体积 1m^3 , VO_2^+ 0.8M , VO^{2+} 1M , SO_4^{2-} 4.8M ;负极 0.8m^3 , V^{3+} 1.6M , SO_4^{2-} 4.8M 。

[0046] 本实施例公开了一种全钒液流电池电解液的恢复方法,包括以下步骤:

[0047] 步骤(1)将正负极电解液互混,并重新分配溶液正负极各 0.9m^3 ;

[0048] 混合后正负极电解液浓度为: VO^{2+} 1.44M , V^{3+} 0.27M , SO_4^{2-} 4.8M ;

[0049] 步骤(2)使用葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为恢复剂,使用标准高锰酸钾溶液测定其可使用的单位质量电子数 $E_m=111\text{mol/Kg}$;

[0050] 步骤(3)正极钒价态恢复到纯四价需要的电子数为 $E_p=-0.27\text{M}\times 900\text{L}=-243\text{mol}$,负极恢复到纯三价需要的电子数为 $E_n=1.44\text{M}\times 900\text{L}=1296\text{mol}$, $m=(1296-243)/111=9.48\text{Kg}$;

[0051] 步骤(4)将电池充电至正极达到90%SOC,即,正极钒浓度为 VO_2^+ 1.54M , VO^{2+} 0.17M ,缓慢向正极电解液中加入 9.48Kg 葡萄糖,控制温度至 $50\sim 55^\circ\text{C}$,用泵循环至溶液温度不再变化,并继续循环 2h ;

[0052] 步骤(5)在离心萃取机中,将体积比磷酸三丁酯(TBP)/煤油=1/10的溶液与步骤(4)的正极溶液,按照流量比1:1混合,混合接触时间控制为 5min ,分离获得含油低有机物含量的正极电解液和负载有机酸的TBP/煤油溶液;

[0053] 步骤(6)使用树脂吸附搭配活性炭塔吸附除油,获得油含量 $\leq 1\text{mg/L}$,有机物含量为 0.02g/L 的正极电解液;

[0054] 步骤(7)将正极电解液返回正极液桶,使用离心萃取机,用5%液碱洗涤萃取剂,并以纯水洗涤萃取剂,萃取剂返回步骤(5)。

[0055] 经过恢复,正极电解液的钒浓度变为 VO_2^+ 0.4M , VO^{2+} 1.3M ,负极电解液的钒浓度为 V^{3+} 1.34M , V^{2+} 0.37M ,体积均为 0.9m^3 ,钒的平均价态为 3.497 ,与电池初始运行状态相同。

[0056] 图1,是电池第二次循环充放电曲线与长时间循环失衡后的充放电曲线对比,图2,是电池第二次循环充放电曲线与恢复后的充放电曲线对比。

[0057] 由图1可知,容量在循环前后发生了巨大变化,衰减了30%。由图2可以看到,恢复后电池的容量与第二次循环的容量相比,基本相同。由此可见,电池的性能得到了恢复。

[0058] 实施例2

[0059] 钒铬液流电池,正极中的活性离子为钒,负极中的活性离子为钒和铬。经过长期运行,电解液发生析氢反应,导致正负极电解液的配方发生改变,取样测试测试电解液成分,获得如下结果:正极体积 1.2m^3 , VO_2^+ 0.6M , VO^{2+} 2M , Cr^{3+} 1M ;负极 1m^3 , V^{3+} 1.2M , Cr^{3+} 1M 。

[0060] 本实施例公开了一种钒铬电解液的恢复方法,包括以下步骤:

[0061] 步骤(1)将 0.148m^3 正极电解液转入负极电解液中,并混合均匀,混合后正负极电解液浓度为:

[0062] 正极电解液为 1.052m^3 , VO_2^+ 0.6M , VO^{2+} 2M , Cr^{3+} 1M ;

[0063] 负极电解液为 1.148m^3 , V^{3+} 0.97M , VO^{2+} 0.41M , Cr^{3+} 1M 。

[0064] 步骤(2)使用丙三醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 为恢复剂,使用标准高锰酸钾溶液测定其可使用的单位质量电子数 $E_m=140\text{mol/Kg}$;

[0065] 步骤(3)将正极电解液中的钒价态恢复到纯四价,需要的电子数为 $E_p=0.6\text{M}\times 1052\text{L}=631.2\text{mol}$,负极钒价态恢复到纯三价需要的电子数为 $E_n=0.41\text{M}\times 1148\text{L}=\text{---}$

470.7mol , $m = (631.2 + 470.7) / 140 = 7.87\text{Kg}$;

[0066] 步骤(4)将电池充电至正极55%SOC,即,正极钒浓度为 $\text{VO}_2^+1.43\text{M}$, $\text{VO}^{2+}1.17\text{M}$,缓慢加入丙三醇,并维持正极电解液温度至 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$,用泵循环至溶液温度稳定后,继续循环4h;

[0067] 步骤(5)在离心萃取机中,将体积比乙酸乙酯/煤油=1/4的萃取液与步骤(4)的正极溶液,按照流量比1:2混合,混合接触时间控制为5min,分离获得含油、低有机物含量的正极电解液和负载有机酸的乙酸乙酯/煤油溶液;

[0068] 步骤(6)使用树脂吸附搭配活性炭塔吸附除油,获得油含量 $\leq 3\text{mg/L}$,有机物含量为 0.04g/L 的正极电解液;

[0069] 步骤(7)将正极电解液返回正极液桶,使用离心萃取机,用5%液碱洗涤萃取剂,并以纯水洗涤萃取剂,萃取剂返回步骤(5)。

[0070] 对经过恢复的电解液,进行充放电测试,与首次放电相比,容量恢复到99%。

[0071] 实施例3

[0072] 含溴钒液流电池经过长期运行,电解液发生析氢反应、膜间离子迁移,导致正负极电解液的配方发生改变,取样测试测试电解液成分,获得如下结果:正极体积 1m^3 , $\text{Br}^-0.4\text{M}$, $\text{VO}_2^+0.6\text{M}$, $\text{VO}^{2+}0.6\text{M}$, $\text{Cr}^{3+}0.6\text{M}$;负极 1m^3 , $\text{Br}^-0.8\text{M}$, $\text{V}^{3+}1.2\text{M}$, $\text{Cr}^{3+}0.6\text{M}$ 。

[0073] 本实施例公开了一种含溴钒电解液的恢复方法,包括以下步骤:

[0074] 步骤(1)在这个电池中,正极溴、钒作为活性离子参与电池的正极过程,钒、铬作为活性离子,参与电池的负极过程,为了恢复平衡,首先需要调整浓度和体积,使正极的溴+钒的总物质量与负极的钒+铬的物质量相等。将正极电解液与负极电解液充分混合,然后平均分配;

[0075] 混合后正负极电解液浓度为: 1m^3 , $\text{Br}^-0.6\text{M}$, $\text{V}^{3+}0.3\text{M}$, $\text{VO}^{2+}0.9\text{M}$, $\text{Cr}^{3+}0.6\text{M}$;

[0076] 步骤(2)使用果糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)为恢复剂,使用标准高锰酸钾溶液测定其可使用的单位质量电子数 $E_m = 110\text{mol/Kg}$;

[0077] 步骤(3)需要将正极电解液中的钒恢复到纯四价,需要的电子数为 $E_p = -0.3\text{M} \times 1000\text{L} = -300\text{mol}$,负极钒恢复到纯三价需要的电子数为 $0.9\text{M} \times 1000\text{L} = 900\text{mol}$, $m = (900 - 300) / 110 = 5.45\text{Kg}$;

[0078] 步骤(4)将电池充电至正极65%SOC,即,正极钒浓度为 $\text{VO}_2^+1.17\text{M}$, $\text{VO}^{2+}0.03\text{M}$,缓慢加入 5.45Kg 果糖,并维持正极电解液温度至 $35^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$,用泵循环至溶液温度稳定后,继续循环8h;

[0079] 步骤(5)在离心萃取机中,将体积比二丁基磷酸丁酯/仲辛醇=1/1的溶液与步骤(4)的正极溶液,按照流量比1:8混合,混合接触时间控制为5min,分离获得含油低有机物含量的正极电解液和负载有机酸的二丁基磷酸丁酯/仲辛醇溶液;

[0080] 步骤(6)使用PTFE微孔纤维膜过滤除油搭配活性炭塔吸附除油,获得油含量 $\leq 3\text{mg/L}$,有机物含量为 0.04g/L 的正极电解液;

[0081] 步骤(7)将正极电解液返回正极液桶,使用离心萃取机,用5%氨水洗涤萃取剂,并以纯水洗涤萃取剂,萃取剂返回步骤(5)。

[0082] 对经过恢复的正极电解液进行充放电测试,容量恢复到初试放电容量的99.5%。

[0083] 实施例4

[0084] 铁钒液流电池经过长期运行,电解液发生析氢反应,导致正负极电解液的配方发生改变,取样测试测试电解液成分,获得如下结果:正极电解液: 1m^3 , $\text{Fe}^{3+}0.8\text{M}$, VO_2^+1M , $\text{VO}^{2+}0.8\text{M}$, 负极电解液: 1.35m^3 , $\text{Fe}^{2+}0.8\text{M}$, $\text{V}^{3+}1.6\text{M}$;

[0085] 本实施例公开了一种铁钒电解液的恢复方法,包括以下步骤:

[0086] 步骤(1) 负极电解液中的活性物质为钒,铁不参与反应,正极电解液中的铁与钒均参与电池反应,将 0.1m^3 正极溶液转入负极电解中,混合均匀,获得两侧活性物质质量相同的正极与负极电解液:

[0087] 正极电解液 0.9m^3 $\text{Fe}^{3+}0.8\text{M}$, VO_2^+1M , $\text{VO}^{2+}0.8\text{M}$

[0088] 负极电解液 1.45m^3 $\text{Fe}^{2+}0.8\text{M}$, $\text{V}^{3+}1.334\text{M}$, $\text{VO}^{2+}0.28\text{M}$

[0089] 步骤(2) 使用柠檬酸为恢复剂,使用标准高锰酸钾溶液测定其可使用的单位质量电子数 $E_m=83\text{mol/Kg}$;

[0090] 步骤(3) 将正极电解液中的钒恢复到纯四价,铁恢复到二价,需要的电子数为 $E_p=(0.8\text{M}+1\text{M})\times 900\text{L}=1620\text{mol}$, 负极钒恢复到纯三价需要的电子数为 $0.28\text{M}\times 1450\text{L}=406\text{mol}$, $m=(1620+406)/83=24.4\text{Kg}$ 柠檬酸;

[0091] 步骤(4) 将电池充电至正极75% SOC,即,正极钒浓度为 $\text{VO}_2^+1.15\text{M}$, $\text{VO}^{2+}0.65\text{M}$,缓慢加入 24.4Kg 柠檬酸,并维持正极电解液温度 40°C 以上,用泵循环至溶液温度稳定后,继续循环12h;

[0092] 步骤(5) 在混合澄清槽中,将体积比甲酸乙酯/煤油=1/4的溶液与步骤(4)的正极溶液,按照流量比1:3混合,混合接触时间控制为5min,分离获得含油低有机物含量的正极电解液和负载有机酸的甲酸乙酯/煤油溶液;

[0093] 步骤(6) 使用树脂吸附除油搭配活性炭塔吸附除油,获得油含量 $\leq 5\text{mg/L}$,有机物含量为 0.08g/L 的正极电解液;

[0094] 步骤(7) 将正极电解液返回正极液桶,使用离心萃取机,用5%液碱洗涤萃取剂,并以纯水洗涤萃取剂,萃取剂返回步骤(5)。

[0095] 对经过恢复的正极电解液进行充放电测试,电池容量恢复到初试放电容量的100%。

[0096] 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。

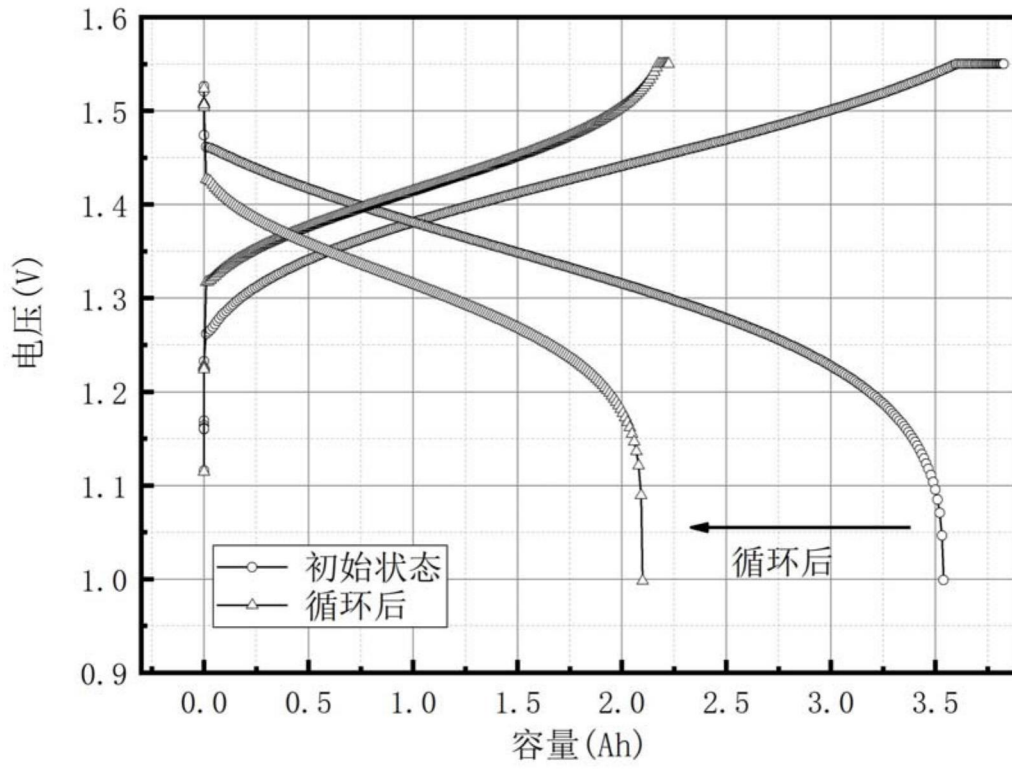


图1

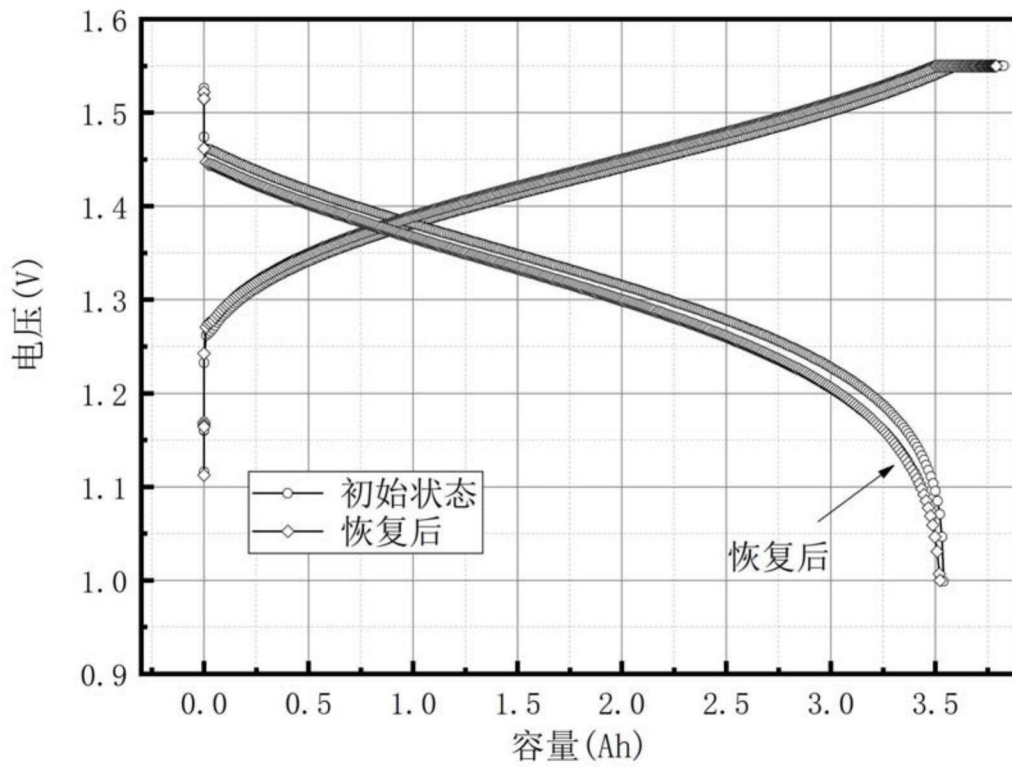


图2