

未来科学城储能技术专刊

铁-铬液流电池 250 kW/1.5 MW·h 示范电站建设案例分析

杨 林, 王 含, 李晓蒙, 赵 钊, 左元杰, 刘雨佳, 刘 赟
(国家电投集团科学技术研究院有限公司, 北京 102209)

摘要: 本文简述了储能发展的行业背景, 随着中国能源结构的转型和调整, 储能能在能源发展中占据着越来越重要的地位。重点介绍了国家电投集团科学技术研究院有限公司正在发展的铁-铬液流电池技术。指出, 由于铁-铬液流电池具有效率高、循环寿命长、使用温度范围大、功率模块化、容量可定制化、安全性高、环境友好、成本低等优点, 是目前极具发展前景的大规模储能技术。作为工程案例, 介绍了国家电投集团科学技术研究院有限公司正在建设的 250 kW/1.5 MW·h 铁-铬液流电池储能示范电站的技术参数以及进展情况。最后总结指出, 铁-铬液流电池技术的大规模商业应用和推广, 将为储能领域带来一种新的技术创新和突破, 有力促进储能技术的应用和发展。

关键词: 储能; 液流电池; 铁-铬液流电池; 储能系统; 示范电站

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0046

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 03-751-06

Introduction and engineering case analysis of 250 kW/1.5 MW·h iron-chromium redox flow batteries energy storage demonstration power station

YANG Lin, WANG Han, LI Xiaomeng, ZHAO Zhao, ZUO Yuanjie, LIU Yujia, LIU Yun
(State Power Investment Corporation Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: This paper provides a brief background of industrial energy-storage development. The transformation and adjustment of China's energy structure has opened new opportunities for energy storage technology. For instance, it promises to improve the quality of renewable power generation, reduce the power limitation rate of wind farms and photovoltaic power stations, and enhance multiple aspects of power systems. Energy storage plays an important role in today's emerging third industrial revolution, which will continue into the future energy internet. A central enterprise dedicated to renewable energy development, called the State Power Investment Corporation Research Institute (SPICRI), has developed iron-chromium redox flow batteries for electrical energy storage. These batteries have several advantages such as high roundtrip efficiency, long service life, wide temperature-range operability, modular power design, customized capacity design, high safety, environmental friendliness, and low cost. Therefore, they are suitable for various renewable energy sources such as wind, solar, smart grids, and microgrids. Moreover, the manufacturing technology is expected to upscale to large-scale energy storage. As an engineering case study, this paper introduces the 250 kW/1.5 MW·h iron-chromium redox flow batteries developed for an energy-storage demonstration power station, which is under construction by SPICRI. The SPICRI station is China's first power station with a

收稿日期: 2020-01-31; 修改稿日期: 2020-02-28。

基金项目: 国家电投集团科学技术研究院有限公司课题“250kW 铁-铬液流电池储能系统集成及示范 (C-ZY05-201804) 项目”。

第一作者及联系人: 杨林 (1981—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为储能技术, E-mail: yanglin@spic.com.cn。

hundred-kilowatt-level storage capacity. The rated output power and capacity of the energy storage demonstration power station are 250 kW and 1.5 MW·h, respectively. When operated commercially on large scales, the iron-chromium redox flow battery technology promises new innovations in energy storage technology.

Key words: energy storage; edox flow batteries; iron-chromium redox flow batteries; energy storage system; demonstration power station

随着中国能源结构转型,习总书记提出了“四个革命、一个合作”的能源安全战略重要论述,并在十九大报告中提出努力构建清洁低碳、安全高效的现代能源体系的目标。随着中国清洁能源利用比例的不断提高,风电、光伏固有的间歇性和波动性特点在规模并网时对电力系统的稳定运行提出了严峻考验。储能不仅能够解决新能源的间歇性和波动性问题,还能够提高电网稳定性和供电质量,提供各种能源的时空转移,是能源发展版图中的一块重要拼图^[1-5]。

结合中国能源结构调整的趋势,自2014年起连续出台包括《关于促进储能技术与产业发展指导意见》(以下简称“储能指导意见”)在内的多项文件,积极促进储能技术与产业发展,力争在十年内实现储能由研发示范向规模化发展的转变。

根据中关村储能产业技术联盟(CNESA)数据统计,截至2018年底,全国储能总装机0.31亿千瓦中,0.3亿千瓦为抽水蓄能。但是抽水蓄能受自然环境限制较多,必须寻找其他大规模储能技术。电化学储能技术是目前除抽水蓄能外最成熟的储能技术,截至2019年9月底,中国已投运电化学储能项目的累计装机规模为1267.8 MW,占中国储能市场的4.0%。在电化学储能中,锂离子电池依然占据较大的比例,但是由于其应用过程中始终伴随着安全性的问题,在储能领域的规模化应用中带来了巨大的不确定性。液流电池被认为是目前最具有发展前景的大规模储能方式^[6-7]。

1 铁-铬液流电池技术介绍

1.1 液流电池特点

液流电池是一种正、负极活性物质均为液体的电化学电池,其液态活性物质既为电极活性材料,又为电解质溶液,被分别储存在独立的储液罐中,通过外接管路与流体泵使电解质溶液流入电池堆内进行反应。在机械动力作用下,液态活性物质在不

同的储液罐与电池堆的闭合回路中循环流动,采用离子交换膜作为电池组的隔膜,电解质溶液平行流过电极表面并发生电化学反应。系统通过双极板收集和传导电流,从而使得储存在溶液中的化学能转换成电能。这个可逆的反应过程使液流电池顺利完成充电、放电和再充电。

液流电池和通常以固体作电极的普通蓄电池不同,液流电池的活性物质以液体形态储存在两个分离的储液罐中,由泵驱动电解质溶液在独立存在的电池堆中反应,电池堆与储液罐分离,在常温常压运行,因此安全性高,没有潜在爆炸风险。此外,液流电池的特点还包括:容易实现规模化(MW级),可以灵活配置功率和容量、组装方便、选址自由、循环寿命长、响应速度快、自放电率低、深度放电性能良好、环境友好、无污染排放、运行与维护费用低等^[8-9]。

1.2 铁-铬液流电池发展历史

铁-铬液流电池技术起源于20世纪七八十年代美国国家航空航天局(NASA)的路易斯研究中心(Lewis Research Center),该中心的科学家Thaller发明了氧化还原液流电池的概念^[10],他们在筛选了多种氧化还原体系电对基础上,最终选择了铁-铬液流电池(Fe/Cr RFB)体系作为主要的研发对象,因为其成本低廉、综合电化学特性较好^[11]。实验测试结果表明,在碳电极上正极 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子的氧化还原反应可逆性好,负极 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 氧化还原反应可逆性较差,但是经过在负极上沉积催化剂改善其可逆性,电极性能得到显著改善^[12]。NASA首先研制出了1 kW的铁-铬液流电池储能系统^[13]。后期为了改善系统的性能,在单电池基础上开展了进一步的研发,电解液采用了铁、铬离子的混合溶液,并且升高了操作温度,从而保持了系统容量的相对稳定。同时,也提高了电极的性能。在此基础上,NASA认为铁-铬液流电池储能技术达到了商业化应用的技术程度,开始转入商业公司Standard Oil

of Ohio 准备产品的开发,但是由于石油危机的减缓或可能其他原因,该公司没有选择将这一技术进行商业应用的发展。NASA 的科学家之一 Reid 对 NASA 的技术发展做了详细描述^[14]。

日本新能源产业技术开发机构(NEDO)于1974年制订了战略性能规划“月光计划”,把从基础研究到开发阶段的节能技术列为国家的重点科研项目,以保证节能技术的开发和加强国际节能技术合作。在与NASA的研发合同下,NEDO对铁-铬液流电池储能技术开展了进一步研究,于1983年推出了改进型的1 kW的铁-铬液流电池系统。通过改进电极材料,增大电极面积,将电池的能量效率提高到了82.9%^[15]。随后,电池制造工艺转移到三井造船公司进行规模放大,并于20世纪80年代后期推出了10 kW的铁-铬液流电池系统^[16]。可以说,铁-铬液流电池储能系统的技术基础已经形成。

随着新能源的发展,对储能技术的需求越来越迫切,美国EnerVault公司继承了NASA的技术体系,进行了规模放大,该公司注重于铁-铬液流电池储能技术在大型电网方面的应用,在2014年建成了全球第一座250 kW/1000 kW·h铁-铬液流电池储能电站^[17]。

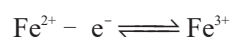
国内在20世纪90年代初期有几家单位对铁-铬液流电池进行了跟踪研究。其中,中科院长春应用化学研究所的江志韞团队对NASA在七八十年代的工作做了细致的综述^[18],中科院大连化学物理研究所的衣宝廉团队于1992年曾经推出过270 W的小型铁-铬液流电池电堆^[19]。但是由于铁-铬液流电池技术中关键问题阴极析氢与电解液互混未得到解决,研究一度止步^[20-22]。

目前,国家电投集团科学技术研究院有限公司采用的铁-铬液流电池技术采用混合的铁、铬离子溶液,已经成功解决了电解液互混问题;通过催化剂解决了阴极析氢问题;并且在储能系统中设计安装了再平衡系统,有效解决了电解液的衰减问题,极大地提高了铁-铬液流电池的使用寿命。进一步提升了铁-铬液流电池技术水平。

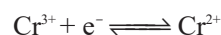
1.3 铁-铬液流电池原理与优势

铁-铬液流电池储能单元的电解质溶液为盐酸盐的水溶液,其正负极的电化学氧化还原反应分别为:

正极的正向充电与反向放电反应



负极的正向充电与反向放电反应



总的电化学反应为



铁-铬液流电池的原理示意图见图1。

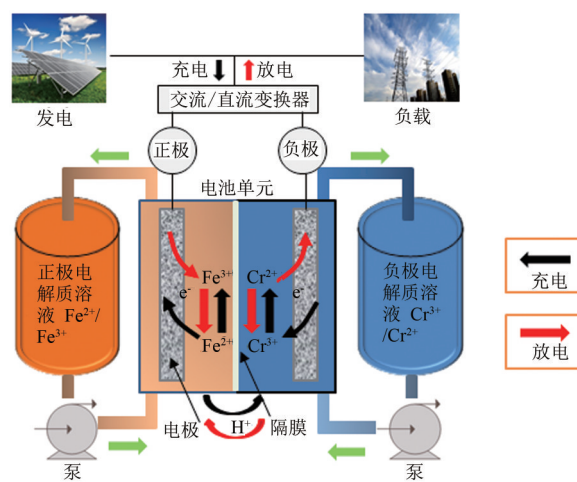


图1 铁-铬液流电池基本原理图

Fig.1 Schematic of iron-chromium redox flow batteries

铁-铬液流电池与其他电化学电池相比,具有明显的技术优势,具体优点如下。

(1) 循环次数多,寿命长。铁-铬液流电池的循环寿命最低可达到10000次,与全钒液流电池持平,寿命远远高于钠硫电池、锂离子电池和铅酸电池。

(2) 无爆炸可能,安全性高。铁-铬液流电池的电解质溶液采用水性溶液,没有爆炸风险。且电解质溶液储存在两个分离的储液罐中,电池堆与储液罐分离,在常温常压下运行,安全性高。

(3) 电解质溶液毒性和腐蚀性相对较低,稳定性好。铁-铬液流电池的电解质溶液是含铁盐和铬盐的稀盐酸溶液,毒性和腐蚀性相对较低。

(4) 环境适应性强,运行温度范围广。相比其他液流电池,铁-铬液流电池的运行温度更加宽,电解质溶液可在-20~70℃全范围启动。

(5) 储罐设计,无自放电。电能储存在电解质溶液内,而电解质溶液存储在储罐里,因此不存在自放电现象,尤其适用于做备用电源等。

(6) 定制化设计,易于扩容。铁-铬液流电池

的额定功率和额定容量是独立的, 功率大小取决于电池堆, 容量大小取决于电解质溶液, 可以根据用户需求进行功率和容量的量身定制。在对功率要求不变的情况下, 只需要增加电解质溶液即可扩容, 十分简便。

(7) 模块化设计, 系统稳定性与可靠性高。铁-铬液流电池系统采用模块化设计, 以 250 kW 一个模块为例, 一个模块是由 8 个电池堆放置在一个标准集装箱内, 因此电池堆之间一致性好, 系统控制简单, 性能稳定可靠。

(8) 废旧电池易于处理, 电解质溶液可循环利

用。铁-铬液流电池的结构材料、离子交换膜和电极材料分别是金属、塑料(或树脂)和碳材料, 容易进行环保处理, 电解质溶液理论上是可以永久循环利用的。

(9) 资源丰富, 成本低廉。电解质溶液原材料资源丰富且成本低, 不会出现短期内资源制约发展的情况。铁-铬液流电池的电解质溶液原材料铁、铬资源丰富, 易获取, 成本低, 因而是可持续发展的储能技术。

铁-铬液流电池与其他电化学电池的技术对比见表 1, 关键原材料的储量及价格对比见表 2。

表 1 铁-铬液流电池与其他电化学电池技术对比表^[23]

| 指标 | 铁-铬液流电池 | 全钒液流电池 | 钠-硫电池 | 锂离子电池 | 铅酸电池 |
|-----------------------------|------------------|-------------|----------------|-------------------------------|--------------|
| 循环寿命/次 | > 10000 | >10000 | 约 2500 | 4000 | 1000 |
| 能量密度 | 10~20 W·h/L | 15~30 W·h/L | 150~240 W·h/kg | 300~400 W·h/L, 130~200 W·h/kg | 30~50 W·h/kg |
| 安全性 | 好 | 好 | 不好 | 不好 | 中 |
| 毒性、腐蚀性 | 好 | 中 | 中 | 中 | 不好 |
| 运行温度/℃ | -20~70 | 5~50 | 300~350 | 常温~45 | 常温~30 |
| AC/AC 系统效率/% | 70~75 | 60~65 | 65~80 | 90 | 60~80 |
| 自放电 | 极低 | 极低 | 低 | 中 | 高 |
| 度电成本/元·(kW·h) ⁻¹ | 0.4 ^① | 0.7~1.0 | 0.7~1.0 | 0.7~1.0 | 0.5~1.0 |
| 废旧电池处理 | 电解质溶液可再生 | 电解质溶液可再生 | 中 | 难 | 难 |

注: ①年产能 300 MW 的估算结果。

表 2 铁-铬液流电池与其他电化学电池关键原材料对比表

Table 2 The key raw materials comparison between iron-chromium redox flow batteries and other electrochemical batteries

| 指标 | 铁-铬液流电池 | 全钒液流电池 | 锂离子电池 |
|--|------------|-------------|-------------|
| 关键原材料 | 铬铁矿 | 五氧化二钒 | 碳酸锂 |
| 关键元素全球探明储量 ^① | 铬储量 5.1 亿吨 | 钒储量 2000 万吨 | 锂储量 1600 万吨 |
| 关键原材料 ^② /元·kg ⁻¹ | 16.7 | 253.9 | 78.5 |
| 当量价格 /元·mol ⁻¹ | 1.4 | 23.1 | 2.9 |

注: ①数据来源于 USGS (美国地质勘探局) 2018 年报告; ②关键原材料价格为 2019 年 2 月 14 日价格。

2 铁-铬液流电池研究进展

目前, 国家电投集团科学技术研究院有限公司正在建设国内首座百千瓦级铁-铬液流电池储能示范电站。系统额定输出功率 250 kW, 容量 1.5 MW·h, 由 8 个 31.25 kW 的电池堆, 以及相应的电解液储罐、电解液输送泵、交直流转换器、控制系统、测量元器件以及管道阀门组成。示范电站的设计参数如下文所述。

电池堆是铁-铬液流电池储能系统的核心部件, 由多个单电池以叠加的方式组合而成(电池堆工作原理图如图 2 所示)。250 kW/1.5 MW·h 铁-铬液流

电池储能示范电站采用 8 个额定输出功率 31.25 kW 的电池堆。2019 年 11 月, 由国家电投集团科学技术研究院有限公司研发的首个 31.25 kW 铁-铬液流电池电堆(“容和一号”)成功下线, 经测试, 性能指标满足设计参数要求^[24]。示范项目的其他电池堆正在开展组装及测试工作。

同时, 示范项目现场也正在开展土建施工和设备安装等工作。示范项目将于 2020 年完成调试并投入运行。示范项目的建成, 将是国内首座百千瓦级铁-铬液流电池储能示范电站, 对铁-铬液流电池

表3 250 kW/1.5 MW·h 铁-铬液流电池储能示范项目设计参数

| Table 3 The design parameters of 250 kW/1.5 MW·h iron-chromium redox flow batteries energy storage demonstration power station | |
|--|-------|
| 设计参数 | 数值 |
| 额定输出功率/kW | 250 |
| 系统容量/MW·h | 1.5 |
| 单电堆功率/kW | >30 |
| DC/DC 系统转换效率/% | ≥75 |
| 充放电切换时间/ms | ~ 200 |
| 运行免维护时间 | ≥半年 |

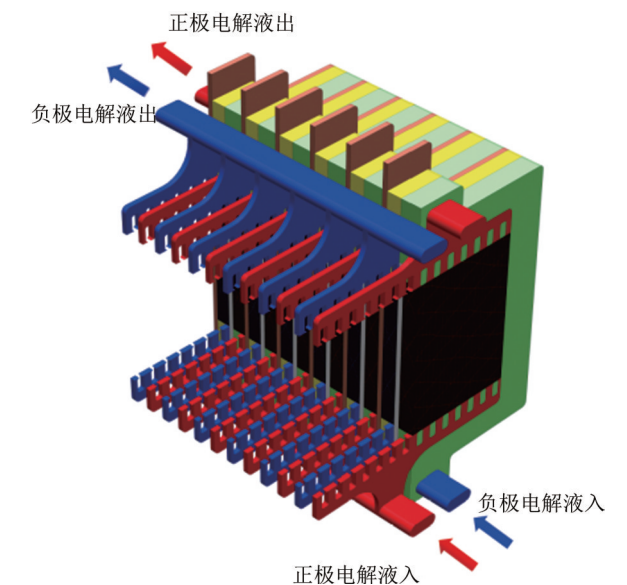


图2 电池堆工作原理图
Fig.2 Schematic of iron-chromium redox flow battery stack

技术的推广应用将起到积极的示范作用。随之而来的大规模商业应用和推广，必将为储能领域带来一种新的技术创新和突破，也将有力促进储能技术的应用和发展，为国家储能战略提供一条更加可靠、经济和安全的技术路线。

在开展示范项目建设的同时，国家电投集团科学技术研究院有限公司也正在开展新一代铁-铬液流电池技术的研发工作。新一代的铁-铬液流电池技术将进一步提高电流密度，降低度电成本，从而具有更好的市场竞争力。

3 结 论

随着中国能源结构的转型和调整，为储能提供了巨大的市场空间，储能面临的是前所未有的机遇

和爆发式的需求增长。

在众多的储能技术中，铁-铬液流电池是一种极具发展潜力的大规模储能技术，具有效率高、循环寿命长、使用温度范围大、功率模块化、容量可定制化、安全性高、环境友好、成本低等优点，能够广泛应用在发电侧、电网侧和用户侧，从提供短时间的调频、提高电能质量到长时间的削峰填谷、缓解输电线路阻塞，能够提供能量的时空转移，是解决大规模新能源发电并网所带来的问题和提升电网对其接纳能力的重要措施。

国家电投集团科学技术研究院有限公司正在建设国内首座百千瓦级铁-铬液流电池储能示范电站，对铁-铬液流电池技术的推广应用将起到积极的示范作用。随之而来的大规模商业应用和推广，必将为储能领域带来一种新的技术创新和突破，也将有力促进储能技术的应用和发展，为国家储能战略提供一条更加可靠、经济和安全的技术路线。

参 考 文 献

[1] 孟祥飞, 庞秀岚, 崇锋, 等. 电化学储能电网中的应用分析及展望[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(S1): 38-42.
MENG Xiangfei, PANG Xiulan, CHONG Feng, et al. Application analysis and prospect of electrochemical energy storage in power grid[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(S1): 38-42.

[2] 李建林, 靳文涛, 惠东, 等. 大规模储能可在再生能源发电中典型应用及技术走向[J]. 电器与能效管理技术, 2016(14): 9-14.
LI Jianlin, JIN Wentao, HUI Dong, et al. The typical application and technology trend of large-scale energy storage in renewable energy generation[J]. Low Voltage Apparatus, 2016(14):9-14.

[3] 李建林, 袁晓冬, 郁正纲, 等. 利用储能系统提升电网电能质量研究综述[J]. 电力系统自动化, 2019, 43(8): 15-24.
LI Jianlin, YUAN Xiaodong, YU Zhenggang, et al. Comments on power quality enhancement research for power grid by energy storage system[J]. Automation of Electric Power Systems, 2019, 43(8): 15-24.

[4] 任丽彬, 许寒, 宗军, 等. 大规模储能技术及应用的研究进展[J]. 电源技术, 2018, 42(1): 139-142.
REN Libin, XU Han, ZONG Jun, et al. Research progress of large-scale energy storage technologies and applications[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2018, 42(1): 139-142.

[5] 李建林, 马会萌, 袁晓东, 等. 规模化分布式储能的关键应用技术研究综述[J]. 电网技术, 2017, 41(10): 3365-3375.
LI Jianlin, MA Huimeng, YUAN Xiaodong, et al. Overview on key applied technologies of large-scale distributed energy storage[J]. Power System Technology, 2017, 41(10): 3365-3375.

[6] 贾志军, 宋士强, 王保国. 液流电池储能技术研究现状与展望[J]. 储能科学与技术, 2012, 1(1): 50-57.
JIA Zhijun, SONG Shiqiang, WANG Baoguo. A critical review on

- redox flow batteries for electrical energy storage applications[J]. Energy Storage Science and Technology, 2012, 1(1): 50-57.
- [7] 赵平, 张华民, 周汉涛, 等. 我国液流储能电池研究概况[J]. 电池工业, 2015, 10(2): 96-99.
- ZHAO Ping, ZHANG Huamin, ZHOU Hantao, et al. Research outline of redox flow cells for energy storage in China[J]. Chinese Battery Industry, 2015, 10(2): 96-99.
- [8] 张华民. 储能与液流电池技术[J]. 储能科学与技术, 2012, 1(1): 58-63.
- ZHANG Huamin. Development and application status of energy storage technologies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2012, 1(1): 58-63.
- [9] 刘庆华, 张赛, 蒋明哲, 等. 低成本液流电池储能技术研究[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(S1): 60-64.
- LIU Qinghua, ZHANG Sai, JIANG Mingzhe, et al. Study on the low-cost flow battery technologies for energy storage[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(S1): 60-64.
- [10] THALLER L H. Electrically rechargeable redox flow cell: US 3996064 [P]. 1976-12-07.
- [11] HAGEDOM N H. Nasa redox storage system development project[R]. NASA TM-83677, DOE/NASA/12726-24, 1984.
- [12] BARTOLOZZI M. Development of redox flow batteries—A historical bibliography[J]. Journal of Power Sources, 1989, 27(3): 219-234.
- [13] THALLER L H. Redox flow cell energy storage systems[R]. NASA TM-79143, DOE/NASA/1002-79/3, 1979.
- [14] REID C M, MILLER T B, HOBERECHT M A, et al. History of electrochemical and energy storage technology development at NASA Glenn Research Center[J]. Journal of Aerospace Engineering, 2013, 26(2): 361-371.
- [15] 林兆勤, 江志韞. 日本铁铬氧化还原液流电池的研究进展: I 电池研制进展[J]. 电源技术, 1991, 15(2): 32-39.
- LIN Zhaoqin, JIANG Zhiyun. Research progress of Fe-Cr redox-flow battery in Japan: I development progress of Fe-Cr redox-flow battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1991, 15(2): 32-39.
- [16] FUTAMATA M, HIGUCHI S, NAKAMURA O, et al. Performance testing of 10 kW-class advanced batteries for electric energy-storage systems in Japan[J]. Journal of Power Sources, 1988, 24(2): 137-155.
- [17] GRIGORII L, SOLOVEICHI K. Flow batteries: Current status and trends[J]. Chemical Reviews, 2015(115): 11533-11558.
- [18] 江志韞, 张利春, 林兆勤, 等. 近年氧化还原液流电池发展概况[J]. 自然杂志, 1988: 739-742.
- [19] 衣宝廉, 梁炳春, 张恩浚, 等. 铁铬氧化还原液流电池系统[J]. 化工学报, 1992, 43(3): 330-336.
- YI Baolian, LIANG Bingchun, ZHANG Enjun, et al. Iron/chromium redox flow cell system[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1992, 43(3): 330-336.
- [20] MANOHAR A K, KIM K M, PLICHTA E, et al. A high efficiency iron-chloride redox flow battery for large-scale energy storage[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 163(1): A5118-A5125.
- [21] ZENG Y K, ZHAO T S, AN L, et al. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage[J]. Journal of Power Sources, 2015(300): 438-443.
- [22] 贾传坤, 王庆. 高能量密度液流电池的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(5): 467-475.
- JIA Chuankun, WANG Qing. The development of high energy density redox flow batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2015, 4(5): 467-475.
- [23] 中国能源研究会储能专委会, 中关村储能产业技术联盟. 储能产业研究白皮书2019[R]. 北京: CNESA, 2019.
- [24] 国家电力投资集团有限公司. 喜讯 | 全球最大功率铁-铬液流电池电堆“容和一号”成功下线[EB/OL]. [2019-11-06]. <https://mp.weixin.qq.com/s/rXfmbnLiNB0fW5wTMDKrYg>.