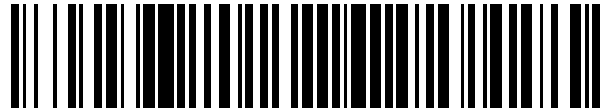


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 485**

51 Int. Cl.:

H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12720890 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2710662**

54 Título: **Método para la regeneración de baterías de plomo**

30 Prioridad:

17.05.2011 ES 201130797 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.03.2015

73 Titular/es:

**ULMA SERVICIOS DE MANUTENCIÓN, S. COOP.
(100.0%)**

**Apdo 32, Paseo Otaduy 8
20560 Oñati, Gipuzkoa, ES**

72 Inventor/es:

CAUBERA ZAFRA, FRANCISCO

74 Agente/Representante:

IGARTUA IRIZAR, Ismael

ES 2 531 485 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la regeneración de baterías de plomo.

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se relaciona con métodos para la regeneración de baterías, y más concretamente con métodos para la regeneración de baterías de plomo.

10 ESTADO ANTERIOR DE LA TÉCNICA

Las baterías de plomo son empleadas en numerosas aplicaciones. Con el uso su capacidad se va reduciendo debido a un fenómeno de deterioro, hasta tener que ser sustituidas por una nueva. Este deterioro se debe en gran medida a un fenómeno conocido como sulfatación, en el cual se forma una película de cristales de sulfato de plomo (PbSO₄) en los electrodos de la batería.

Se conocen del estado de la técnica documentos de patente que hacen frente a este fenómeno con un método de desulfatación, o incluso que proponen métodos para regenerar estas baterías, aumentando su capacidad. Uno de estos últimos es la solicitud europea EP 1184928 A1. En el método divulgado en este documento se aplica una secuencia de pulsos de corriente continua entre los electrodos de la batería para reducir o eliminar los cristales del sulfato de plomo depositado en dichos electrodos, y después se aplica, en el electrodo positivo, un dopaje electroquímico que consiste en aplicar una tensión con carbono suspendido que se ha obtenido con la oxidación electrolítica del electrodo positivo en un sistema de agua.

25 EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la invención es el de proporcionar un método para la regeneración de baterías de plomo, tal y como se describe en las reivindicaciones.

En el método para la regeneración de baterías de plomo de la invención se aplica una corriente en todo momento y una secuencia de pulsos de una determinada frecuencia, entre los electrodos de la batería durante un tiempo predeterminado, de tal manera que gracias a los pulsos se consigue la ruptura de los cristales del sulfato de plomo depositados en dichos electrodos, eliminándose o al menos reduciéndose en gran medida su cantidad.

El método comprende además una etapa de carga en la que se carga la batería, una etapa de descarga, posterior a la etapa de carga, en la que se descarga dicha batería con una corriente continua constante, una etapa de análisis, simultánea a la etapa de descarga, en la que se analiza el estado de unos vasos que comprende dicha batería y se determina si un vaso está o no estropeado, una etapa de sustitución en la que se sustituyen los vasos que se han determinado como estropeados en la etapa de análisis, si se ha detectado que algún vaso está estropeado, y una etapa de carga final en la que se vuelve a cargar la batería.

De esta manera se consigue aumentar la vida útil y la capacidad de una batería ya usada, sin tener que emplear además compuestos químicos adicionales, lo que facilita y abarata el coste de la regeneración de una batería.

Estas y otras ventajas y características de la invención se harán evidentes a la vista de las figuras y de la descripción detallada de la invención.

50 DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 muestra una vista en perspectiva de una batería de plomo de 24 voltios, que comprende doce vasos.

La FIG. 2 es una vista en planta sin cubierta superior de la batería de la FIG. 1, donde se muestran los vasos de dicha batería.

La FIG. 3 muestra, en forma de diagramas de bloque, una primera realización del método para la regeneración de baterías de plomo.

La FIG. 4 muestra, en forma de diagramas de bloque, una segunda realización del método para la regeneración de baterías de plomo.

La FIG. 5 muestra, en forma de diagramas de bloque, una tercera realización del método para la regeneración de baterías de plomo.

65 EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En las figuras 1 y 2 se muestra una batería 1 de plomo (o plomo – ácido). Dichas baterías 1 comprenden una pluralidad de vasos o celdas 2 unidos en serie. Cuando la batería 1 está cargada cada vaso 2 comprende generalmente una tensión entre electrodos 20 y 21 de aproximadamente 2 voltios, y su unión en serie proporciona el voltaje nominal total de la batería 1. Por lo tanto, a la hora de diseñar una batería 1 se emplean tantos vasos 2 como se requieran para hacer una batería 1 de un voltaje determinado, empleándose seis vasos 2 para obtener una batería de 12 voltios, doce vasos 2 para una batería de 24 voltios, y así sucesivamente.

Cada vaso 2 comprende un electrodo positivo 20 y un electrodo negativo 21. Con la batería 1 cargada, cada vaso 2 está relleno de un electrolito compuesto por al menos ácido sulfúrico y agua destilada, y los electrodos 20 y 21 están sumergidos, al menos parcialmente, en dicho electrolito. Los electrodos 20 y 21 comprenden una placa con plomo, preferentemente el electrodo negativo 20 tiene asociada una placa de plomo y el electrodo positivo una placa con dióxido de plomo (PbO₂). Durante la descarga de la batería 1 el electrolito y el plomo del electrodo negativo 21 y el dióxido de plomo del electrolito positivo 20 interaccionan, generándose sulfato de plomo (PbSO₄). Esta interacción, al igual que la que ocurre en el proceso de carga, es conocida en el estado de la técnica y está descrita, por ejemplo, en el documento EP 1184928 A1.

Durante la vida de la batería 1 el sulfato de plomo se acumula en forma de cristales sobre los electrodos 10 y 11 de la batería 1 a medida que se suceden las cargas y descargas de la batería 1, o simplemente debido a la edad de la propia batería 1, debido a reacciones químicas. De esta forma, se genera una capa sobre dichos electrodos 10 y 11 con nula o baja conductividad eléctrica e iónica, que reduce la superficie libre de los electrodos 10 y 11, resultando en una reducción de la capacidad de la batería 1. A éste fenómeno se le conoce como “sulfatación”, y se puede apreciar fácilmente de manera visual puesto que la capa es de color blanco y confiere, por tanto, un tono blanco a los electrodos 10 y 11.

En la figura 3 se muestra a modo de bloques un método para regenerar baterías usadas de plomo, para aumentar la vida de baterías 1 usadas y aumentar su capacidad. El método comienza con una etapa de recolección 30 en la que se recogen baterías 1 usadas para su posterior regeneración. A continuación, el método comprende una etapa de limpieza 31 en la que se limpia las baterías 1 recolectadas y poder así detectar posibles fugas por ejemplo, además de eliminar los residuos que estén adheridos a la batería 1. Tras la limpieza, en una etapa de comprobación 32 se analiza el estado de las baterías 1 limpiadas para determinar si merece la pena regenerarlas o no, midiéndose la rigidez dieléctrica de dichas baterías 1, y se seleccionan las baterías 1 aptas para ser regeneradas. Estas tres etapas 30, 31 y 32 son previas al método 100 de regeneración de la invención, y son comunes a otros métodos ya conocidos del estado de la técnica. El método 100 de la invención se refiere a las etapas que ocurren posteriormente.

El método de la invención comprende una etapa de desulfatación 33 en la que, además de suministrar una corriente sin interrupción, se aplica una secuencia de pulsos de corriente a una frecuencia determinada, entre los electrodos 10 y 11 de la batería 1 durante un tiempo predeterminado, con el propósito de disociar los cristales de sulfato de plomo que se hayan depositado en dichos electrodos 10 y 11 durante el uso de la batería 1, al menos en gran medida, de dichos electrodos 10 y 11. Dichos pulsos se aplican con un dispositivo generador de pulsos .

Se ha comprobado que dividiendo la etapa de desulfatación 33 en tres fases se consigue una eliminación del sulfato de plomo más eficaz, por lo que en una primera realización del método de la invención dicha etapa de desulfatación 33 comprende las siguientes tres fases:

- Primera fase: una carga principal en la que se aplica una secuencia de pulsos de corriente continua entre los electrodos 10 y 11 de la batería 1 con una frecuencia de aproximadamente 25 kHz.
- Segunda fase: una carga de absorción en la que se aplica una secuencia de pulsos de corriente continua entre los electrodos 10 y 11 de la batería 1 con una frecuencia de aproximadamente 15 kHz.
- Tercera fase: una carga en la que se aplica una corriente continua entre los electrodos 10 y 11 de la batería 1 que depende de la tensión presente dicha batería 1, para proporcionar una carga de electrolito sustancialmente homogénea.

La primera fase tiene una duración de entre aproximadamente 12 horas y aproximadamente 24 horas, sumando dicha primera fase y la segunda fase un total de aproximadamente 36 horas. De esta manera, la duración de la segunda fase depende de la duración de la primera fase, que a su vez depende del estado de la batería 1 (principalmente de la cantidad de sulfato de plomo que tenga adherido en sus electrodos 10 y 11). En la primera realización, en la etapa de desulfatación 33 los pulsos comprenden un valor igual o inferior a treinta veces el valor nominal de la batería 1 correspondiente. Por ejemplo, si la batería 1 es de 480 Ah la corriente máxima (la amplitud máxima del pulso) es de 16 amperios.

Tras la etapa de desulfatación 33 el método 100 comprende una etapa de carga 34 en la que se carga la batería 1 empleando un cargador de baterías convencional. Dicha etapa de carga 34 puede darse simultáneamente con la etapa de desulfatación 33, pero preferentemente se da tras dicha etapa de desulfatación 33.

Tras la etapa de carga 34 el método 100 de la invención comprende una etapa de descarga 35 en la que se descarga la batería 1 a corriente continua constante con un dispositivo convencional adaptado para tal fin, corriente

que viene definida por la siguiente ecuación:

$$I = C_n / 5$$

5 En donde:

I: corriente continua constante de descarga; y
Cn: Capacidad nominal de la batería (por ejemplo 480 Ah).

10 El método 100 de la invención comprende además una etapa de análisis 36 en la que se analiza el estado de los vasos 2 de dicha batería 1, que se da simultáneamente con la etapa de descarga 35. Para llevar a cabo la etapa de análisis 36, cada vaso 2 está unido por ambos electrodos 20 y 21 a los medios de control. El análisis de cada vaso 2 se realiza midiendo la tensión entre los electrodos 20 y 21 de cada vaso 2. En la primera realización se lleva a cabo una etapa de análisis 36 cada 30 minutos aproximadamente durante la etapa de descarga 35, de tal manera que se dispone de una referencia visual del comportamiento en stress de cada vaso 2, pudiendo determinarse así si un vaso 2 está o no estropeado. Cuando se realiza una etapa de análisis 36 se mide además la tensión total de la batería 1, y unos medios de control (no representados en las figura) que pueden ser un microprocesador, un micro-controlador o una FPGA por ejemplo, calculan la tensión que le debería corresponder a cada vaso 2 proporcionalmente. Por ejemplo, si una batería de 24 voltios (doce vasos 2) comprende 21,96 voltios en el momento en que se realiza una etapa de análisis 36, a cada vaso 2 le corresponderían 1,83 voltios (21,96 voltios / 12). Si un vaso 2 comprende una tensión inferior, dicho vaso 2 comprendería una tensión inferior a la que le correspondería. Preferentemente se fija un margen de tolerancia M con el que se determina una tensión umbral V inferior a la tensión que le correspondería para evaluar si un vaso 2 está o no estropeado, de tal manera que aunque un vaso 2 tenga una tensión inferior a la tensión que le correspondería no se determina que está estropeado a menos que dicha tensión esté por debajo del margen de tolerancia M, es decir, a menos que la tensión de dicho vaso 2 esté por debajo de la tensión umbral V predeterminada. Preferentemente la tensión umbral V se corresponde con la siguiente ecuación:

$$V = (V_t / N) - M;$$

30 en donde:

V: Tensión umbral;
Vt: tensión total en ese momento de la batería 1;
N: número de vasos 2 de dicha batería 1; y
M: margen de tolerancia aplicado.

35 El margen de tolerancia M se aplica sobre la tensión total Vt en ese momento de la batería 1 dividida por el número de vasos 2 de dicha batería 1, y en la primera realización es de aproximadamente un 3%, aunque este porcentaje pudiera variar en función del usuario o empresa encargado de la regeneración. Así, siguiendo con el ejemplo anterior se considera que un vaso 2 está estropeado si tuviese una tensión inferior a 1,647 voltios en ese momento:

$$M = 10\% * (21,64 / 12);$$

$$V = (21,64 / 12) - 3\% * (21,64 / 12) = 1,749 \text{ voltios}$$

45 La etapa de descarga 35 se da por finalizada cuando la tensión de la batería 1 llega a un valor con el que a cada vaso 2 le corresponde una tensión aproximadamente igual a una tensión de corte predeterminada, que en la primera realización es de 1,7 voltios pero que pudiera ser de otro valor como por ejemplo 1,8 voltios en función del tipo de batería. Así, siguiendo con el ejemplo anterior, cuando la tensión de la batería 1 cae hasta los 20,4 voltios se da por finalizada la descarga, que es cuando a cada uno de los doce vasos le corresponderían 1,7 voltios, que es la tensión de corte predeterminada:

$$V_v = (20,4 / 12) = 1,7 \text{ voltios,}$$

55 en donde Vv: tensión correspondiente a cada vaso 2.

Una vez terminada la etapa de descarga 35, si se ha determinado que ningún vaso 2 está estropeado se vuelve a cargar la batería 1 en una etapa de carga final 38 tal y como se ha realizado en la etapa de carga 34, y se da por regenerada la batería 1. Si por el contrario se ha determinado que alguno de los vasos 2 está estropeado, el método 100 de la invención comprende una etapa de sustitución 37 en la que se sustituye dicho vaso 2 por un vaso 2 de sustitución que no está estropeado, y tras la sustitución se vuelve a cargar la batería 1 en una etapa de carga final 38 tal y como se ha realizado en la etapa de carga 34, con una curva de carga WA, y se da por regenerada la batería 1. El vaso 2 de sustitución ha pasado previamente por al menos una etapa de desulfatación 33, al menos una etapa de carga 34, al menos una etapa de descarga 35 y al menos una etapa de análisis 36, por lo que además de asegurarse de que su estado es el correcto su capacidad ha sido previamente mejorada, de tal manera que la batería 1 resultante comprende las ventajas que se buscan de una mayor vida útil y una mayor capacidad.

5 En una segunda realización del método mostrada a modo de ejemplo en la figura 4, además de lo comentado para la primera realización el método comprende además una etapa de análisis termográfico 40 en el que se determina la temperatura de al menos algunos elementos de la batería 1, elementos tales como los vasos 2, los electrodos 20 y 21 de los vasos 2, y tornillos o elementos equivalentes que pueda comprender la batería por ejemplo. De esta manera se puede detectar que un tornillo no está bien apretado por ejemplo, o que la conexión entre vasos 2 no es la correcta. En etapa de análisis termográfico 40 se obtienen imágenes térmicas de los elementos de la batería 1, y, en función de dichas imágenes, los medios de control determinan el estado de dichos elementos. Los medios de control comparan la temperatura de cada elemento obtenida a través de las imágenes con un valor umbral de temperatura pre-establecido, y determinan el estado de cada elemento en función de su correspondiente comparación. Los medios de control determinan que el estado de un elemento es correcto si tras la comparación correspondiente determinan que la temperatura obtenida a través de las imágenes es igual o menor que el valor umbral de temperatura correspondiente.

15 Para realizar este análisis preferentemente se emplea una cámara termográfica, no representada en las figuras, que obtiene imágenes térmicas de la batería 1 y que está comunicada con los medios de control, pudiendo los medios de control determinar la temperatura de cada elemento en función de las imágenes recibidas desde la cámara. Gracias a estudios previos por ejemplo, se pueden determinar unos valores umbral de temperatura para cada uno de los elementos cuyo estado se quiere comprobar, a partir de la cual se conoce que el elemento correspondiente está en mal estado (estropeado). Estos valores umbral se pueden almacenar en los medios de control o en una memoria comunicada con los medios de control, de tal manera que los medios de control comparan la información recibida desde la cámara con estos valores y determinan si la temperatura es la correcta o no.

20 La etapa de análisis termográfico 40 es simultánea a la etapa de descarga 35, que es cuando mayor es la intensidad de la corriente a través de la batería y por tanto cuando mayores temperaturas se van a obtener en los elementos de la batería 1.

25 En una tercera realización del método mostrada a modo de ejemplo en la figura 5, además de lo comentado para la segunda realización el método comprende una segunda etapa de análisis termográfico 41, análoga a la etapa de análisis termográfico 40 comentada en la segunda realización, simultánea a la etapa de carga 34 debido a que durante dicha etapa de carga 34 la corriente de la batería 1 también comprende una intensidad elevada.

REIVINDICACIONES

1. Método para la regeneración de baterías de plomo, que comprende una etapa de desulfatación (33) en la que se aplica una secuencia de pulsos de corriente continua entre los electrodos (10, 11) de la batería (1) durante un tiempo predeterminado, para reducir o eliminar los cristales del sulfato de plomo depositado en dichos electrodos (10, 11), **caracterizado porque**, tras la etapa de desulfatación (33), comprende una etapa de carga (34) en la que se carga la batería (1), una etapa de descarga (35), posterior a la etapa de carga (34), en la que se descarga dicha batería (1) a corriente constante, al menos una etapa de análisis (36), simultánea a la etapa de descarga (35), en la que se analiza el estado de unos vasos (2) de dicha batería (1) y se determina el estado de dichos vasos (2), una etapa de sustitución (37) en la que, si durante la etapa de análisis (36) se determina que algún vaso (2) está estropeado, dicho vaso (2) es sustituido por otro vaso (2) de sustitución, y una etapa de carga final (38) en la que se vuelve a cargar la batería (1), dándose dicha etapa de carga final (38) tras la etapa de sustitución (37) si en la etapa de análisis (36) se ha determinado que algún vaso (2) está estropeado, o tras las etapas de descarga (35) y análisis (36) si en dicha etapa de análisis (36) se ha determinado que ningún vaso (2) está estropeado.
2. Método según la reivindicación 1, en donde la etapa de sulfatación (33) comprende una carga principal en la que se aplica una secuencia de pulsos de corriente continua entre los electrodos (10, 11) de la batería (1) con una frecuencia de aproximadamente 25 kHz, una carga de absorción en la que se aplica una secuencia de pulsos de corriente continua entre los electrodos (10, 11) de la batería (1) con una frecuencia de aproximadamente 15 kHz, y una carga de mantenimiento en la que se aplica una corriente continua entre los electrodos (10, 11) de la batería (1) que depende de la tensión presente en dicha batería (1) en cada momento para proporcionar una carga de electrolito sustancialmente homogénea.
3. Método según la reivindicación 2, en donde la carga principal tiene una duración de entre aproximadamente 12 horas y aproximadamente 24 horas, comprendiendo dicha carga principal y la carga de absorción una duración conjunta de aproximadamente 36 horas.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde durante la etapa de descarga (35), la etapa de análisis (36) donde se analiza el estado de los vasos (2) de la batería (1) se repite cada 30 minutos aproximadamente.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa de análisis (36) se analiza el estado de los vasos (2) midiendo la tensión entre sus electrodos (20, 21), determinándose que un vaso (2) está estropeado si dicha tensión medida es inferior a una tensión umbral (V) determinada.
6. Método según la reivindicación 5, en donde la tensión umbral (V) se corresponde con la ecuación
- $$V = (Vt / N) - M,$$
- en donde:
- V: Tensión umbral;
 - Vt: tensión total en ese momento de la batería (1);
 - N: número de vasos (2) de dicha batería (1); y
 - M: margen de tolerancia aplicado.
7. Método según la reivindicación 6, en donde el margen de tolerancia (M) es aproximadamente un 10% de la tensión total en ese momento de la batería (1) dividida por el número de vasos (2) de dicha batería (1).
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los vasos (2) que se emplean en la etapa de sustitución (37) para sustituir los vasos (2) estropeados han pasado previamente por al menos una etapa de desulfatación (33), al menos una etapa de carga (34), al menos una etapa de descarga (35), y al menos una etapa de análisis (36), habiéndose determinado en dicha etapa de análisis (36) que dichos vasos (2) no están estropeados.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente continua de descarga se corresponde con la ecuación
- $$I = Cn / 5,$$
- en donde:
- I: corriente constante de descarga; y
 - Cn: Capacidad nominal de la batería.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa de análisis termográfico (40) simultánea a la etapa de descarga (35), en la que se obtienen imágenes térmicas de una pluralidad de elementos de la batería (1), y en la que, en función de dichas imágenes, los medios de control determinan el estado de dichos elementos.
11. Método según la reivindicación 10, en donde los medios de control comparan la temperatura de cada elemento

obtenida a través de las imágenes con un valor umbral pre-establecido, y determinan el estado de cada elemento en función de su correspondiente comparación.

- 5
12. Método según la reivindicación 11, en donde los medios de control determinan que el estado de un elemento es correcto si tras la comparación correspondiente determinan que la temperatura obtenida a través de las imágenes es igual o menor que el valor umbral correspondiente.
- 10
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende una segunda etapa de análisis termográfico (41) análoga a la etapa de análisis termográfico (40), simultánea a la etapa de carga (34).

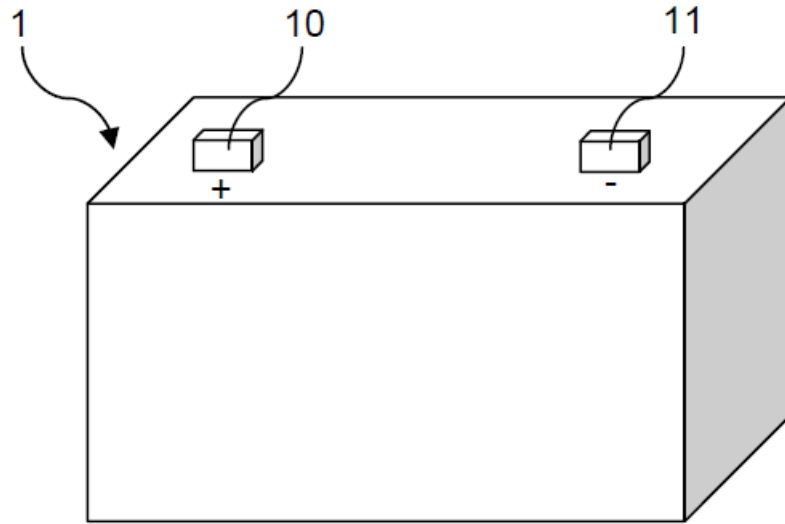


Fig. 1

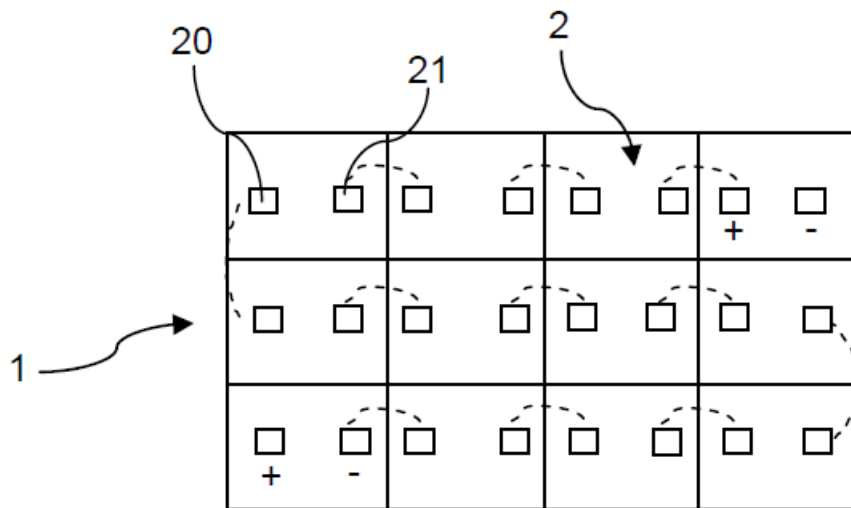


Fig. 2

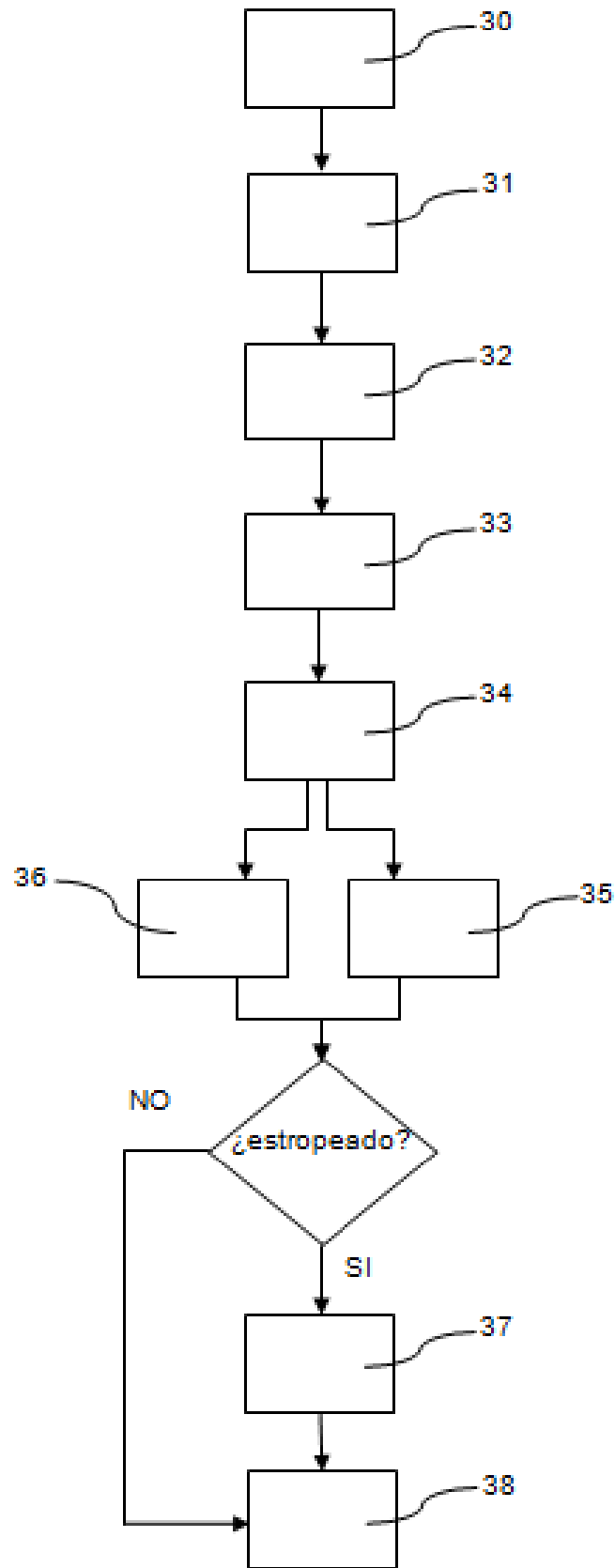


Fig. 3

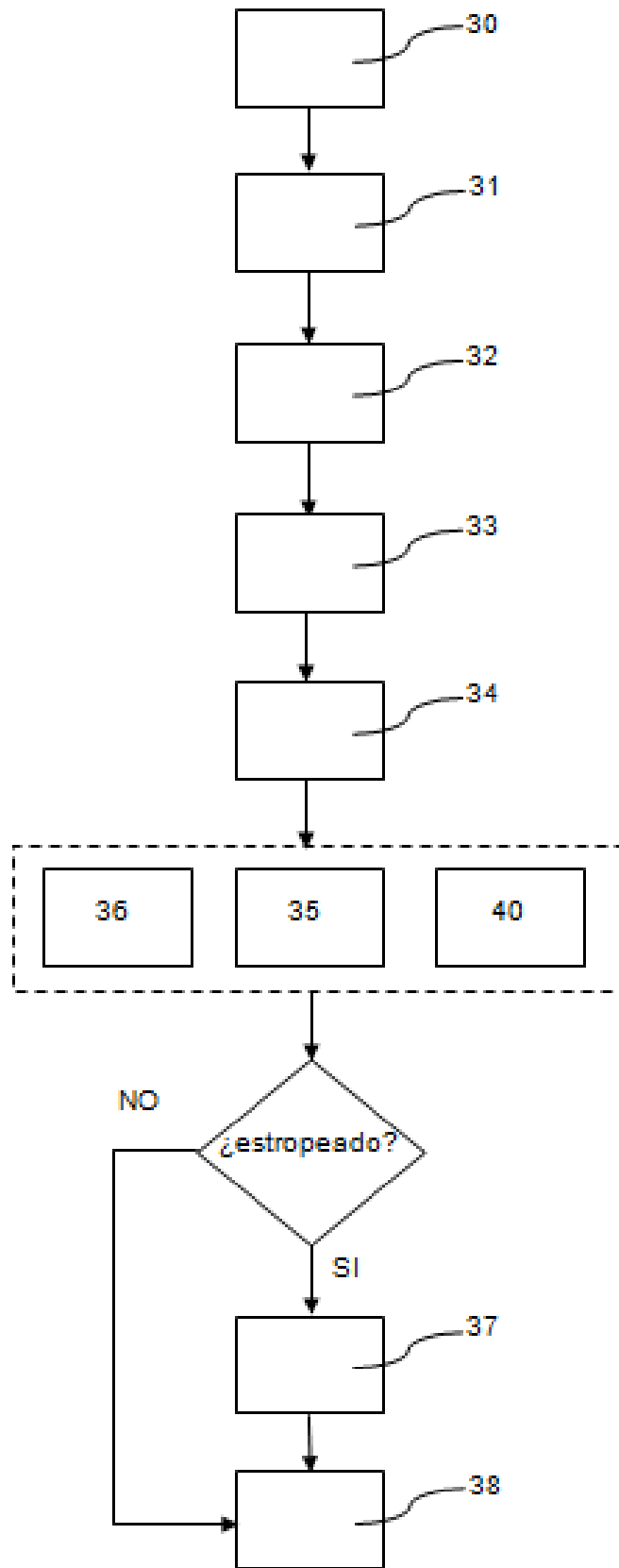


Fig. 4

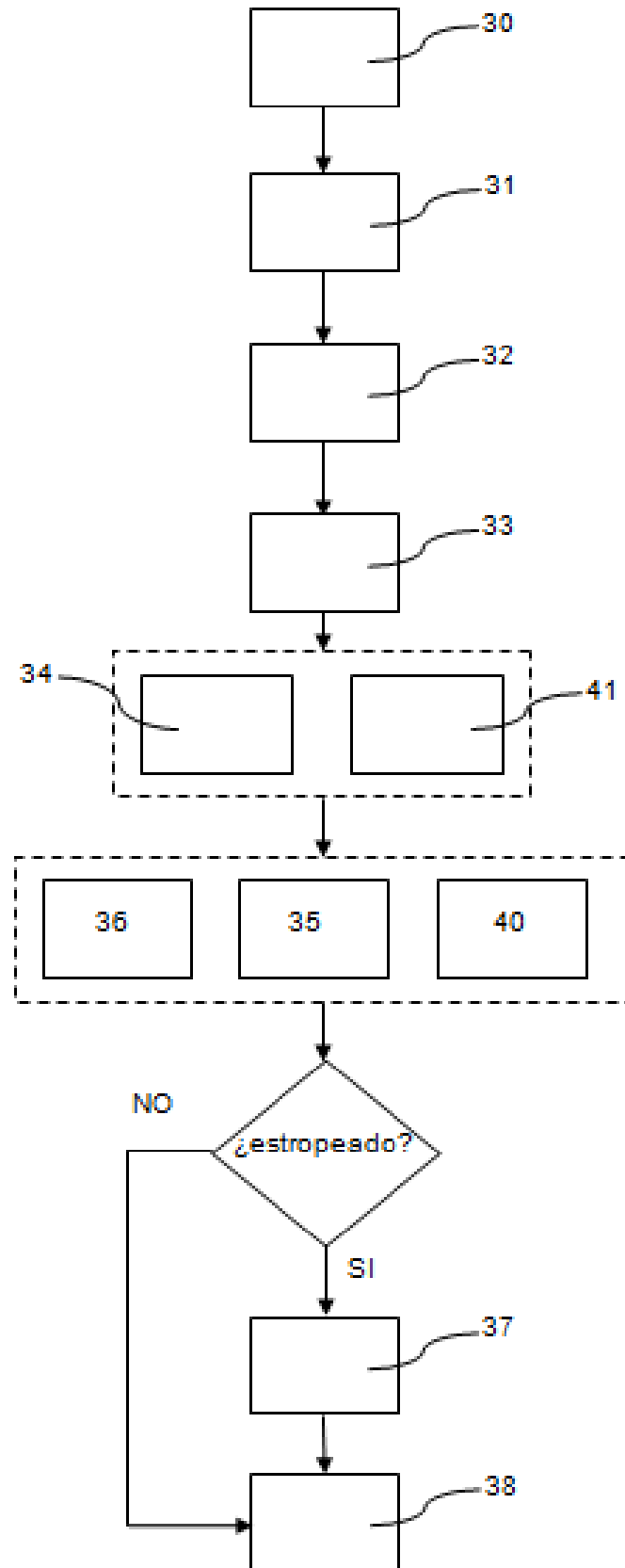


Fig. 5