



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 353 013**

(51) Int. Cl.:

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04718901 .4**

(96) Fecha de presentación : **10.03.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1611626**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

(54) Título: **Procedimiento para la regulación de celdas de baterías y agente regenerador para baterías de plomo.**

(30) Prioridad: **10.03.2003 CZ 20030699**
30.04.2003 CZ 20031205

(73) Titular/es: **AKUROS s.r.o.**
Vajnorska 136/A
831 04 Bratislava, SK

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.02.2011

(72) Inventor/es: **Mrazek, Jan**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.02.2011

(74) Agente: **Polo Flores, Carlos**

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).

- 2 -

**PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE CELDAS DE BATERÍAS
Y AGENTE REGENERADOR PARA BATERÍAS DE PLOMO**

DESCRIPCIÓN

Campo técnico

5 La invención se refiere a un agente regenerador para llevar a cabo el procedimiento de regeneración de baterías de plomo con un electrolito de ácido sulfúrico. Durante la regeneración, el aditivo regenerador, basado en peróxido de hidrógeno acuoso y preparado a partir de una mezcla que 10 contiene como electrolito una solución acuosa de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, sacáridos y/o aldehídos o sus derivados, así como bicarbonatos y/o hidróxidos de metales alcalinos o peroxoborato, tetraborato, pirofosfato sódico, se añade al electrolito después de que al menos 15 una celda o batería se haya cargado y descargado de manera regular sin exceder la tensión nominal ni la capacidad nominal de la batería.

La invención también se refiere a un procedimiento para la regeneración de celdas de baterías de plomo con un 20 electrolito de ácido sulfúrico, en el que el aditivo regenerador basado en peróxido de hidrógeno acuoso se añade al electrolito después de que al menos una celda o batería se haya cargado y descargado de manera regular sin exceder la tensión nominal ni la capacidad nominal de la 25 batería.

Antecedentes de la invención

Los procedimientos de recarga comunes incluyen el seguimiento de la tensión, de la corriente y de la temperatura, o procedimientos de recarga y descarga por 30 impulsos o la regulación de la magnitud de la corriente de recarga. En cierto modo se logra así mantener, o incluso mejorar, el estado de la capacidad de la batería o la velocidad a la que se recarga. Estos procedimientos, sin embargo, pueden provocar un aumento de sedimentos en la 35 batería por precipitación de sulfatación irreversible como

- 3 -

resultado del desprendimiento parcial de sulfatación irreversible de las paredes de los electrodos, lo que puede reducir la vida de la batería.

Una serie de invenciones resuelven este problema.

5 El documento CS 250340 B1 describe la conexión de una fuente estática para la carga y descarga de una batería. La carga y descarga controladas de la batería se logra conectando una fuente estática que incluye protección, sincronización y sistema antiperturbación, separación
10 galvánica y transferencia de tensión, rectificación, filtración y circuitos de contacto inversos, sensores de corriente y un circuito con unidad de control. La finalidad de esta conexión es posibilitar la carga y descarga controladas de baterías, su desconexión por
15 valoración de las señales de fin de la carga o descarga, poder influir en las características de carga por intervención manual y bloquear sin contacto las funciones de la fuente cuando esté incorrectamente conectada a la fuente de energía o a la batería.

20 El documento CS 219246 B1 describe una conexión para la recarga y carga de baterías por impulsos. El borne de salida positivo del cargador del acumulador se conecta a la entrada de la fuente de impulsos de recarga, cuya salida está conectada al terminal de entrada positivo de
25 al menos un acumulador.

El documento publicado CZ 200101276 A1 presenta un procedimiento y una conexión para cargar al menos dos celdas conectadas y las baterías ensambladas a partir de ellas, realizándose la carga en dos fases consecutivas.
30 En la primera fase, la batería se carga mediante una corriente constante, y esta fase finaliza en el momento en que la tensión de las baterías alcanza un límite superior seleccionado previamente. En el curso de la segunda fase, que viene inmediatamente después, el flujo
35 de la corriente de carga se interrumpe durante un periodo

- 4 -

de tiempo en el cual la tensión de la batería se reduce por descarga interna a un límite inferior seleccionado previamente. Despues se restablece el flujo de la corriente de carga de la batería.

5 El documento publicado CZ 9503003 A1 de un solicitante sueco describe un procedimiento y un aparato para cargar baterías de plomo. Las baterías de plomo se cargan conectando y desconectando repetidas veces la unidad de recarga de las baterías. Los tiempos de
10 conexión y desconexión apropiados para la carga de baterías son de aproximadamente un segundo. En el caso de mantener la carga, resulta adecuado cargar la batería por pulsos, que forman parte de los periodos de tensión de alimentación, a intervalos de aproximadamente 10
15 segundos. El circuito se interrumpe convenientemente usando un cortacircuito en el lado principal del transformador.

La patente de EE.UU. n° 6,100,667 establece la minimización de la duración del ciclo de carga del
20 sistema de recarga de baterías maximizando el periodo de tiempo durante el cual se aplica esta alta corriente de carga constante a una batería de plomo. El circuito de control se puede controlar mediante una tensión de referencia interna constante o variable. Si se usa una
25 tensión de referencia interna variable, la duración del ciclo de carga del circuito de control se minimiza adicionalmente mediante la tecnología compensatoria de la corriente de carga.

Estas invenciones antes mencionadas documentan el
30 estado actual de la tecnología en el que se usan diversos procedimientos de carga y descarga de celdas o baterías de plomo o alcalinas. El estado actual mundial relacionado con la recarga de baterías se dirige a los tipos de recargadores que controlan la corriente de carga
35 considerando la resistencia interna de la batería cargada

- 5 -

(una fuente secundaria). A medida que una batería de plomo va envejeciendo, se produce una sulfatación irreversible en sus electrodos que influye en el valor de la resistencia interna de la batería cargada, dando lugar 5 a un error en la evaluación de la corriente de carga durante la recarga. Una batería cargada de esta manera solo puede alcanzar entonces valores de carga parcial, lo que puede dañarla durante el funcionamiento si no está asegurada contra descargas prohibidas.

10 Otro procedimiento para incrementar la capacidad de las celdas o de las baterías ensambladas a partir de ellas, especialmente si son de plomo o alcalinas, comprende varios aditivos.

15 En el documento SK 277838 B1, por ejemplo, se especifica un aditivo en polvo que contiene peroxoborato sódico, pirofosfato sódico, glúcidos o sus epímeros para baterías de plomo.

20 En el mercado checo se conocen, bajo los nombres comerciales de AMPER PLUS, Supervit, Mecta y otros, preparaciones para la regeneración de baterías de plomo rellenas de un electrolito de ácido sulfúrico. Debido a su eficacia relativamente reducida, estas preparaciones no han tenido éxito en el mercado y no se mantienen.

25 Las preparaciones basadas en compuestos peroxídicos generados en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno han supuesto avances significativos en esta área. Los agentes regeneradores de este tipo se especifican en invenciones checas, por ejemplo en los documentos CS 262274 B1, CS 271813 B1, CS 271814 B1, CS 271768 B1 y CS 30 278416 B1.

Los documentos CS 260591 B1 y CS 272401 B1 describen un procedimiento para la regeneración de baterías de plomo y alcalinas usando estos aditivos regeneradores.

35 El documento CS 260591 B1 describe un procedimiento para la regeneración de celdas de baterías de plomo o

- 6 -

alcalinas no dañadas mecánicamente. La regeneración se lleva a cabo por adición discontinua de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno a la solución acuosa del electrolito, aunque es conveniente que la celda se cargue 5 parcialmente antes de la regeneración y se recargue en el proceso de regeneración.

El documento CS 272401 B1 presenta un procedimiento para la regeneración de celdas secundarias de acumuladores de plomo y alcalinos. El electrolito de las 10 celdas se reemplaza con una solución regeneradora que contiene peróxido de hidrógeno a una concentración del 0,01% al 2%. Durante la regeneración resulta conveniente que las celdas se carguen o descarguen parcialmente con una corriente cuyo valor máximo ascienda al 25% del valor 15 nominal de la capacidad de la celda en amperios-hora. Tras la regeneración, la solución regeneradora se reemplaza con electrolito nuevo. Para las celdas alcalinas es aconsejable cambiar repetidas veces la solución regeneradora y, en caso necesario, aclararlas 20 con agua destilada.

Mediante el uso de estos procedimientos de regeneración no sólo es posible renovar la capacidad de una batería usada devolviéndola a su estado original, sino también recuperar una batería que ya no resultaba 25 útil debido a la elevada oxidación de las superficies de las placas de electrodo.

Tras el uso y seguimiento a largo plazo de los resultados de este tipo de regeneración surgió la necesidad de perfeccionar la regeneración en el sentido 30 de aumentar la capacidad de la batería regenerada para prolongar su vida útil.

Actualmente, la vida de las baterías de plomo se prolonga con un relleno de ácido sulfúrico inhibiendo la generación de capas superficiales pasivas sobre las 35 placas de los electrodos de la batería. A tal efecto se

- 7 -

usan muchos agentes diversos que se añaden o bien al electrolito o bien al material del electrodo como material antiaglomerante.

En el documento CS 260591 B1 se describe un procedimiento para la regeneración de celdas de baterías de plomo y alcalinas estables mecánicamente. La regeneración se lleva a cabo por adición de peróxido de hidrógeno al electrolito, manteniendo la cantidad total añadida de peróxido de hidrógeno en el intervalo de 0,01% a 3% de la capacidad de la celda electrolítica y usando una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30%-40%.

La ventaja de esta solución reside en que elimina parcialmente la sulfatación irreversible, pero si no se proporciona una cantidad adecuada, la preparación trabaja muy activamente y puede dañar los separadores entre los electrodos y, por lo tanto, destruir la batería.

En el documento CS 271813 B1 se describe un aditivo para baterías de plomo y alcalinas. El aditivo se genera mediante una combinación de compuestos, de los cuales uno constituye sacáridos y sus derivados disueltos en agua y los demás son compuestos peroxídicos.

En comparación con las preparaciones antes mencionadas, esta preparación supone una mejora considerable, una mayor eficacia y una ralentización del proceso, lo que es especialmente ventajoso para baterías de arranque.

Un inconveniente reside en que no se logra eliminar las capas endurecidas de sulfatación irreversible de la superficie de los electrodos de la batería.

En el documento CZ 278416 B1 se describe un aditivo para baterías de plomo con un electrolito de ácido sulfúrico. El aditivo contiene peroxoborato sódico en una cantidad de 50% a 70% en masa, pirodifosfato sódico en una cantidad de 15% a 48% en masa, sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico en una cantidad de 1% a 15% en

masa y glúcidos o sus epímeros en una cantidad de 1% a 20% en masa.

Este agente regenerador se ensayó, pero no resultó exitoso. La sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico antes mencionada no se puede almacenar en una solución acuosa con un ingrediente de peróxido y otros compuestos sin estabilizar la solución. Por lo tanto, esta sal sólo se usa en forma de polvo. Su inconveniente reside en la inestabilidad al almacenamiento, pues la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, así como el peroxoborato sódico y el peróxido de hidrógeno, pueden reaccionar por sí solos, incluso a temperaturas superiores a 30°C, lo que degrada el agente regenerador. Además, reaccionan muy rápidamente y de un modo no deseable dentro de la celda de plomo, pudiendo dañar, por su rápida reacción, los separadores entre los electrodos de la batería.

El inconveniente del agente regenerador de acuerdo con el documento CZ 278416 B1 reside en que la preparación, con la composición dada, reacciona de forma prolongada y lenta, y esta preparación sólo llega a la superficie del material de electrodo, especialmente en baterías cuyos electrodos están protegidos por productos textiles.

En el documento CZ 292524 B1, del mismo solicitante, se describe un agente regenerador para baterías de plomo que contiene entre 1 ml y 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de 1,01 a 1,35 g·cm⁻³, entre 0,1 g y 10 g de sacáridos y/o aldehídos o sus derivados en forma sólida y entre 0,1 g y 10 g de bicarbonato sódico y/o potásico y/o al menos un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos en forma sólida, por litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1%-40%. El agente puede contener asimismo entre 0,1 g y 10 g de peroxoborato sódico y/o tetraborato sódico y/o

- 9 -

pirofosfato sódico. Este agente regenerador constituye una mejora considerable en comparación con la solución previa. Su ventaja reside en la regeneración suave de los electrodos de la batería.

- 5 Durante el seguimiento de dos años de la aplicación de este agente regenerador de acuerdo con el documento CZ 292524 B1 se ha determinado también que en algunos casos, como cuando la superficie de las placas de los electrodos es muy dura, su efecto es lento.
- 10 El documento CS 186387 B1 describe el uso de una mezcla que contiene como mínimo 90% de disulfonato de dinaftilmetano y entre 0,1 y 9,9% de ácido sulfúrico y de sulfato disódico en cualquier relación de mezcla, con un máximo de 5% de impurezas tecnológicas. Esta mezcla se añade a la masa activa y/o al electrolito de una batería de plomo nueva. De acuerdo con esta invención, esta mezcla presenta un efecto dispersante 2 a 3 veces mayor que polvo de haya o Kortan QD, y permite descargar más rápidamente a baja temperatura y prolongar la vida útil de las baterías de arranque de plomo durante el ciclo clásico. Esta invención se refiere únicamente a la producción de baterías nuevas, a saber, de baterías de arranque que trabajan a baja temperatura, y a un tratamiento del electrolito en las baterías nuevas.
- 25 Dicha mezcla no contiene peróxido de hidrógeno ni otros agentes oxidantes o reductores, tales como sacáridos y/o aldehídos, bicarbonatos y/o hidróxidos de metales alcalinos, o peroxoborato, tetraborato, pirofosfato sódico. Esta mezcla no es adecuada para la regeneración de baterías o celdas usadas ni para aumentar su capacidad.
- 30

Resumen de la invención

Este objetivo se alcanza con un procedimiento para la regeneración de celdas de baterías de plomo con electrolitos de ácido sulfúrico, en el que el aditivo

- 10 -

regenerador basado en peróxido de hidrógeno acuoso se añade al electrolito después de que al menos una celda o acumulador se haya cargado y descargado de forma regular sin exceder la tensión nominal ni la capacidad nominal de
5 la batería.

La esencia de esta invención la constituye el hecho de que se añade al electrolito el agente regenerador que contiene por 1 litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1%-40%
10 entre 1 ml y 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de 1 a $1,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,
entre 0,1 g y 10 g de sacáridos en forma sólida y/o aldehídos o sus derivados,
entre 0,1 g y 10 g de bicarbonato sódico y/o potásico y/o
15 al menos un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos en forma sólida y
entre 0,1 g y 20 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, pudiendo contener también entre 0,1 g y 10 g de peroxoborato sódico y/o tetraborato
20 sódico y/o pirofosfato sódico en forma sólida,
y en que se forma al menos una celda o acumulador con un nivel de carga superior al de carga completa por carga y descarga cíclica durante un periodo total de 10 a 70 horas, en el cual al menos una celda o acumulador se
25 carga durante un periodo de 15 a 20 minutos con una corriente del 1,1% al 4%, respecto al valor de la capacidad nominal de la celda o del acumulador, y se descarga durante un periodo de 0,5 a 2 minutos con una corriente de 0% a 5%, respecto al valor nominal de la
30 capacidad de la celda o del acumulador.

La ventaja principal de este procedimiento reside en el aumento de la capacidad de la batería a ligeramente por encima de su valor nominal original, y en que con la capa superficial tratada químicamente de los electrodos y
35 con la ayuda de los compuestos peroxidicos basados en una

- 11 -

solución de peróxido de hidrógeno, son posibles diferentes procedimientos para restablecer significativamente la carga por encima del límite de la carga básica o por debajo del límite de descarga, e 5 incluso mejorarla a por encima del nivel alcanzado durante su creación. El procedimiento de regeneración electroquímica de los acumuladores de plomo llenos con un electrolito de ácido sulfúrico, complementado con una combinación de los procedimientos de recarga propuestos 10 de acuerdo con la invención, aumenta de forma extraordinaria el efecto regenerador y permite su restablecimiento repetido. Al prolongar la vida de las celdas o de los acumuladores se reduce la cantidad de residuos peligrosos, lo que contribuye a mejorar la 15 ecología.

La regeneración de acuerdo con esta invención produce un cambio perfecto en la superficie de los electrodos y suaviza su superficie, lo que aumenta el área funcional activa de los electrodos, dependiendo de 20 ello la magnitud de la capacidad de la celda o del acumulador. Por ejemplo, en una batería original con una especificación del fabricante de 120 Ah es posible aumentar su valor nominal a hasta 150 Ah tras usar la regeneración de acuerdo con esta invención, y su vida 25 útil puede ser hasta dos veces más larga. La ventaja de la regeneración de acuerdo con esta invención reside en que es posible repetirla.

La carga y descarga cíclica en un intervalo de tiempo definido y con una deformación de corriente 30 definida ajusta la calidad del electrolito de manera que las partículas conductoras se transformen en partículas no conductoras, lo que reduce la autodescarga de la celda o batería. Los valores de carga y descarga se seleccionan con moderación de manera que los electrodos no se dañen, 35 por ejemplo, por distorsión o deformación, puesto que si

- 12 -

las placas de la batería son duras, éstas se dañan a una corriente mayor y por su efecto prolongado.

El límite inferior de la corriente de carga se elige de manera que no se produzcan cambios electroquímicos en 5 las celdas. El límite superior de la corriente de carga se elige de manera que la celda o el acumulador no se sobrecaliente durante la carga. Cuando se usan los aditivos regeneradores y la sobrecarga cíclica de la celda o del acumulador, la sulfatación superficial 10 "irreversible" se descompone y disuelve eficazmente.

La corriente de descarga puede ser más elevada que la corriente de carga puesto que actúa durante un periodo de tiempo considerablemente menor y su objetivo es disminuir la tensión compresiva entre el electrolito y 15 los electrodos de las celdas. En general, un valor de cero para la corriente de descarga significa una interrupción de la carga, durante la cual la tensión de la batería recupera o alcanza la tensión de circuito abierto.

20 Los intervalos de tiempo en los que actúan las corrientes de carga y descarga se designaron en función de la evaluación óptima en los ensayos experimentales.

Ventajosamente se forma al menos una celda o 25 acumulador con un nivel de carga superior al de carga completa por carga y descarga cíclica durante un periodo total de 10 a 70 horas, en el que al menos una celda o acumulador se carga cíclicamente durante un periodo de tiempo de 15 a 20 minutos y se descarga durante un periodo de 0,5 a 2 minutos en dos fases de formación, 30 cargándose con una corriente de 1,1% a 4% y descargándose con una corriente de 0% a 5%, respecto al valor de la capacidad nominal de la celda o del acumulador, en la primera fase, mientras que en la segunda fase la corriente decrece durante la carga a entre 1,1% y 3% y 35 durante la descarga a entre 0% y 4%, respecto al valor

nominal de la capacidad de la celda o del acumulador.

La ventaja del procedimiento de regeneración de esta invención realizado en dos fases reside en la mejora adicional de la capacidad de la celda o del acumulador.

5 La formación de la celda o acumulador en dos fases permite usar corrientes de carga y descarga mayores en la primera fase y corrientes más bajas en la segunda fase, lo que es más beneficioso para la batería. Por ejemplo, en la segunda fase, con la corriente más baja, se alcanza
10 una estructura más suave de la superficie de los electrodos.

Resulta ventajoso que al menos una celda o acumulador se cargue adicionalmente durante un periodo de 20 a 50 horas con una corriente constante del 1,1% al
15 2,1%, respecto al valor nominal de la capacidad de la celda o del acumulador.

Asimismo resulta ventajoso que entre la primera y la segunda fase de formación se descargue parcialmente al menos una celda o acumulador con una corriente del 10% al
20 30%, respecto al valor nominal de la capacidad de la batería, durante un periodo de 2 a 10 minutos. Es posible efectuar la carga con una corriente constante que presente los valores bajos antes mencionados comprendidos en el intervalo de 1,1% a 2,1% sin dañar la superficie de
25 la batería, al mismo tiempo que se produce la desintegración y disolución del sulfato de plomo no deseado en la superficie de los electrodos. Además, durante este proceso se produce la liberación de hidrógeno atómico, que se elimina del plomo de los
30 electrodos.

Asimismo resulta ventajoso que al menos una celda o acumulador se descargue parcialmente con una corriente de 10% a 30%, respecto al valor nominal de la capacidad de la batería, durante un periodo de 2 a 10 minutos antes de
35 proceder a la carga con una corriente constante. Esta

- 14 -

descarga en condiciones definidas produce el retorno de capacidad en la batería y contribuye al desgaste de la superficie por la sulfatación endurecida.

También es ventajoso que al menos una celda o acumulador se cargue, antes de su formación, con una corriente del 5% al 10%, respecto al valor de la capacidad de la batería, hasta que la celda o batería esté completamente cargada y hasta un valor de 2,45 V por celda para celdas ácidas. Esta carga se usa en el caso de placas endurecidas de acumuladores estacionarios con electrodos de área amplia. Cuando la carga se realiza con una corriente mayor sin esta modificación, se puede deformar fácilmente. En la práctica, la frecuente distorsión y deformación de los electrodos endurecidos de la celda es característica de los acumuladores de energía. Estos cambios ocurren como consecuencia de la descarga de la batería después de un corte de corriente, cargándose seguidamente mediante un recargador asignado que normalmente se ajusta a los valores del fabricante correspondiente. Los electrodos endurecidos de esta manera habitualmente ya no son funcionales y no pueden manejar la carga de corriente regular sin interrupción.

Una solución alternativa la constituye la regeneración de celdas de baterías de plomo con un nivel de descarga inferior al permitido (1,8 V para celdas de plomo), en la cual el aditivo regenerador basado en peróxido de hidrógeno acuoso se añade al electrolito después de que al menos una celda o batería se haya cargado y descargado de manera regular sin exceder la tensión nominal ni la capacidad nominal de la batería. La esencia de esta regeneración alternativa de acuerdo con esta invención la constituye el hecho de que se añade al electrolito el agente regenerador que contiene por 1 litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1%-
35 40%

- 15 -

entre 1 ml y 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de 1 a $1,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,

entre 0,1 g y 10 g de sacáridos sólidos y/o aldehídos o sus derivados,

5 entre 0,1 g y 10 g de bicarbonato sódico y/o potásico y/o al menos un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos sólidos y

entre 0,1 g y 20 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, pudiendo contener también

10 entre 0,1 g y 10 g de peroxoborato sódico y/o pirofosfato sódico sólido,

y en que la celda o el acumulador completo compuesto por las celdas con un nivel inferior a 1,8 V se forma por carga y descarga cíclica, descargándose durante un

15 periodo de tiempo de 2 a 10 minutos con una corriente del 1,1% al 4%, respecto al valor de la capacidad de la batería, y cargándose seguidamente durante un periodo de 1 a 2 minutos con una corriente de 3% a 10%, respecto al valor de la capacidad de la batería, hasta que la tensión

20 haya disminuido a 1,6 V en la celda o en cualquiera de las celdas de la batería. Después, la batería proporciona entre el 10% y el 15% de su capacidad nominal. El procedimiento completo se repite 2 a 5 veces.

Este tipo alternativo de carga y descarga cíclica es 25 adecuado para celdas en las que el límite de descarga está reducido al límite de 1,6 V por celda para celdas ácidas. El resultado es el mismo que para la formación de una batería que se encuentra por encima del límite de la celda totalmente recargada. Este procedimiento de 30 regeneración alternativo de acuerdo con esta invención requiere mayor atención y seguimiento de los valores de medición.

El proceso de regeneración de acuerdo con esta invención se puede repetir conforme a los requisitos de 35 funcionamiento de la batería.

- 16 -

La regeneración de acuerdo con esta invención no es adecuada para la recarga regular de una batería, aunque ayuda ventajosamente a la ecualización capacitiva de las celdas de la batería.

5 El procedimiento de carga de acuerdo con la invención para baterías regeneradas se puede llevar a cabo ventajosamente con la ayuda de compuestos peroxídicos generados con la ayuda de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, descrita, por ejemplo, en los
10 documentos CS 260591 B1, CS 263221 B1, CS 262274 B1, CS 271814 B1 y CS 272401 B1, de manera que la batería, una vez que se ha realizado la regeneración y después del proceso básico de carga y descarga, se cargue preferentemente con una corriente del orden de al menos
15 8% del valor nominal de la batería hasta que la celda o batería esté completamente cargada a una tensión de 2,45 V por celda para celdas o baterías ácidas.

Los inconvenientes antes mencionados de los agentes regeneradores anteriores se eliminan o reducen
20 considerablemente con el agente regenerador para baterías de plomo con una solución acuosa de ácido sulfúrico de acuerdo con esta invención como electrolito, cuya esencia reside en que el agente regenerador contiene entre 1 y 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de 1 a 1,32 g·cm⁻³,
25 entre 0,1 g y 10 g de sacáridos en forma sólida y/o aldehídos o sus derivados, entre 0,1 g y 10 g de bicarbonato sódico y/o potásico y/o al menos un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos en forma sólida, o una mezcla que contiene entre 0,1 g y 10 g de
30 peroxoborato sódico y/o tetraborato sódico y/o pirofosfato sódico, así como entre 0,1 g y 20 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico en forma sólida, por litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1%-40%.

35 En una variante ventajosa, el agente regenerador

- 17 -

contiene entre 0,5 g y 2 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico en forma sólida. El agente regenerador puede contener entre 0,1 g y 5 g de una solución acuosa de oxilignina y/o lejía sulfítica al 10%
5 50%.

La ventaja principal de la nueva invención reside en la mejora significativa de la regeneración en general, en particular de baterías de plomo especialmente dañadas por sulfatación endurecida en la superficie de los
10 electrodos, en la que el agente regenerador contiene una combinación de sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico en una solución ácida, es químicamente estable y ningún componente de él reacciona en presencia de peróxido de hidrógeno.

15 La sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico se añade siempre en forma sólida a una solución ácida de peróxido de hidrógeno con ácido sulfúrico. En estas condiciones, la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico se puede añadir en cualquier orden junto con
20 los demás componentes. Lo más conveniente es añadir este material en último lugar. Dado el caso se puede añadir en mezcla con los sólidos de los demás aditivos.

La cantidad definida de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, incluso a la concentración
25 más baja definida, ayuda a disolver los copos y escamas sueltos de las placas de la batería. Este material altamente eficaz es adecuado para baterías estacionarias. Los productos poliméricos naturales de derivados de oxilignina o de lejía sulfítica, obtenidos, por ejemplo,
30 como productos de desecho en el procesamiento de madera, presentan un efecto más lento en comparación con la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, aunque son más adecuados para la regeneración de baterías de arranque con electrodos débiles de menor grosor.

35 El peróxido de hidrógeno reacciona con los sulfuros

de plomo irreversibles. Los sacáridos y/o aldehídos o sus derivados se pueden añadir o bien directamente en la forma sólida de los productos químicos técnicamente puros o bien, si resulta ventajoso, en solución. Los sacáridos 5 y/o aldehídos potencian los efectos de la regeneración. El bicarbonato sódico y/o potásico y/o un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos, es decir, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio, constituyen el ingrediente eficaz del agente 10 regenerador, aumentando significativamente la calidad del proceso de regeneración. Estos componentes también se pueden añadir en la forma sólida de los productos químicos técnicamente puros o, si resulta adecuado, en sus soluciones adecuadas. La adición de ácido sulfúrico 15 actúa de estabilizador de la solución de regeneración, y, sin él, la solución ya comenzaría a reaccionar antes de añadirla a la batería.

El peroxoborato, tetraborato y pirofosfato sódico potencian el efecto regenerador y ralentizan y regulan la 20 reacción química que transcurre en la batería, lo que previene el daño de los separadores.

El peroxoborato, tetraborato y pirofosfato sódico también se pueden añadir en forma de materiales sólidos 25 técnicamente puros o, si procede, en sus soluciones adecuadas.

El agente regenerador se diseña con el fin de añadirlo fácilmente a las celdas y se compone de un componente líquido, que es la solución acuosa de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, en el que se disuelven o 30 hacen reaccionar los sacáridos y/o aldehídos o sus derivados, el bicarbonato sódico y/o potásico y/o hidróxido de litio y peroxoborato, tetraborato y pirofosfato sódico.

El agente regenerador se añade al electrolito de la 35 batería con objeto de la regeneración bien como

- 19 -

concentrado o bien diluido. Por ejemplo, durante el funcionamiento de la batería resulta conveniente añadir el agente regenerador diluido, tal vez incluso repetidamente, pero siempre dentro del margen de 5 concentración inferior del alcance de las reivindicaciones de la invención. Las soluciones concentradas se añaden para establecer la regeneración rápidamente, después de lo cual es posible obtener la batería regenerada.

10 Para el almacenamiento seguro y para prolongar la vida útil se especifica un agente regenerador formado por dos componentes, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico y un componente sólido formado por sacáridos y/o aldehídos o sus derivados, 15 bicarbonato sódico y/o potásico y/o hidróxido de litio y peroxoborato, tetraborato y pirofosfato sódico.

Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1

Una batería de tracción OPzS 160 con una tensión 20 nominal de 48 V y una capacidad nominal (Cn) de 240 Ah, usada durante 6 años en operaciones no convencionales, mostraba una capacidad global reducida de aproximadamente 20% de la Cn.

25 Esta batería se regeneró con el agente regenerador de acuerdo con la patente checa 292524, añadiendo el agente regenerador a las celdas en dos fases, primero 30 ml y después 40 ml a un intervalo de 15 minutos, después de modificar el electrolito.

Tras cesar la reacción química al cabo de 30 aproximadamente 20 minutos, la batería se cargó con una corriente de 30 A hasta que comenzó el desprendimiento de gases, y después se recargó con una corriente formadora de 5 A durante un periodo de tiempo de 60 horas. Se obtuvo un 92 por ciento del valor nominal.

35 Este agente regenerador se preparó a partir de un

litro de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35% a la que se añadieron 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, seguido de 1 ml de una solución acuosa de formaldehído al 30% y 2 g de hidróxido sódico y/o hidróxido potásico técnicamente puro. La solución regeneradora se mezcló y, tras mezclarla, se preparó para el uso.

La segunda mitad de las celdas de la batería se regeneró con el agente regenerador de la misma composición que en el ejemplo anterior, pero con la diferencia de que el agente regenerador contenía 2 g adicionales de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico por litro. El proceso de regeneración fue el mismo que para la primera mitad de las celdas de esta batería, si bien la capacidad nominal obtenida ascendió al 112%.

Esta segunda mitad de las celdas se regeneró adicionalmente de acuerdo con la presente invención de la siguiente manera.

La segunda mitad de las celdas del acumulador se cargó repetidas veces y se formó de acuerdo con la presente invención cargándola primero hasta la marca de carga completa con una corriente de 11 A durante un periodo de tiempo de 15 horas. A continuación se cargó y descargó alternadamente de acuerdo con esta invención, descargando siempre durante 1 minuto con una corriente de 6 A (3,75% respecto a la capacidad nominal de la batería) después de 20 minutos de carga con una corriente de 5 A (3,125% respecto a la capacidad nominal de la batería), y este proceso completo de carga y descarga se repitió durante un periodo de tiempo de 20 horas. Después, la batería se cargó adicionalmente descargando siempre durante 2 minutos con una corriente de 4 A (2,5% respecto a la capacidad nominal de la batería) después de 20 minutos de carga con una corriente de 3 A (1,87% respecto

a la capacidad nominal de la batería) durante un periodo de tiempo adicional de 24 horas.

El resultado fue un aumento de la capacidad de la batería al 132% del valor de su capacidad nominal.

5 **Ejemplo 2**

Se elabora una preparación para una batería de plomo añadiendo en primer lugar 60 ml de ácido sulfúrico con una densidad de $1,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a un litro de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30%. Después se añaden 10 a la solución resultante 10 g de sacáridos, es decir, en forma de glucosa técnicamente pura, así como 1 g de bicarbonato sódico técnicamente puro y 2 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico. La combinación se mezcla hasta que todos los ingredientes se 15 hayan disuelto, momento en que el agente regenerador está lista para el uso.

Un acumulador de tracción usado durante 5 años con una tensión nominal de 24 V y una capacidad nominal de 400 Ah, que presentaba una capacidad reducida a por 20 debajo de aproximadamente el 30% de la Cn, se regeneró con el agente regenerador de acuerdo con esta invención. La preparación se añadió a cada una de las celdas en dos fases a intervalos de 10 minutos tras ajustar los niveles de electrolito en las celdas de la batería. En cada fase 25 se añadieron 80 ml del agente regenerador. Tras cesar la reacción química al cabo de aproximadamente 20 minutos, la batería se cargó con una corriente de 50 A hasta que comenzó el desprendimiento de gases. Después, la batería se formó por recarga con una corriente de 8 A durante un 30 periodo de tiempo de 60 horas. El resultado de la regeneración fue una ecualización capacitiva de las celdas de la batería con una capacidad del 102% de la Cn, alcanzada después de la regeneración.

Después del ensayo de capacidad, esta batería se 35 regeneró adicionalmente de acuerdo con la presente

- 22 -

invención por carga y descarga al nivel de descarga convencional, descargándola con una corriente de 5 A (1,25% respecto a la capacidad nominal de la batería) y cargándola cada 10 minutos durante 2 minutos con una 5 corriente de 16 A (4,0% respecto a la capacidad nominal de la batería) hasta reducir la tensión a 1,6 V en la celda más débil. Fue posible seguir este proceso durante aproximadamente 30 minutos. Después se aplicó a la 10 batería una carga del 10% de la capacidad y el proceso de descarga y carga se repitió 3 veces. A continuación, la batería se cargó con una corriente de 16 A hasta la marca 15 de carga completa, se descargó con una corriente de 48 A (12% respecto a la capacidad nominal de la batería) durante 10 minutos y se recargó repetidamente con una corriente constante de 3 A durante un periodo de tiempo de 18 horas.

Durante el ensayo de capacidad se detectó un aumento en la capacidad del 118%.

Ejemplo 3

20 Esta realización no forma parte de la invención si no que representa el estado de la técnica, que es útil para entender la invención.

Un acumulador de tracción OPzS con una tensión nominal de 12 V y una capacidad nominal de 280 Ah se puso 25 en funcionamiento 8 años antes durante un periodo de tiempo de 12 meses y después se almacenó sin electrolito, el cual se retiró de él. Debido al largo periodo de almacenamiento, las placas de los electrodos estaban dañadas por capas de sulfatación irreversible formadas 30 sobre ellas.

Después de 4 años, esta batería se regeneró con el siguiente agente regenerador preparado con 10 g de bicarbonato sódico técnicamente puro, 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 5 g de 35 sacáridos en forma de glucosa sólida y 5 g de tetraborato

- 23 -

sódico técnicamente puro, añadido a 1 litro de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%. El tetraborato sódico se puede sustituir total o parcialmente por difosfato.

5 Esta batería se almacenó durante 8 años en un ambiente no convencional y sus electrodos estaban fuertemente oxidados. Tras la dosificación repetida del agente regenerador y tras la carga se alcanzó con él una capacidad del 102% de la Cn.

10 Este acumulador se regeneró de acuerdo con la presente invención en dos fases. En la primera fase se cargó con una corriente constante del orden de 4,5 A (1,6% respecto a la capacidad nominal de la batería). Para la recarga se usó un recargador de la compañía checa
15 Condata en un modo de recarga especial, con un impulso negativo durante un periodo de tiempo de 20 horas, en el cual se completa la primera fase de regeneración de acuerdo con la presente invención. Antes de la recarga adicional en la segunda fase, la batería se descargó con
20 una corriente de 50 A (17,85% respecto a la capacidad nominal de la batería). En la segunda fase de recarga la batería se cargó y descargó alternadamente de acuerdo con esta invención, descargándose siempre durante 1 minuto con una corriente de 12 A (4,28% respecto a la capacidad
25 nominal de la batería) después de 20 minutos de carga con una corriente de 8 A (2,85% respecto a la capacidad nominal de la batería), ascendiendo la duración de este ciclo completo de carga y descarga a 24 horas. Una vez detenido el proceso de carga, se realizó un ensayo de
30 capacidad, el cual mostró un nivel de capacidad de la batería del 120% de la Cn.

Ejemplo 4

Tampoco esta realización forma parte de la invención si no que representa el estado de la técnica, que es útil para entender la invención.

En los ejemplos anteriores, el agente regenerador especificado era de un solo componente en forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico en la que estaban disueltos o habían 5 reaccionado los demás componentes.

En este ejemplo, el agente regenerador especificado es binario, siendo un componente líquido y el otro sólido.

El componente líquido consta de una solución acuosa 10 de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico en la que entre el 93% y el 99% es peróxido de hidrógeno acuoso a una concentración del 1% al 40% y entre el 1% y el 7% es ácido sulfúrico a una concentración de 1 a 1,32 g·cm⁻³.

El componente sólido consta de 20% a 60% de 15 sacáridos en forma sólida y/o aldehídos y/o sus derivados, de 15% a 50% en peso de bicarbonato sódico y/o carbonato potásico en forma sólida o carbonato de litio y de 20% a 60% en peso de peroxoborato sódico y/o tetraborato sódico y/o difosfato sódico en forma sólida. 20 El primer componente contiene asimismo entre 0,3 g y 10 g de una solución acuosa de derivados de oxilignina y/o lejía sulfítica al 10%-50%.

En primer lugar se añade a la batería el componente sólido. Por cada litro de electrolito de la batería se 25 añaden entre 0,3 g y 15 g de un componente fijo. Después se añaden entre 30 ml y 70 ml del componente líquido por litro de electrolito de la batería en dos porciones sucesivas, generándose el agente regenerador directamente en el electrolito.

En el plazo de 15 a 20 minutos tiene lugar en la batería una reacción química, después de la cual comienza a cargarse la batería con, por ejemplo, una corriente de 0,1 Cn. Cuando comienza a desprenderse gas en la batería después de la carga, se efectúa la carga final de la 35 batería con una corriente formadora de 0,01 a 0,02 Cn, es

- 25 -

decir, del 1% al 2% del valor de su capacidad nominal.

Este tipo de agente regenerador es adecuado para todos los tipos de baterías de plomo con electrolitos llenos de ácido sulfúrico.

En un ejemplo concreto, el agente regenerador especificado se aplicó a una batería central J2 de 72 Ah - 24 V con una capacidad reducida del 35% de su valor nominal, añadiendo a cada celda de la batería 12 g del componente regenerador sólido en forma de polvo, preparado por mezclado de 30 g de glucosa técnicamente pura, 15 g de bicarbonato sódico y 55 g de peroxoborato sódico. Transcurridos aproximadamente 10 minutos se añadieron a cada celda 15 ml de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35% estabilizada con ácido sulfúrico, es decir, 5 ml de ácido sulfúrico con una densidad de $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ por litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35%. Después, el acumulador se cargó y descargó repetidas veces y se formó al final con una corriente formadora. En el ensayo de capacidad la batería ensayada mostró una capacidad del 106% de su valor nominal.

Esta batería se regeneró adicionalmente de la siguiente manera de acuerdo con la presente invención. El acumulador se cargó con una corriente de 5,7 A (8% respecto a la capacidad nominal de la batería) hasta alcanzar el estado en que comienza el intenso desprendimiento de gases de los electrodos. Después, el acumulador se descargó momentáneamente con una corriente de 10,8 A (15% respecto a la capacidad nominal de la batería) durante un periodo de tiempo de 7 minutos. Seguidamente se cargó el acumulador en dos fases con una corriente constante de 1,3 A (1,8% respecto a la capacidad nominal de la batería) durante un periodo de tiempo de 20 horas. Después la batería se desconectó durante un periodo de tiempo de 10 minutos.

- 26 -

En la fase siguiente la batería se recargó con una corriente constante de 1,5 A (1,5% respecto a la capacidad nominal de la batería) durante un periodo de tiempo adicional de 40 horas.

5 La capacidad final global de la batería ascendió al 114% de su valor de capacidad nominal.

Ejemplo 5

Se usa el agente regenerador de acuerdo con la presente invención del ejemplo 1, con la diferencia de 10 que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno es del 1% al 10%. Este agente regenerador es adecuado para la regeneración gradual durante el funcionamiento de la batería. En lugar de reemplazar regularmente el electrolito evaporado con agua destilada, este agente 15 regenerador se echa en la batería según demanda.

En un ejemplo concreto, el agente regenerador se prepara para baterías de plomo añadiendo 60 ml de ácido sulfúrico con una densidad de $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 1 litro de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 10%. Se 20 añaden a la solución resultante 5 g de sacáridos, es decir, en forma de glucosa técnicamente pura, así como 1 g de bicarbonato sódico técnicamente puro. Finalmente se añaden 2 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico.

25 El compuesto se mezcla, lo que proporciona el agente regenerador listo para el uso.

Este agente regenerador se usó en una batería de plomo en la que, tras expirar el periodo de garantía de la batería de arranque 55 Ah - 12 V, se echó durante toda 30 su vida útil regularmente el agente regenerador en lugar de agua destilada. El acumulador en cuestión se usó durante más de 5 años tras expirar el periodo de garantía, con buenas capacidades de arranque incluso a bajas temperaturas inferiores a 20°C negativos.

35 Este ejemplo demuestra el uso del agente regenerador

- 27 -

en una batería de arranque en funcionamiento. Si fuera necesario aumentar la capacidad de una batería de este tipo, es esencial desconectarla de sus funciones para la regeneración y continuar con el procedimiento de
5 regeneración de acuerdo con esta invención. En este caso, la regeneración más similar sería, por ejemplo, la del ejemplo 1, aunque con aproximadamente un tercio de los niveles de corriente y manteniendo los mismos periodos de carga y descarga.

10 Aplicabilidad industrial

El procedimiento para la regeneración de celdas de baterías de plomo con un electrolito de ácido sulfúrico es adecuado tanto para las áreas industriales de baterías y acumuladores centrales, de alumbrado, de tracción y de
15 arranque como para el uso personal, con el fin de prolongar adicionalmente la vida de las celdas o de las baterías completas.

El agente regenerador reivindicado es adecuado para todos los tipos de baterías de plomo con relleno de ácido
20 sulfúrico.

REIVINDICACIONES

1. Agente regenerador para llevar a cabo el procedimiento de regeneración de baterías de plomo con un electrolito de ácido sulfúrico, en el que durante la regeneración se añade al electrolito el aditivo regenerador, basado en peróxido de hidrógeno acuoso y preparado a partir de una mezcla que contiene como electrolito una solución acuosa de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, sacáridos y/o aldehídos o sus derivados, así como bicarbonatos y/o hidróxidos de metales alcalinos o peroxoborato, tetraborato, pirofosfato sódico, después de que al menos una celda o batería se haya cargado y descargado de manera regular sin exceder la tensión nominal ni la capacidad nominal de la batería, caracterizado porque contiene por 1 litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1%-40% entre 1 ml y 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de 1 a $1,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, entre 4,1 g y 10 g de sacáridos en forma sólida y/o aldehídos o sus derivados, entre 0,1 g y 10 g de bicarbonato sódico y/o potásico y/o al menos un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos en forma sólida y entre 0,1 g y 20 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, pudiendo contener también entre 0,1 g y 10 g de peroxoborato sódico y/o tetraborato sódico y/o pirofosfato sódico en forma sólida.
2. Agente regenerador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque contiene entre 0,5 g y 2 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico.
3. Agente regenerador de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque contiene entre 0,1 g y 5 g de

- 29 -

una solución acuosa de derivados de oxilignina y/o lejía sulfítica al 10%-50%.

4. Procedimiento para la regeneración de celdas de baterías de plomo con un electrolito de ácido sulfúrico, en el que el aditivo regenerador basado en peróxido de hidrógeno acuoso se añade al electrolito después de que al menos una celda o batería se haya cargado y descargado de manera regular sin exceder la tensión nominal ni la capacidad nominal de la batería de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se añade al electrolito el agente regenerador que contiene por 1 litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1%-40% entre 1 ml y 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de 15 1 a $1,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, entre 0,1 g y 10 g de sacáridos en forma sólida y/o aldehídos o sus derivados, entre 0,1 g y 10 g de bicarbonato sódico y/o potásico y/o al menos un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos en forma sólida y entre 0,1 g y 20 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, pudiendo contener también entre 0,1 g y 10 g de peroxoborato sódico y/o tetraborato sódico y/o pirofosfato sódico en forma sólida, 25 y se forma al menos una celda o acumulador con un nivel de carga superior al de carga completa por carga y descarga cíclica durante un periodo de tiempo total de 10 a 70 horas, en el cual se carga durante un periodo de tiempo de 15 a 20 minutos con una corriente del 1,1% al 4%, respecto 30 al valor de la capacidad nominal de la celda o del acumulador, y se descarga durante un periodo de tiempo de 0,5 a 2 minutos con una corriente del 0% al 5%, respecto al valor nominal de la capacidad de la celda o del acumulador.

- 30 -

5. Procedimiento de regeneración de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque se forma al menos una celda o acumulador con un nivel de carga superior al de carga completa por carga y descarga cíclica durante un
5 periodo de tiempo total de 10 a 70 horas, en el que se carga cíclicamente durante un periodo de tiempo de 15 a 20 minutos y se descarga durante un periodo de tiempo de 0,5 a 2 minutos en dos fases de formación, cargándose con una corriente del 1,1% al 4% y descargándose con una corriente
10 del 0% al 5%, respecto al valor nominal de la capacidad de la celda o acumulador, en la primera fase, mientras que en la segunda fase la corriente decrece durante la carga a entre el 1,1% y el 3% y durante la descarga a entre el 0% y el 5%, respecto al valor nominal de la capacidad de la
15 celda o del acumulador.

6. Procedimiento de regeneración de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque al menos una celda o acumulador se carga adicionalmente con una corriente constante del 1,1% al 2,1%, respecto al valor nominal de la capacidad de la celda o del acumulador, durante un periodo de tiempo adicional de 20 a 50 horas.

7. Procedimiento de regeneración de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque al menos una celda o acumulador se descarga parcialmente entre la primera y la segunda fase de formación con una corriente del 10% al 30%, respecto al valor nominal de la capacidad de la batería, durante un periodo de 2 a 10 minutos.
30

8. Procedimiento de regeneración de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque antes de la carga con una corriente constante se descarga parcialmente al menos una celda o acumulador con una corriente del 10% al 35 30%, respecto al valor nominal de la capacidad de la

batería, durante un periodo de tiempo de 2 a 10 minutos.

9. Procedimiento de regeneración de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 4 a 8, caracterizado porque antes de su formación se carga al menos una celda o acumulador con una corriente del 5% al 10%, respecto al valor de la capacidad de la batería, hasta que la celda o batería esté completamente cargada y hasta un valor de 2,45 V por celda para celdas o baterías ácidas.

10

10. Procedimiento para la regeneración de celdas de baterías de plomo, en el que el aditivo regenerador basado en peróxido de hidrógeno acuoso se añade al electrolito después de que al menos una celda o batería se haya cargado y descargado de manera regular sin exceder la tensión nominal ni la capacidad nominal de la batería de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se añade al electrolito el agente regenerador que contiene por 1 litro de solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1%-40%

entre 1 ml y 70 ml de ácido sulfúrico con una densidad de 1 a 1,32 g·cm⁻³,

entre 0,1 g y 10 g de sacáridos en forma sólida y/o aldehídos o sus derivados,

25 entre 0,1 g y 10 g de bicarbonato sódico y/o potásico y/o al menos un hidróxido del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos en forma sólida y

entre 0,1 g y 20 g de la sal disódica del ácido dinaftilmetano-disulfónico, pudiendo contener también

30 entre 0,1 g y 10 g de peroxoborato sódico y/o tetraborato sódico y/o pirofosfato sódico en forma sólida,

y se forma la celda o el acumulador completo compuesto por las celdas con un nivel inferior a 1,8 V por carga y descarga cíclica, descargándose durante un periodo de

35 tiempo de 2 a 10 minutos con una corriente del 1% al 4%,

- 32 -

respecto al valor de la capacidad de la batería, y cargándose seguidamente durante un periodo de tiempo de 1 a 2 minutos con una corriente del 3% al 10%, respecto al valor de la capacidad de la batería, hasta reducir la 5 tensión a 1,6 V en la celda o en cualquiera de las celdas de la batería, después de lo cual la batería proporciona entre el 10% y el 15% de su capacidad nominal y el procedimiento completo se repite 2 a 5 veces.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante se ha incorporado exclusivamente para información del lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque las referencias se han compilado con el máximo esmero, no pueden excluirse posibles errores u omisiones, de los cuales no se hace responsable la OEP.

Documentos de patente citados en la descripción

- CS 250340 B1 [0005]
- CS 219246 B1 [0006]
- CZ 200101276 A1 [0007]
- CZ 9503003 A1 [0008]
- US 6100667 A [0009]
- SK 277838 B1 [0012]
- S 262274 B1 [0014] [0051]
- S 271813 B1 [0014] [0023]
- CS 271814 B1 [0014] [0051]
- CS 271768 B1 [0014] [0051]
- CS 278416 B1 [0014]
- CS 260591 B1 [0015] [0016] [0021] [0051]
- CS 272401 B1 [0015] [0017] [0051]
- CZ 278416 B1 [0026] [0028]
- CZ 292524 B1 [0029] [0030]
- CS 186387 B1 [0031]
- CS 263221 B1 [0051]
- CZ 292524 [0064]