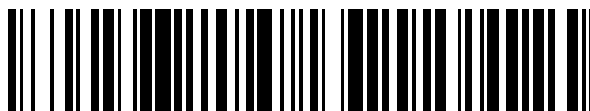


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 716**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/54** (2006.01)

**H01M 10/39** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2014 PCT/JP2014/076304**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15186269**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2014 E 14893809 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3073562**

54 Título: **Método para recuperar el sodio de una batería de sodio-azufre y dispositivo para recuperar el sodio de una batería de sodio-azufre**

30 Prioridad:

**03.06.2014 JP 2014115001**

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

**06.11.2018**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION  
(100.0%)  
3-2, Otemachi 1-chome Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8117, JP**

72 Inventor/es:

**ISHIKAWA SHIGERU;  
TAKAGI MAKOTO y  
WAJIMA EIJI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 688 716 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 recuperar el sodio de una batería de sodio-azufre y dispositivo para recuperar el sodio de una batería de sodio-azufre

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) y un aparato (10) para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50).

10

Se reivindica prioridad en la Solicitud de Patente Japonesa n.º 2014-115001, presentada el 3 de junio de 2014.

**Antecedentes**

15 En los últimos años, como sistema de almacenamiento de energía, ha estado en desarrollo una batería de sodio-azufre (50) (en adelante, una batería de NaS), que es una batería secundaria que usa una reacción entre el sodio (65) y el azufre.

20 Dicha batería de NaS (50) tiene una estructura en la que, por ejemplo, se carga un tubo de electrolito sólido de  $\beta$ -alúmina en un contenedor de electrodo positivo formado de aluminio o similar, se carga azufre en un espacio entre el contenedor de electrodo positivo y el tubo de electrolito sólido de  $\beta$ -alúmina y se carga sodio (65) en el tubo de electrolito sólido de  $\beta$ -alúmina.

25 Además, una batería de NaS (50) tiene una constitución en la cual, por ejemplo, la conductividad iónica de un electrolito sólido de  $\beta$ -alúmina se incrementa en un ambiente de alta temperatura de 300 °C o más para provocar que el sodio (65) y el azufre reaccionen de forma reversible entre sí a través del electrolito sólido, repitiendo así la carga y la descarga. Además, el contenedor de electrodo positivo y el tubo de electrolito sólido de  $\beta$ -alúmina, generalmente, están alojados en un contenedor exterior formado de acero inoxidable o similar para el manejo conveniente de los mismos.

30

Dado que la batería de NaS (50) se deteriora al repetirse la carga y descarga, la batería de NaS (50) tiene una vida útil de aproximadamente 10 años y es necesario tratar adecuadamente la batería de NaS (50) que se ha utilizado durante toda la vida útil. Particularmente, dado que el sodio metálico (65) generado en la batería de NaS (50) cargada reacciona con la humedad y de este modo genera hidrógeno fácilmente, es necesario tratar apropiadamente la batería de NaS (50). Por lo tanto, por ejemplo, los Documentos de Patente 1 a 3 describen varias técnicas para tratar baterías de NaS (50) que se han utilizado durante toda la vida útil.

35

40 Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe un método en el que la batería de NaS se abre en la parte de la boca y se sumerge en un tanque de aceite de calentamiento, y se hace que el sodio fundido fluya desde el interior y se recupere.

40

45 Además, el Documento de Patente 2 propone un método en el que una batería de NaS que se ha utilizado durante toda la vida útil se desmonta y el sodio fundido se elimina en un tanque de parafina y una batería de NaS que tiene una estructura en la que la batería de NaS se desmonta fácilmente.

45

Además, el Documento de Patente 3 propone un método en el que una batería de NaS que se ha utilizado durante toda la vida útil se corta con una tapa de electrodo, el contenedor de electrodo positivo o el tubo de electrolito sólido se rompe y la batería de NaS se incinera en exceso de aire.

50 El Documento de Patente 4 describe un método de desmontaje automático para reciclar una batería de NaS usada, en la que se perfora una parte terminal superior de la batería de NaS, la batería se invierte, el sodio se recupera en una capa de aceite, la parte superior y la parte inferior de un contenedor de electrodo positivo se cortan, una parte del cuerpo se corta longitudinalmente, se desensambla un electrodo de azufre ( $\text{NaS}_x$ ) y se separa un elemento de aluminio de un elemento de acero inoxidable, en el que el proceso se lleva a cabo automáticamente.

55

60 El Documento de Patente 5 describe un proceso para recuperar Na de una celda de NaS gastada, que incluye las etapas de formar una abertura en una celda de NaS gastada, fluyendo Na fundido desde un interior de la celda de NaS a través de la abertura en un contenedor de aceite de calentamiento, pasando el Na fundido a través de un filtro colocado en el contenedor de aceite de calentamiento para eliminar el polvo metálico, recogiendo el Na fundido en una parte inferior del contenedor de aceite de calentamiento utilizando una diferencia de gravedad específica entre el Na y el aceite fundido, y tomando el Na desde el lado exterior del filtro.

60

**Documentos de la técnica anterior****Documentos de patente**

- 5 Documento de Patente 1: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º H08-088029.  
 Documento de Patente 2: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º H10-144362  
 Documento de Patente 3: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º H06-060915  
 Documento de Patente 4: IP 2006-073 (21) 6  
 Documento de Patente 5: US 5 785 732

10

**Sumario de la invención****Problema técnico**

15 En los últimos años, las baterías de NaS (50) se han puesto en práctica, y se han utilizado varias baterías de NaS (50). Dado que la vida útil de la batería de NaS (50) es de aproximadamente 10 años, como se ha descrito anteriormente, se espera que, en el futuro, se eliminen numerosas baterías de NaS (50). Por lo tanto, existe una demanda para el tratamiento eficiente de eliminación de baterías de NaS (50).

20 Sin embargo, en los métodos de tratamiento descritos en los Documentos de Patente 1 y 2, cuando el sodio metálico (65) entra en contacto con el oxígeno, se genera calor debido a una reacción de oxidación y, por lo tanto, es necesario eliminar el sodio fundido (65) en un estado en el que la batería de NaS (50) está sumergida en parafina fundida o similar, lo que dificulta la manipulación. Como resultado, existe el problema de que el tratamiento de eliminación de baterías de NaS (50) no puede llevarse a cabo de manera eficiente.

25

Además, en el método de tratamiento descrito en el Documento de Patente 3, ya que el sodio (65) y el azufre reaccionan entre sí y, por lo tanto, se eliminan al mismo tiempo al incinerar una batería de NaS (50) que se ha utilizado durante la toda la vida útil en exceso de aire, a diferencia de los métodos descritos anteriormente, el sodio metálico (65) no se manipula directamente. Sin embargo, dado que es necesario cortar la batería de NaS (50) en la

30

tapa del electrodo o romper el contenedor del electrodo positivo y el tubo de electrolito sólido para hacer que el sodio (65) o el azufre fluyan hacia afuera, existe la preocupación de que el sodio metálico (65) puede filtrarse fuera del horno de incineración durante el corte o la rotura.

35 La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias descritas anteriormente, y un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para recuperar el sodio (65) de una batería de NaS (50) y un aparato (10) para recuperar el sodio (65) de una batería de NaS (50) en la que una batería de NaS (50) eliminada puede tratarse eficazmente combinando un aparato de tratamiento de incineración con el aparato de recuperación (10).

**40 Solución al problema**

Para resolver el problema descrito anteriormente, según un aspecto del método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) de la presente invención, se proporciona un método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) en un estado cargado que contiene sodio (65) y azufre en un contenedor de batería (51), el método que comprende:

45

una etapa de inserción de boquilla para insertar una boquilla (21) a la que se suministra un líquido de tratamiento (41) desde una parte de suministro de líquido de tratamiento (12) al interior del contenedor de batería (51);

50

una etapa de reacción de inyectar un líquido de tratamiento (41) desde la boquilla (21) hacia el sodio (65) alojado en una parte de alojamiento de sodio (55) en el contenedor de la batería (51) y hacer reaccionar el sodio (65) con el líquido de tratamiento (41) para generar un líquido de reacción (42); y

una etapa de circulación de recoger el líquido de reacción (42), ajustar la concentración y la temperatura del líquido de reacción recogido (42) para generar el líquido de tratamiento (41) y devolver el líquido de tratamiento generado (41) a la parte de suministro del líquido de tratamiento (12); en el que

55

en la etapa de reacción, mientras la cantidad total de sodio (65) se hace reaccionar con el líquido de tratamiento (41), el líquido de tratamiento (41) se inyecta continuamente hacia el sodio (65).

60 Según el aspecto del método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) de la presente invención, debido a la etapa de reacción de inyectar continuamente el líquido de tratamiento (41) hacia el sodio (65) para provocar que el líquido de tratamiento (41) reaccione con el sodio (65) y recuperar el sodio (65) en forma de líquido de reacción (42) obtenido de la reacción con el líquido de tratamiento (41), se suprime el aumento de temperatura causado por el calor de reacción entre el sodio (65) y un líquido de tratamiento (41), y es posible recuperar el sodio (65) de forma segura y eficiente en una batería de NaS (50).

65 En el aspecto de la presente invención, el líquido de tratamiento (41) puede ser una solución acuosa de hidróxido de sodio.

Cuando la solución acuosa de hidróxido de sodio se usa como líquido de tratamiento (41), es posible controlar eficazmente la velocidad de reacción del sodio (65) y producir el líquido de tratamiento (41) a un bajo costo.

5 En el aspecto de la presente invención, cuando la concentración (% en peso) está representada por  $x$  y la temperatura del líquido ( $^{\circ}\text{C}$ ) está representada por  $y$ , la concentración y la temperatura del líquido de tratamiento pueden establecerse de modo que caigan dentro de un intervalo rodeado por las siguientes expresiones lineales,  $x = 30$ ,  $x = 50$ ,  $y = 15$ ,  $y = 55$ ,  $y = 2x - 20$  e  $y = 2x - 70$ .

10 Cuando la concentración y la temperatura del líquido de la solución acuosa de hidróxido de sodio se ajustan para que caigan dentro del intervalo descrito anteriormente, la velocidad de reacción del líquido de tratamiento (41) con el sodio (65) se vuelve excesivamente rápida, de modo que se previene un aumento excesivo en la temperatura del sodio (65) debido al calor de reacción y se previene la imposibilidad de un tratamiento eficiente debido a la velocidad de reacción excesivamente lenta del líquido de tratamiento (41) con el sodio y el consiguiente tiempo prolongado necesario para recuperar el sodio (65) de la batería de NaS (50).

15 En el aspecto de la presente invención, se puede determinar que la reacción del sodio (65) ha cesado cuando la temperatura del líquido de tratamiento (41) y la temperatura del líquido de reacción (42) se igualan a entre sí, y puede detenerse el suministro del líquido de tratamiento (41).

20 Según un aspecto, se proporciona un aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) utilizada en el método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según el método descrito anteriormente, el aparato que comprende:

25 una boquilla (21) configurada para inyectar el líquido de tratamiento (41) hacia el sodio (65) en la parte de alojamiento de sodio (55) mientras está en un estado donde la boquilla (21) se inserta en la parte de alojamiento de sodio (55);  
 una parte de suministro de líquido de tratamiento (12) configurada para suministrar el líquido de tratamiento (41) a la boquilla (21);  
 30 una parte de recuperación de líquido de reacción (13) configurada para recuperar el líquido de reacción (42) obtenido a partir de una reacción entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65); y  
 una parte de tratamiento de circulación configurada para devolver el líquido de reacción (42) a la parte de suministro de líquido de tratamiento (12) como líquido de tratamiento (41) después de ajustar la concentración y la temperatura del líquido de reacción (42), en el que  
 35 un dispositivo de movimiento de boquilla (22) configurado para mover verticalmente la boquilla (21) para mantener un cierto intervalo de separación entre una superficie expuesta (65a) del sodio (65) y una parte de inyección (21a) de la boquilla (21).

Según el aspecto del aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) de la presente invención, cuando se recupera el sodio (65) de una batería de NaS (50) que se ha utilizado durante la toda la vida útil, es posible recuperar el sodio (65) en forma de líquido de reacción (42) obtenido de una reacción entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) inyectando continuamente el líquido de tratamiento (41) hacia el sodio (65) desde la boquilla (21) para hacer que el líquido de tratamiento (41) reaccione con el sodio (65). Con una estructura capaz de inyectar continuamente el líquido de tratamiento (41), se suprime un aumento de temperatura causado por el calor de reacción entre el sodio (65) y el líquido de tratamiento (41), y es posible recuperar el sodio de manera segura y eficiente (65) en una batería de NaS (50).

40 En el aspecto de la presente invención, el aparato está provisto de un dispositivo de movimiento de la boquilla (22) para mover verticalmente la boquilla (21) para mantener un cierto intervalo de separación entre una superficie expuesta (65a) del sodio (65) y una parte de inyección (21a) de la boquilla (21).

50 Por lo tanto, incluso cuando la ubicación de la superficie expuesta (65a) del sodio (65) disminuye a medida que avanza la reacción, es posible evitar una gran variación en la velocidad de reacción entre el sodio (65) y el líquido de tratamiento (41) inyectando de forma fiable el líquido de tratamiento (41) en la superficie expuesta (65a) del sodio (65).

55 En el aspecto de la presente invención, la parte de tratamiento de circulación (14) puede incluir un dispensador de agua (34) para disminuir la concentración del líquido de reacción (42) y un refrigerador (34) para disminuir la temperatura de la reacción líquido (42).

60 Cuando se proporciona el dispensador de agua (34), el líquido de tratamiento (41) se puede reciclar fácilmente simplemente añadiendo agua para diluir el líquido de reacción (42), y es posible reducir el coste del tratamiento de sodio (65). Además, cuando se proporciona el refrigerador (34), es posible ajustar el líquido de tratamiento (41) obtenido reciclando el líquido de reacción (42) que ha generado calor en la etapa de reacción a una temperatura adecuada para la etapa de reacción.

65

En el aspecto de la presente invención, el aparato puede estar provisto de un primer detector de temperatura (25) configurado para medir la temperatura del líquido de tratamiento (41), un segundo detector de temperatura (29) configurado para medir la temperatura del líquido de reacción (42) y una unidad de control (31) configurada para controlar la parte de suministro de líquido de tratamiento (12) después de comparar la temperatura del líquido de tratamiento (41) y la temperatura del líquido de reacción (42) y determinar la aparición de una reacción del sodio (65) en la parte de alojamiento de sodio (55).

Por lo tanto, la aparición de una reacción del sodio (65) en la parte de alojamiento de sodio (55) se detecta fácilmente simplemente comparando la temperatura del líquido de tratamiento (41) y la temperatura del líquido de reacción (42), y es posible llevar a cabo el suministro del líquido de tratamiento (41) en un momento preciso.

En el aspecto de la presente invención, el aparato puede estar provisto de una cámara (11) para alojar la batería de sodio-azufre (50), una parte de suministro de gas inerte (16) para suministrar un gas inerte a la cámara (11), y un dispositivo de expulsión (17) para expulsar gas inflamable de la cámara (11).

Por lo tanto, incluso cuando, por ejemplo, se genera gas inflamable debido a la reacción entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65), es posible descargar de forma segura el gas inflamable sin causar que el gas inflamable reaccione con el oxígeno y similares en el aire.

En el aspecto de la presente invención, cuando la temperatura del líquido de tratamiento (41) y la temperatura del líquido de reacción (42) se igualan entre sí, la unidad de control (31) puede determinar que la reacción del sodio (65) ha cesado y no se genera más calor de reacción y controla la parte de suministro de líquido de tratamiento (12) para detener el suministro del líquido de tratamiento (41) a la boquilla (21).

Por lo tanto, es posible detectar de forma fiable y fácilmente que no hay sodio remanente (65) al usar el hecho de que, mientras el líquido de tratamiento (41) reacciona con el sodio (65), la temperatura del líquido de reacción (42) es mayor que la temperatura del líquido de tratamiento (41) debido al calor de reacción.

#### Efectos ventajosos de la invención

Según el aspecto del aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de NaS (50) de la presente invención y el aspecto del método para recuperar el sodio (65) de una batería de NaS (50) usando el mismo aparato, es posible tratar de manera eficiente y segura una batería de NaS eliminada (50).

#### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista en sección que ilustra un ejemplo de una batería de NaS (50).

La Fig. 2 es una vista de configuración que ilustra un aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de NaS (50) de la presente invención.

La Fig. 3 es un diagrama de flujo que ilustra un método para recuperar el sodio (65) de la batería de NaS (50) de la presente invención de una manera gradual.

La Fig. 4 es una vista de configuración que ilustra una instalación continua de fabricación de cobre utilizada para el tratamiento de la batería de NaS (50) después de la recuperación de sodio (65).

La Fig. 5 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo de tratamiento de la batería de NaS (50) después de la recuperación de sodio (65).

La Fig. 6 es un gráfico que ilustra un ejemplo de validación de la presente invención.

#### Descripción de formas de realización

(Batería de NaS) (50)

En primer lugar se describirá un ejemplo de la estructura de una batería de NaS (50) a la que se aplica la presente invención.

La Fig. 1 es una vista en sección que ilustra un ejemplo de la batería de NaS (50) en un estado cargado.

Una batería de NaS (50) incluye un contenedor de electrodo positivo (53) que es un contenedor hermético, un tubo de electrolito sólido (55) alojado en el contenedor de electrodo positivo (53) y un contenedor exterior (contenedor de batería) (51) que aloja el contenedor de electrodo positivo (53) y el tubo de electrolito sólido (55). En este caso, el contenedor exterior (51) (es decir, la forma exterior de la batería de NaS (50)) está conformado, por ejemplo, con una forma cilíndrica que tiene un diámetro de 90 mm y una longitud de 520 mm.

En la parte superior del contenedor de electrodo positivo (53), se forma una parte de soporte (54) que sobresale hacia adentro en la dirección radial, y un elemento aislante circular (57) está dispuesto sobre la parte de soporte (54). El elemento aislante circular (57) se ajusta entre la superficie circunferencial interna del contenedor de electrodo positivo (53) y la superficie circunferencial externa del tubo de electrolito sólido (parte de alojamiento de sodio) (55). Se

proporciona una tapa de electrodo (59) en el elemento aislante circular (57).

Es decir, la presente realización tiene una constitución en la que el interior del contenedor de electrodo positivo (53) se cierra herméticamente al aire proporcionando la tapa del electrodo (59) en una parte de abertura del contenedor de electrodo positivo (53).

Además, en un estado en el que se carga la batería de NaS (50), se carga un solo cuerpo de sodio metálico (en lo sucesivo, denominado sodio) (65) en el interior del tubo de electrolito sólido (parte de alojamiento de sodio) (55). Además, en un espacio entre el contenedor de electrodo positivo (53) y el tubo de electrolito sólido (55), se proporciona un electrodo de azufre (67) obtenido empapando fieltro de grafito con azufre.

Además, un electrodo positivo (61) está conectado al extremo superior del contenedor de electrodo positivo (53), y un terminal de electrodo negativo (62) está provisto en la tapa de electrodo (59).

El contenedor de electrodo positivo (53) está formado, por ejemplo, de aluminio, y el contenedor exterior (contenedor de batería) (51) está formado, por ejemplo, de acero inoxidable que contiene níquel. Además, el tubo de electrolito sólido (parte de alojamiento de sodio) (55) está formado de  $\beta$ -alúmina. Además, el elemento aislante circular (57) está formado de  $\alpha$ -alúmina, y la tapa del electrodo (59) está formada de aluminio o similar. Además, el terminal de electrodo positivo (61) y el terminal de electrodo negativo (62) están formados, por ejemplo, de aluminio.

La batería de NaS (50) que tiene la constitución descrita anteriormente tiene una constitución en la que el sodio (Na) (65) cargado en el interior del tubo de electrolito sólido (55) y el azufre (S) que está dispuesto fuera del tubo de electrolito sólido (55) se hacen reaccionar entre sí a través del tubo de electrolito sólido (55) formado de  $\beta$ -alúmina, realizando de ese modo la carga y la descarga.

Es decir, la carga y la descarga se repiten con reacciones reversibles de  $2\text{Na} + \text{XS} \rightarrow \text{Na}_2\text{Sx}$  (descarga) y  $\text{Na}_2\text{Sx} \rightarrow 2\text{Na} + \text{XS}$  (carga). En este caso, el polisulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{Sx}$ ) generado por la reacción está presente en el electrodo de azufre (67) descrito anteriormente. Por lo tanto, en un estado de descarga, no hay sodio (65) en el interior del tubo de electrolito sólido (55), y el tubo de electrolito sólido cae en un estado vacío, y, en un estado cargado, el interior del electrolito sólido el tubo (55) se llena con el sodio (65).

A continuación, se describirá un aparato para recuperar el sodio (65) de la batería de NaS (50) (en lo sucesivo, denominado aparato para recuperar el sodio (65)) y un método para recuperar el sodio (65) de la batería de NaS (50) (en lo sucesivo, denominado método para recuperar el sodio (65)) de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. Las formas de realización individuales que se describen a continuación son las descripciones específicas para una mejor comprensión de su esencia. Además, en los dibujos utilizados en las siguientes descripciones, hay casos en los que, por conveniencia, las partes consideradas como partes principales se ilustran de forma ampliada para facilitar la comprensión de las características de la presente invención, y las relaciones dimensionales y similares de los constituyentes individuales no son siempre las mismas que los de los constituyentes reales.

(Aparato para recuperar el sodio (65))

La Fig. 2 es una vista de configuración que ilustra el aparato para recuperar el sodio (65) de la presente invención.

Un aparato (10) para recuperar el sodio (65) (10) que se describirá a continuación es un aparato (10) para recuperar el sodio (65) incluido en la batería de NaS (50) en forma de líquido de reacción (42) y, específicamente, es un aparato para recuperar el sodio (65) en forma de solución acuosa de hidróxido de sodio.

El aparato (10) para recuperar el sodio (65) incluye una cámara (11) que aloja la batería de NaS (50), una parte de suministro de líquido de tratamiento (12), una parte de recuperación de líquido de reacción (13) y una parte de tratamiento de circulación (14).

La cámara (11) está formada, por ejemplo, por una placa de acero como un todo y tiene un espacio para alojar la batería de NaS (50) en la misma. Un dispositivo de suministro de gas inerte (16) está conectado a la cámara (11). El dispositivo de suministro de gas inerte (16) está constituido por una fuente de gas nitrógeno que suministra un gas inerte, por ejemplo, gas nitrógeno, una válvula de control de la velocidad de flujo y similares. Un espacio en la cámara (11), en el que está alojada la batería de NaS (50), se llena con un gas inerte utilizando el dispositivo de suministro de gas inerte (16). Como gas inerte que se suministra al interior de la cámara (11), además de gas nitrógeno, se puede usar gas argón o similar.

Además, el dispositivo de escape (17) está formado en la cámara (11). El dispositivo de escape (17) está dispuesto, por ejemplo, encima de la ubicación de instalación de la batería de NaS (50) en la cámara (11) y descarga el gas inflamable generado por una reacción química entre el sodio (65) en la batería de NaS (50) descrita a continuación y el líquido de tratamiento (41), por ejemplo, hidrógeno gaseoso fuera de la cámara (11). El dispositivo de escape (17) está formado, por ejemplo, de un ventilador con una especificación de protección contra explosiones y similares.

En la parte superior de la cámara (11), se forma una boquilla (21). La boquilla (21) se inserta en el interior del tubo de electrolito sólido (parte de alojamiento de sodio) (55) e inyecta un líquido de tratamiento (41) desde una parte de inyección (21) hacia el sodio (65) durante el tratamiento de la batería de NaS (50). La boquilla (21) descrita anteriormente está conectada a la parte de suministro de líquido de tratamiento (12), y el líquido de tratamiento (41) se suministra desde la parte de suministro de líquido de tratamiento (12). La boquilla (21) está formada de, por ejemplo, un tubo hueco de acero inoxidable que tiene un diámetro en un intervalo de aproximadamente 10 mm a 20 mm.

La boquilla (21) descrita anteriormente está soportada por el dispositivo de movimiento de la boquilla (22). El dispositivo de movimiento de la boquilla (22) está formado, por ejemplo, por un cilindro hidráulico y similares y mueve verticalmente la boquilla (21). El dispositivo de movimiento de la boquilla (22) se controla usando una unidad de control (31).

La parte de suministro de líquido de tratamiento (12) es una parte para suministrar el líquido de tratamiento (41) a la boquilla (21) y está compuesta de un tanque de líquido de tratamiento (23) que almacena el líquido de tratamiento (41), una válvula 24 para controlar el caudal del líquido de tratamiento (41), un sensor de temperatura (primer detector de temperatura) 25 para detectar la temperatura del líquido de tratamiento (41), una bomba 26 para enviar el líquido de tratamiento (41) y varias tuberías.

Como tanque de líquido de tratamiento (23), se usa un tanque que tiene una capacidad que es igual o mayor que la cantidad líquida del líquido de tratamiento (41) necesario para el tratamiento de al menos un lote de baterías de NaS (50). Además, el tanque de líquido de tratamiento (23) se instala en un lugar más alto que la ubicación de instalación de la cámara (11) para que el líquido de tratamiento (41) pueda fluir naturalmente hacia la boquilla (21) sin usar la bomba (26). El grado de apertura y cierre de la válvula (24) se controla utilizando la unidad de control (31). Los datos de temperatura del líquido de tratamiento (41) detectado mediante el sensor de temperatura (primer detector de temperatura) (25) se introducen en la unidad de control (31).

La parte de recuperación de líquido de reacción (13) recupera un líquido de reacción (42) generado a partir de una reacción entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) en la batería de NaS (50). La parte de recuperación de líquido de reacción (13) está compuesta de un sumidero (27) formado en la parte inferior de la cámara (11), un tanque de líquido de reacción (28) para almacenar temporalmente el líquido de reacción (42) recogido utilizando el sumidero (27), un sensor de temperatura (segundo detector de temperatura) (29) dispuesto en las inmediaciones del extremo frontal de la boquilla (21) para detectar la temperatura del líquido de reacción (42) y varias tuberías. El tanque de líquido de reacción (28) se instala en un lugar más bajo que la ubicación de la instalación de la cámara (11) de modo que el líquido de reacción (42) del sumidero (27) pueda recuperarse a través de un flujo descendente natural. Los datos de temperatura del líquido de reacción (42) detectado usando el sensor de temperatura (segundo detector de temperatura) (29) se introducen en la unidad de control (31).

La parte de tratamiento de circulación (14) está compuesta por un dispensador de agua (33), un refrigerador (34), una bomba (35) y varias tuberías. El dispensador de agua (33) añade agua al líquido de reacción (42) suministrado desde el tanque de líquido de reacción (28) y mezcla el agua y el líquido de reacción, y está formado de un mezclador (no ilustrado) para reciclar el líquido de reacción como un líquido de tratamiento (41), un sensor de concentración (48), un sensor de temperatura (tercer detector de temperatura) (49) y similares.

Específicamente, el dispensador de agua (33) mezcla agua en una solución acuosa de NaOH que tiene una segunda concentración, que es más alta que una primera concentración, obtenida de una reacción entre el líquido de tratamiento (41) formado de una solución acuosa de NaOH que tiene la primera concentración y el sodio (65) para reproducir una solución acuosa de NaOH que tiene la primera concentración. En este momento, la concentración de la solución acuosa de NaOH se mide apropiadamente usando el sensor de concentración (48), y la cantidad de agua a añadir se controla de modo que la solución acuosa de NaOH tenga la primera concentración.

El refrigerador (34) está formado, por ejemplo, por un intercambiador de calor (no ilustrado), el sensor de temperatura (tercer detector de temperatura) (49) y similares. El refrigerador (34) enfría el líquido de tratamiento (41) generado usando el dispensador de agua (33) a una temperatura predeterminada. El líquido de tratamiento (41) se puede enfriar, por ejemplo, intercambiando calor con agua para diluir el líquido de reacción (42) que se usa en el dispensador de agua (33).

La bomba (35) suministra el líquido de tratamiento (41) ajustado a una temperatura y concentración predeterminadas hacia el tanque de líquido de tratamiento (23) instalado en un lugar más alto que la cámara (11). La bomba (35) se controla usando la unidad de control (31).

La unidad de control (31) que controla el funcionamiento de todo el aparato para recuperar el sodio (10) está formada de, por ejemplo, un ordenador personal, una interfaz, cables de entrada y salida, y similares.

65

(Método para recuperar el sodio)

A continuación, se describirá el método para recuperar el sodio (65) de la presente invención que usa el aparato para recuperar el sodio (10) que tiene la constitución descrita anteriormente con referencia a las Figs. 2 y 3.

5 La Fig. 3 es un diagrama de flujo que ilustra el método para recuperar el sodio (65) de la presente invención de una manera gradual.

10 Cuando se recupera el sodio de la batería de NaS (50) que se ha utilizado durante toda la vida útil utilizando el aparato para recuperar el sodio (10) de la presente invención, primero, se forma un orificio en la tapa del electrodo (59) como pretratamiento.

15 Como batería de NaS (50) a tratar usando el aparato para recuperar el sodio (10) de la presente invención, se usa una batería que ha sido llevada a un estado cargado de antemano, es decir, un estado en el que el sodio (65) está presente dentro del tubo de electrolito sólido (parte de alojamiento de sodio) (55).

20 El diámetro del orificio formado en la tapa del electrodo (59) es mayor que el diámetro de la boquilla (21) en el aparato para recuperar el sodio (10) y, por ejemplo, puede estar en un intervalo de aproximadamente 20 mm a 30 mm. Un orificio que tiene el diámetro pequeño descrito anteriormente puede formarse fácilmente usando un pasador o similar, la preocupación de la generación de chispa durante el procesamiento es pequeña en comparación con el procesamiento de corte o similar, y es posible evitar la ignición de sodio.

25 A través de este orificio en la tapa del electrodo (59), en la etapa de reacción descrita a continuación, se inserta la boquilla (21) y el líquido de reacción (42) que ha reaccionado con el sodio (65) se desborda y se escapa.

30 A continuación, la batería de NaS (50) que tiene el orificio formado en la tapa del electrodo (59) está alojada en la cámara (11) del aparato para recuperar el sodio (10) de la presente invención. El interior de la cámara (11) ya está lleno, por ejemplo, de gas nitrógeno utilizando el dispositivo de suministro de gas inerte (16). El dispositivo de suministro de gas inerte (16) preferiblemente suministra gas nitrógeno, que es un gas inerte, hacia la cámara (11) a un caudal predeterminado mientras se está tratando la batería de NaS (50).

35 A continuación, la boquilla (21) se inserta en el interior del tubo de electrolito sólido (55) en la batería de NaS (50) accionando el dispositivo de movimiento de la boquilla (22) (S1). Además, el líquido de tratamiento (41) se inyecta hacia el sodio (65) desde el tanque de líquido de tratamiento (23) a un caudal predeterminado haciendo funcionar la bomba (26) en la parte de suministro de líquido de tratamiento (12) y el tratamiento el líquido (41) y el sodio (65) se hacen reaccionar entre sí (etapa de reacción: S2).

40 Como líquido de tratamiento (41), se usa una solución acuosa de hidróxido de sodio. Una solución acuosa de hidróxido de sodio reacciona con el sodio (65) en un estado en el que la velocidad de reacción se suprime más que la del agua. Por ejemplo, cuando se inyecta agua hacia el sodio, se produce una reacción violenta; sin embargo, cuando se inyecta hidróxido de sodio, la cantidad de NaOH recién generado a partir de una reacción entre el agua en la solución acuosa de hidróxido de sodio y el sodio se suprime debido al NaOH que ya está incluido en la solución acuosa. Por lo tanto, el sodio altamente reactivo (65) se hace reaccionar con agua a una velocidad de reacción suprimida, generando NaOH.

45 La concentración de la solución acuosa de hidróxido de sodio que constituye el líquido de tratamiento (41) se ajusta preferiblemente en un intervalo del 30 % en peso al 50 % en peso. Cuando la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico es inferior al 30 % en peso, la velocidad de reacción con respecto al sodio (65) es demasiado rápida, y existe la preocupación de que el sodio (65) pueda fundirse debido al calor de reacción, que no es preferible. Por otra parte, cuando la concentración supera el 50 % en peso, la velocidad de reacción con respecto al sodio (65) disminuye significativamente, y existe la preocupación de que sea imposible el tratamiento eficiente de la batería de NaS (50). La concentración del líquido de tratamiento (41) se puede ajustar usando el dispensador de agua (33).

50 La temperatura de la solución acuosa de hidróxido de sodio que constituye el líquido de tratamiento (41) se ajusta preferiblemente en un intervalo de 15 °C a 55 °C. La velocidad de reacción entre la solución acuosa de hidróxido de sodio y el sodio varía dependiendo de la temperatura del líquido de la solución acuosa de hidróxido de sodio. Cuando la temperatura de la solución acuosa de hidróxido de sodio es inferior a 15 °C, la velocidad de reacción con respecto al sodio (65) disminuye significativamente, y existe la preocupación de que pueda ser imposible el tratamiento eficiente de la batería de NaS (50). Por otro lado, cuando la temperatura de la solución acuosa de hidróxido de sodio excede los 55 °C, el sodio (65) se separa, se transforma en grumos de sodio y fluye hacia la cámara (11), lo que no es preferible. La temperatura del líquido de tratamiento (41) puede ajustarse usando el refrigerador (34).

65 Cuando el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) reaccionan entre sí, en un caso en el que la concentración del líquido de tratamiento (41) es baja, es necesario disminuir la temperatura del líquido para controlar la reacción, y, en



un caso en el que la temperatura del líquido es alta, es necesario aumentar la concentración del líquido de tratamiento (41) para controlar la reacción. Es decir, para controlar el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) para que reaccionen juntos de manera segura y eficiente, es necesario mantener la concentración y la temperatura del líquido de tratamiento (41), básicamente, en una correlación positiva. En la presente realización, cuando la concentración (% en peso) del líquido de tratamiento (41) está representada por  $x$  y la temperatura del líquido ( $^{\circ}\text{C}$ ) está representada por  $y$ , la concentración y la temperatura del líquido se establecen de modo que caigan en un intervalo rodeado por las siguientes expresiones lineales,  $x = 30$ ,  $x = 50$ ,  $y = 15$ ,  $y = 55$ ,  $y = 2x - 20$ , e  $y = 2x - 70$ . Un gráfico que ilustra el intervalo de la concentración y la temperatura del líquido descrito anteriormente se ilustra en la Fig. 6. El intervalo combinado óptimo de la concentración y la temperatura del líquido se describirá en un ejemplo de validación que se describe a continuación.

A través de la etapa de reacción S2, la solución acuosa de hidróxido de sodio que constituye el líquido de tratamiento (41) reacciona con el sodio (65) y genera así hidróxido de sodio, y se genera un líquido de reacción (42) que tiene una concentración mayor que la solución acuosa de hidróxido de sodio del líquido de tratamiento (41). El líquido de reacción (42) descrito anteriormente tiene una concentración de hidróxido de sodio que es aproximadamente del 1 % al 5 % más alta que la del líquido de tratamiento (41). Además, el sodio (65) presente dentro del tubo de electrolito sólido (55) se recupera en forma de hidróxido de sodio y disminuye gradualmente.

El dispositivo de movimiento de la boquilla (22) reduce gradualmente la ubicación de la boquilla (21) hacia la parte inferior del tubo de electrolito sólido (55) según disminuye el sodio (65) en el tubo de electrolito sólido (55) a medida que avanza la reacción. Por lo tanto, el intervalo  $W$  entre la parte de inyección (21a) de la boquilla (21) y una superficie expuesta (65a) del sodio (65) se mantiene a una distancia en un intervalo predeterminado mientras el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) reaccionan entre sí.

En la etapa en la que el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) reaccionan entre sí y así se genera el líquido de reacción (42), la temperatura del líquido en las inmediaciones de la superficie expuesta (65a) del sodio (65) pasa a ser una temperatura elevada debido a una reacción exotérmica; sin embargo, cuando la boquilla (21) desciende según disminuye el sodio (65) a medida que avanza la reacción para mantener el intervalo  $W$  a una distancia predeterminada, el líquido de tratamiento (41) a una temperatura predeterminada fluye continuamente en las inmediaciones de la superficie expuesta (65a) del sodio (65). Por lo tanto, se previene un progreso brusco de la reacción del sodio (65) y, por lo tanto, es posible eliminar establemente el sodio (65) en forma de hidróxido sódico a una velocidad de reacción predeterminada.

La boquilla (21) puede descenderse usando el dispositivo de movimiento de la boquilla (22) según la fase de la superficie expuesta (65a) que disminuye basándose en la velocidad de reacción previamente estimada del sodio (65). Además, también es posible controlar la disminución de la boquilla (21) basándose en la información de localización obtenida proporcionando una parte de medición de distancia láser o similar en la parte superior de la cámara (11) y midiendo continuamente la ubicación de la superficie expuesta (65a) del sodio (65).

Además, la boquilla (21) puede descenderse usando el dispositivo de movimiento de la boquilla (22) de una manera gradual (intermitente) o continua.

Además, en la etapa de hacer que el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) reaccionen entre sí para generar el líquido de reacción (42), aunque se genera hidrógeno gaseoso, este hidrógeno gaseoso se expulsa rápidamente desde el interior de la cámara (11) usando el dispositivo de escape (17). Además, dado que el interior de la cámara (11) se llena con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno gaseoso, utilizando el dispositivo de suministro de gas inerte (16), es posible extraer de forma estable el hidrógeno gaseoso generado en la etapa de reacción sin permitir que el hidrógeno gaseoso reaccione con oxígeno gaseoso o similar.

El líquido de reacción (42) generado a partir de la reacción entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) se desborda del contenedor exterior (contenedor de batería) (51) en la batería de NaS (50) y se recibe en el sumidero (27) en la parte inferior de la cámara (11) que constituye la parte de recuperación de líquido de reacción (13). Además, el líquido de reacción fluye desde el sumidero (27) al tanque de líquido de reacción (28). El líquido de reacción (42) se almacena temporalmente en el tanque de líquido de reacción (28).

El líquido de reacción (42) en el tanque de líquido de reacción (28) se trata usando la parte de tratamiento de circulación (14) y se devuelve al tanque de líquido de tratamiento (23) en forma de líquido de tratamiento (41). El líquido de reacción (42) suministrado desde el tanque de líquido de reacción (28) se mezcla primero con agua añadida usando el dispensador de agua (33). Por lo tanto, la concentración del líquido de reacción (42) se diluye. Específicamente, la solución acuosa de NaOH (líquido de reacción) (42) que tiene la segunda concentración, que es más alta que la primera concentración, obtenida de la reacción entre el líquido de tratamiento (41) formado de la solución acuosa de NaOH que tiene la primera concentración y el sodio (65) se mezcla con agua, y se devuelve a una solución acuosa de NaOH (líquido de tratamiento) (41) que tiene la primera concentración. En este momento, la concentración de la solución acuosa de NaOH se mide apropiadamente usando el sensor de concentración (48), y la cantidad de agua a añadir se controla de modo que la solución acuosa de NaOH tenga la primera concentración.

La concentración de la solución acuosa de hidróxido de sodio, que es el líquido de tratamiento (41) generado (reproducido) usando el dispensador de agua (33), se ajusta en un intervalo del 30 % en peso al 48 % en peso. En la presente realización, el líquido de reacción se diluye para producir una solución acuosa de hidróxido de sodio que tiene una concentración del 36 % en peso como líquido de tratamiento (41).

5 En el dispensador de agua (33), es preferible formar un camino de flujo para agotar parte del líquido de tratamiento generado (reproducido) (41) sin devolver el líquido de tratamiento descrito anteriormente al tanque de líquido de reacción (28). Dado que la cantidad total del líquido de tratamiento (41) generado (reproducido) por la dilución del líquido de reacción (42) generado a partir de la reacción entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) aumenta  
10 continuamente, la cantidad total del líquido de tratamiento (41) que circula en el aparato para recuperar el sodio (10) se puede mantener a un nivel constante mediante la extracción de parte del líquido de tratamiento (41).

El líquido de tratamiento (41) generado (reproducido) usando el dispensador de agua (33) se enfría utilizando el refrigerador (34) para alcanzar una temperatura predeterminada, por ejemplo, una temperatura en un intervalo de  
15 30 °C a 60 °C. Dado que el líquido de tratamiento (41) generado usando el dispensador de agua (33) a menudo alcanza una temperatura elevada debido al calor de reacción en la etapa de reacción, el líquido de tratamiento (41) se enfría intercambiando calor con el agua para dilución utilizada en el dispensador de agua (33). En la presente realización, el líquido de tratamiento (41) se enfría de modo que la temperatura del líquido alcance 35 °C.

20 Mediante los procesos descritos anteriormente, el líquido de reacción (42) se recicla como líquido de tratamiento (41) que tiene una concentración del 36 % en peso y una temperatura del líquido de 35 °C usando el dispensador de agua (33) y el refrigerador (34) que constituye la parte de tratamiento de circulación (14) (etapa de circulación: S3). Después de eso, el líquido de tratamiento (41) generado en la parte de tratamiento de circulación (14) se suministra hacia el tanque de líquido de tratamiento (23) usando la bomba (35).

25 Aunque es difícil observar la cantidad de sodio (65) que queda en el tubo de electrolito sólido (55), que está disminuyendo continuamente en la etapa de reacción S2, desde el exterior, es posible detectar el punto final al cual se hace reaccionar todo el sodio (65), comparando las temperaturas del líquido de tratamiento (41) y del líquido de reacción (41) (S4).

30 Es decir, durante el tratamiento de la batería de NaS (50), la unidad de control (31) compara la temperatura del líquido de tratamiento (41) que se suministra hacia la batería de NaS (50), que se mide utilizando el sensor de temperatura (primer detector de temperatura) (25) en la parte de suministro de líquido de tratamiento (12) y la temperatura del líquido de reacción (42) después de la reacción con el sodio (65), que se mide usando el sensor de  
35 temperatura (segundo detector de temperatura) (29) en la parte de recuperación de líquido de reacción (13). Además, como punto final se determina punto en el tiempo en el que las temperaturas del líquido de tratamiento (41) y del líquido de reacción (42) se vuelven casi iguales entre sí, en el cual todo el sodio (65) ha reaccionado con el líquido de tratamiento (41) y desaparece así, y la válvula (24) que controla el caudal del líquido de tratamiento (41) se cierra para detener el suministro del líquido de tratamiento (41). Como se ha descrito anteriormente, puede  
40 detectarse un caso en el que la cantidad restante de sodio (65) llega a cero de forma fiable y fácilmente usando el hecho de que, mientras el líquido de tratamiento (41) reacciona con el sodio (65), la temperatura del líquido de reacción (42) es más alta que la temperatura del líquido de tratamiento (41) debido al calor de reacción.

45 Cuando el sodio (65) presente dentro del tubo de electrolito sólido (55) en la batería de NaS (50) reacciona con el líquido de tratamiento (41) para convertirse en hidróxido de sodio, y el hidróxido de sodio se recupera en forma del líquido de reacción (42) a través de las etapas descritas anteriormente, se completa el tratamiento del sodio (65) en la batería de NaS (50) (S5).

50 En la etapa de reacción descrita anteriormente, en un caso en el que la temperatura del líquido de reacción (42) medida usando el sensor de temperatura (tercer detector de temperatura) (49) es mayor que un valor previamente establecido, la unidad de control (31) determina la reacción como una reacción anormal entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65). Además, también es preferible proporcionar, por ejemplo, un mecanismo inverso (no  
55 ilustrado) o similar para invertir o similar la batería de NaS (50) bajo el tratamiento para agotar rápidamente el líquido de tratamiento (41) en la batería de NaS (50) y así detener la reacción del sodio (65).

Además, en un caso en el que la energía suministrada al aparato para recuperar el sodio (10) se bloquea debido a un corte de energía o similar, se previene un aumento anormal en la temperatura del líquido de reacción (42) suministrando el líquido de tratamiento (41) a través de un flujo descendente natural. Es decir, dado que el tanque de líquido de tratamiento (22) está instalado en un lugar más alto que la ubicación de instalación de la cámara (11),  
60 es posible hacer que el líquido de tratamiento (41) fluya naturalmente hacia la boquilla (21) sin la impulsión de la bomba (26) debido a un corte de energía. Además, el tanque de líquido de tratamiento (23) tiene una capacidad que es igual o mayor que la cantidad líquida del líquido de tratamiento (41) necesario para el tratamiento de eliminación de al menos un lote de baterías de NaS (49). Por lo tanto, es posible recuperar de forma segura el sodio (65) en al menos un lote de baterías de NaS (50) en forma de hidróxido de sodio incluso cuando no se suministra potencia al  
65 aparato para recuperar el sodio (10).

Como se ha descrito anteriormente, según el aparato (10) para recuperar el sodio (65) de la presente invención o el método para recuperar el sodio (65) de la presente invención usando el mismo aparato (10), cuando el sodio (65) se recupera de la batería de NaS (50) que se ha utilizado durante toda la vida útil, es posible suprimir un aumento en la temperatura del sodio (65) debido al calor de reacción y recuperar de manera segura y eficiente el sodio (65) usando el líquido de tratamiento (41), por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio, inyectando continuamente el líquido de tratamiento desde la boquilla (21) hacia el sodio (65) para provocar que el líquido de tratamiento y el sodio reaccionen entre sí y recuperar el sodio.

La batería de NaS (50) a partir de la cual se ha recuperado el sodio (65) a través de las etapas descritas anteriormente se trata usando, por ejemplo, una instalación continua de fabricación de cobre (10) (no reivindicada).

La Fig. 4 es una vista de configuración que ilustra un ejemplo de la instalación continua de fabricación de cobre (10) (que no se reivindica).

Una instalación continua de fabricación de cobre (10)1 tiene un horno de fundición (11)1 para generar un cuerpo fundido que tiene mata M y escoria Sg calentando y fundiendo la concentración de cobre, que es una materia prima, un horno de separación (103) para separar la mata M y la escoria Sg generadas en el horno de fundición (111), un horno de fabricación de cobre (104) para generar cobre grueso C y escoria Sg mediante la oxidación adicional de la mata M separada en el horno de separación (103) y un horno de purificación (105) para generar cobre de mayor calidad mediante la purificación del cobre grueso C generado en el horno de fabricación de cobre (104). El horno de fundición (111), el horno de separación (103), el horno de fabricación de cobre (104) y el horno de purificación (105) están acoplados entre sí a través de los tubos (106A), (106B) y (106C), y están provistos verticalmente en este orden para que el cuerpo fundido se mueva secuencialmente a través del horno de fundición (111), el horno de separación (103), el horno de fabricación de cobre (104) y el horno de purificación (105) por acción de la gravedad.

En el horno de fundición 111 y el horno de fabricación de cobre (104), las lanzas (115) y (107), que se componen de una pluralidad de tubos para suministrar concentrado de cobre, aire enriquecido con oxígeno, un disolvente, un agente refrigerante, y similares en los hornos, están provistas de modo que sean capaces de moverse verticalmente a través de los techos de los hornos, y en las partes de techo de los hornos se proporcionan aberturas de escape para expulsar el gas generado en el interior de los hornos. Las calderas (118) y (108) están conectadas a las aberturas de escape.

El horno de separación (103) es un horno para separar la mata M y la escoria Sg en el cuerpo fundido enviado desde el horno de fundición (111) usando la diferencia en gravedad específica, y se forma una capa de la escoria Sg que tiene una pequeña gravedad específica sobre una capa de la mata M que tiene una gran gravedad específica. En el horno de separación (103), se inserta una pluralidad de electrodos (109) en un estado en el que los extremos inferiores de los mismos están sumergidos en la escoria. En el horno de separación (103), la temperatura del cuerpo fundido se mantiene introduciendo una corriente alterna trifásica en los electrodos (109) desde un transformador para generar julios de calor.

Para refinar cobre en la instalación de fabricación continua de cobre (101), se insufla concentrado de cobre seco y un fundente (arena de sílice, cal o similar) en el cuerpo fundido en el horno de fundición (111) usando la lanza (115) junto con aire enriquecido en oxígeno. En el horno de fundición (111), se procede a la reacción de fusión y oxidación de la materia prima, y se generan la mata M formada por una mezcla que contiene sulfuro de cobre y sulfuro de hierro como componentes principales y la escoria Sg compuesta de vetillas en la concentración de cobre, el disolvente, óxido de hierro, y similares. La mata M y la escoria Sg se envían al horno de separación (103) a través del tubo (106A), y se separan en una capa inferior de la mata M y una capa superior de la escoria Sg usando la diferencia de gravedad específica en el horno de separación.

La escoria Sg separada en el horno de separación (103) se recupera utilizando un dispositivo existente de recuperación de escoria. Además, el gas que contiene azufre tal como el SO<sub>2</sub> gaseoso generado en el horno de fundición (111) y similares se envía a una planta de ácido sulfúrico y se recupera en forma de ácido sulfúrico o sulfato cálcico (CaSO<sub>4</sub>).

La mata M separada en el horno de separación (103) se envía al horno de fabricación de cobre (104) a través del tubo (106B). En el horno de fabricación de cobre (104), se insufla un flujo junto con aire para oxidar el azufre y un componente de hierro en la mata M, y se obtiene cobre grueso C que tiene una pureza del 98,5 % o superior. El cobre grueso C generado continuamente en el horno de fabricación de cobre (104) se inyecta en el horno de purificación (105) a través del tubo (106C) y se transforma en una materia prima de cobre.

La Fig. 5 es un diagrama de flujo que ilustra una etapa de tratamiento de la batería de NaS (50) después de la recuperación de sodio (65) en la que se usa la instalación de fabricación continua de cobre (no reivindicada).

La batería de NaS (50) a partir de la cual se ha recuperado el sodio (65) se inyecta en el horno de fundición (111) (etapa de inyección S11). La batería de NaS (50) inyectada en el horno de fusión (111) se sumerge en el cuerpo fundido que tiene una temperatura alta, por ejemplo, en un intervalo de 1220 °C a 1240 °C y se funde (etapa de

fusión S12). Por lo tanto, el contenedor exterior (51), el contenedor de electrodo positivo (53) y el tubo de electrolito sólido (55) de la batería de NaS (50) se funden, y el azufre (S) cargado en la batería de NaS también fluye hacia el horno de fundición (111).

5 En este caso, el azufre (S) que fluye hacia el horno de fundición (111) se oxida debido al oxígeno en el horno de fundición (111) y de esta forma se convierte en SO<sub>2</sub> gaseoso y similar, se recupera a través de una admisión (no ilustrada) o la caldera (118) junto con el gas que contiene azufre generado a partir de sulfuro de cobre, sulfuro de hierro o similares, y se envía a una planta de ácido sulfúrico no ilustrada.

10 Además, el polisulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>) presente en el electrodo de azufre (67) (véase la Fig. 1) se separa en un componente de sodio y un componente de azufre, el componente de sodio se absorbe en la escoria Sg y el componente de azufre se convierte en SO<sub>2</sub> gaseoso o similar y se recupera.

15 Además, con respecto al contenedor exterior (51) (véase la Fig. 1) formado de acero inoxidable, se recupera un componente de níquel en forma de sulfato de níquel grueso, y otros componentes se oxidan y se absorben en la escoria Sg.

20 El contenedor de electrodo positivo (53), la tapa del electrodo (59), el terminal de electrodo positivo (61) y el terminal de electrodo negativo (62) que también están formados de aluminio se oxidan y se absorben en la escoria Sg.

El tubo de electrolito sólido (55) y el elemento aislante circular (57) que están formados de alúmina se absorben en la escoria Sg tal como están.

25 Además, el fieltro de grafito que constituye el electrodo de azufre (67) se quema en el horno de fundición (111) y se expulsa a través de la admisión (no ilustrada) y la caldera (118) como gas de escape.

30 La escoria Sg generada en el horno de fundición (111) se transfiere al horno de separación (103) a través de una abertura de expulsión del cuerpo fundido (no ilustrada) junto con la mata M. Además, como se ha descrito anteriormente, la escoria Sg se separa de la mata M en el horno de separación (103) y se recupera. La escoria Sg se inactiva y solidifica dejando caer escoria fundida Sg en una corriente de agua, por lo que se produce escoria triturada con agua que tiene un diámetro de grano de aproximadamente 2 mm. La escoria triturada con agua se reutiliza como materia prima de cemento, un material de chorro de arena, un agregado fino de hormigón o similar.

35 Además, el componente de azufre, que se envía a una planta de azufre en forma de SO<sub>2</sub> gaseoso, se recupera como ácido sulfúrico y sulfato de calcio.

De la manera descrita anteriormente, se pueden tratar todos los elementos que constituyen la batería de NaS (50).

40 La solución acuosa de hidróxido sódico obtenida usando el método para recuperar el sodio (65) de la presente invención puede usarse como agente neutralizante con respecto a un líquido ácido generado en un lugar de refinado de cobre.

45 En la presente realización, se ha ejemplificado el aparato para recuperar el sodio (10) para tratar una sola batería de NaS (50); sin embargo, adicionalmente, también es preferible proporcionar una constitución en la que, por ejemplo, se proporcione una cámara capaz de albergar una pluralidad de baterías de NaS (50), haya dispuesta una pluralidad de boquillas (21), y el sodio (65) de la pluralidad de baterías de NaS (50) se hace reaccionar colectivamente y se recupera.

50 Además, en la presente realización, la solución acuosa de hidróxido de sodio se ha ejemplificado como líquido de tratamiento (41); sin embargo, adicionalmente, también es posible usar un líquido que no sea la solución acuosa de hidróxido de sodio, siempre que el líquido tenga una velocidad de reacción más suprimida con el sodio (65) que la del agua. Los ejemplos del líquido de tratamiento descrito anteriormente incluyen una solución acuosa de hidróxido de potasio y similares.

55 Además, en la presente realización, se ha descrito (no reivindicado) un ejemplo de tratamiento en el que se usa la instalación de fabricación continua de cobre como método para tratar la batería de NaS (50) a partir de la cual se ha recuperado sodio. Aunque se ha descrito el caso en el que la batería de NaS (50) a partir de la cual se ha recuperado el sodio (65) se ha tratado utilizando el horno de fundición en la instalación continua de fabricación de cobre, se puede utilizar un horno de fundición en otra instalación de horno de refinado de cobre, por ejemplo, un horno de fundición en una instalación de fundición rápida. Es posible emplear varios métodos de tratamiento tales como un método en el que una batería de NaS (50) a partir de la cual se ha recuperado el sodio (65) se desmonta en elementos constituyentes individuales y luego se recupera.

60

## Ejemplos

5 A continuación, se mostrarán los resultados de validación obtenidos validando los intervalos de la combinación óptima de la concentración y la temperatura del líquido de soluciones acuosas de hidróxido de sodio que son los líquidos de tratamiento usados en la presente invención. En la validación, se prepararon soluciones acuosas de hidróxido de sodio que tenían respectivamente concentraciones del 30, 36, 40, 44 y 48 (% en peso), las soluciones acuosas de hidróxido de sodio que tenían la concentración respectiva se ajustaron de modo que las temperaturas del líquido alcanzaran 15, 25, 35, 45 y 55 (°C), y se midió el tiempo necesario para que reaccionara todo el sodio en cada batería de NaS (50) (con una capacidad de sodio de 800 g).

10 Los resultados de la medición se ilustran en la Fig. 6. En el gráfico ilustrado en la Fig. 6, los puntos de medición se indican con círculos blancos, y los valores numéricos que se muestran en las inmediaciones de los puntos de medición respectivos indican el tiempo (minutos) necesario para que reaccione todo el sodio. Además, el punto de medición marcado con \*1 indica un estado en el que el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) reaccionan excesivamente entre sí, el sodio sin reaccionar (65) se separó en forma de grumo y se observó la salida de sodio (65) a la cámara (11). El punto de medición marcado con \*2 indica un estado en el cual el sodio (65) no reaccionó completamente incluso después de que transcurrió una hora desde el inicio de la reacción y, por lo tanto, quedó algo de sodio (65). Los estados marcados con \*1 y \*2 están fuera del intervalo de las condiciones óptimas.

20 Según los resultados ilustrados en la Fig. 6, cuando el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) reaccionan entre sí, si la concentración y la temperatura del líquido de tratamiento (41) se establecen de manera que caigan en un intervalo rodeado por las siguientes expresiones lineales,  $x = 30$ ,  $x = 50$ ,  $y = 15$ ,  $y = 55$ ,  $y = 2x - 20$ , e  $y = 2x - 70$ , en el que la concentración (% en peso) está representada por  $x$  y la temperatura del líquido (°C) está representada por  $y$ , es posible recuperar de forma fiable todo el sodio (65) en forma de hidróxido de sodio evitando la desventaja en la que la velocidad de reacción del líquido de tratamiento (41) con el sodio (65) se vuelve excesivamente rápida, la temperatura del sodio (65) aumenta excesivamente debido al calor de reacción, y el sodio (65) que no ha reaccionado se separa en forma de grumos y fluye hacia la cámara (11). Además, es posible recuperar eficientemente el sodio (65) en un corto período de tiempo evitando un caso en el que la velocidad de reacción del líquido de tratamiento (41) y el sodio (65) se vuelve excesivamente lenta y, por lo tanto, el tiempo necesario para recuperar el sodio (65) de una batería de NaS (50) excede una hora, lo que hace imposible un tratamiento eficiente.

## Aplicabilidad industrial

35 Según el aspecto del método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) de la presente invención y el aspecto del aparato (10) para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) a los que se aplica este método, es posible tratar de manera eficiente y segura las baterías de NaS (50).

Por lo tanto, la presente invención es aplicable industrialmente.

## 40 Lista de símbolos de referencia

10	APARATO PARA RECUPERAR SODIO (APARATO PARA RECUPERAR SODIO DE LA BATERIA DE NaS)
11	CÁMARA
45	12 PARTE DE SUMINISTRO DE LÍQUIDO DE TRATAMIENTO
	13 PARTE DE RECUPERACIÓN DE LÍQUIDO DE REACCIÓN
	14 PARTE DE TRATAMIENTO DE CIRCULACIÓN
	21 BOQUILLA
	22 DISPOSITIVO DE MOVIMIENTO DE BOQUILLAS
50	23 TANQUE DE LÍQUIDO DE TRATAMIENTO
	31 UNIDAD DE CONTROL
	33 DISPENSADOR DE AGUA
	34 REFRIGERADOR
	41 LÍQUIDO DE TRATAMIENTO
55	42 LÍQUIDO DE REACCIÓN
	50 BATERÍA DE NaS
	55 TUBO DE ELECTROLITO SÓLIDO (PARTE DE ALOJAMIENTO DE SODIO)
	65 SODIO

60

## REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) en un estado cargado que contiene sodio (65) y azufre en un contenedor de batería (51), comprendiendo el método:
- 5 una etapa de inserción de boquilla para insertar una boquilla (21) a la que se suministra un líquido de tratamiento (41) desde una parte de suministro de líquido de tratamiento (12) al interior del contenedor de batería (51);  
una etapa de reacción de inyección de un líquido de tratamiento (41) desde la boquilla (21) hacia el sodio (65) alojado en una parte de alojamiento de sodio (55) en el contenedor de la batería (51) y hacer reaccionar el sodio (65) con el líquido de tratamiento (41) para generar un líquido de reacción (42); y  
10 una etapa de circulación de recoger el líquido de reacción (42), ajustar la concentración y la temperatura del líquido de reacción recogido (42) para generar el líquido de tratamiento (41) y devolver el líquido de tratamiento generado (41) a la parte de suministro del líquido de tratamiento (12); en donde  
15 en la etapa de reacción, mientras se hace reaccionar la cantidad total de sodio (65) con el líquido de tratamiento (41), se inyecta el líquido de tratamiento (41) continuamente hacia el sodio (65).
2. El método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según la reivindicación 1, en el que el líquido de tratamiento (41) es una solución acuosa de hidróxido de sodio.
- 20 3. El método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según la reivindicación 2, en el que cuando la concentración (% en peso) está representada por  $x$  y la temperatura del líquido ( $^{\circ}\text{C}$ ) está representada por  $y$ , la concentración y la temperatura del líquido de tratamiento se establecen de modo que caigan en un intervalo rodeado por las siguientes expresiones lineales,  $x = 30$ ,  $x = 50$ ,  $y = 15$ ,  $y = 55$ ,  $y = 2x - 20$ , e  $y = 2x - 70$ .
- 25 4. El método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se determina que la reacción del sodio (65) ha cesado cuando la temperatura del líquido de tratamiento (41) y la temperatura del líquido de reacción (42) se igualan entre sí, y el suministro del líquido de tratamiento (41) se detiene.
- 30 5. Un aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) usado en el método para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo el aparato:
- 35 una boquilla (21) configurada para inyectar el líquido de tratamiento (41) hacia el sodio (65) en la parte de alojamiento de sodio (55) mientras está en un estado donde la boquilla (21) se inserta en la parte de alojamiento de sodio (55);  
una parte de suministro de líquido de tratamiento (12) configurada para suministrar el líquido de tratamiento (41) a la boquilla (21);  
40 una parte de recuperación de líquido de reacción (13) configurada para recuperar el líquido de reacción (42) obtenido a partir de una reacción entre el líquido de tratamiento (41) y el sodio (65); y  
una parte de tratamiento de circulación configurada para devolver el líquido de reacción (42) a la parte de suministro de líquido de tratamiento (12) como líquido de tratamiento (41) después de ajustar la concentración y la temperatura del líquido de reacción (42), en donde  
45 un dispositivo de movimiento de boquilla (22) configurado para mover verticalmente la boquilla (21) para mantener un cierto intervalo de separación entre una superficie expuesta (65a) del sodio (65) y una parte de inyección (21a) de la boquilla (21).
6. El aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según la reivindicación 5, en el que la parte de tratamiento de circulación (14) está provista de un dispensador de agua (34) para disminuir la concentración del líquido de reacción (42) y un refrigerador (34) para disminuir la temperatura del líquido de reacción (42).
- 50 7. El aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según las reivindicaciones 5 o 6, comprendiendo además el aparato:
- 55 un primer detector de temperatura (25) configurado para medir la temperatura del líquido de tratamiento (41);  
un segundo detector de temperatura (29) configurado para medir la temperatura del líquido de reacción (42); y  
una parte de control (31) configurada para controlar la parte de suministro de líquido de tratamiento (12) después de comparar la temperatura del líquido de tratamiento (41) y la temperatura del líquido de reacción (42) y  
60 determinar la aparición de una reacción del sodio (65) en la parte de alojamiento de sodio (55),
8. El aparato para recuperar el sodio (65) de una batería de sodio-azufre (50) según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, comprendiendo además el aparato:
- 65 una cámara (11) configurada para alojar la batería de sodio-azufre (50);  
una parte de suministro de gas inerte (16) configurada para suministrar un gas inerte a la cámara (11); y

un dispositivo de escape (17) configurado para extraer el gas inflamable de la cámara (11).

FIG. 1

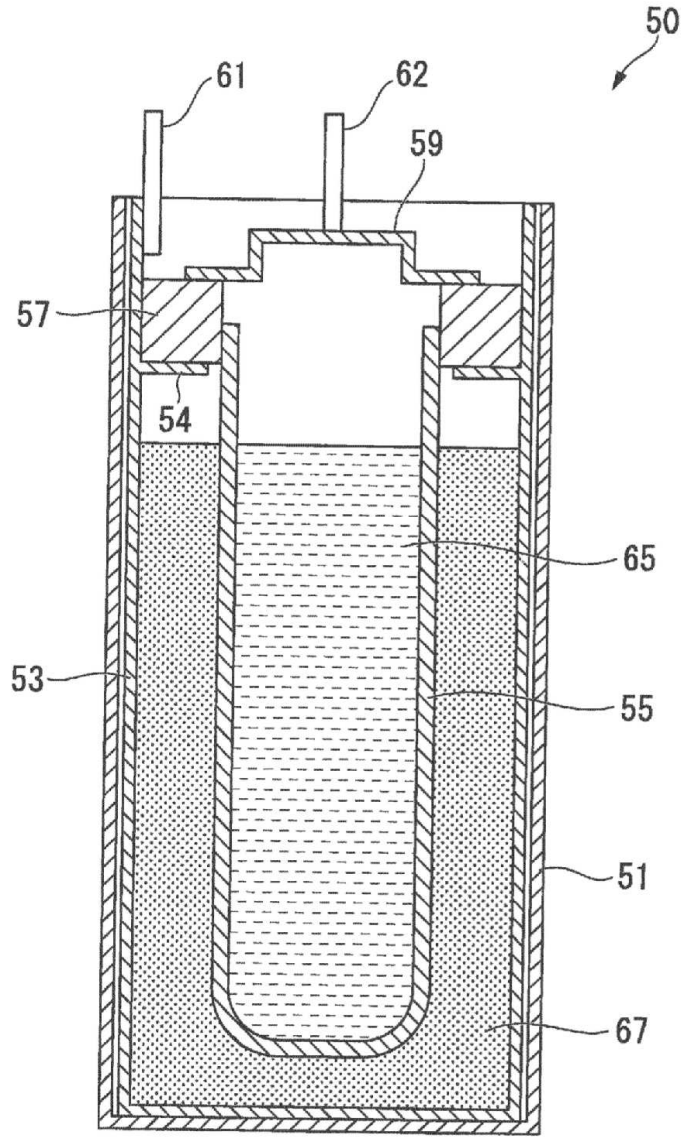






FIG. 3

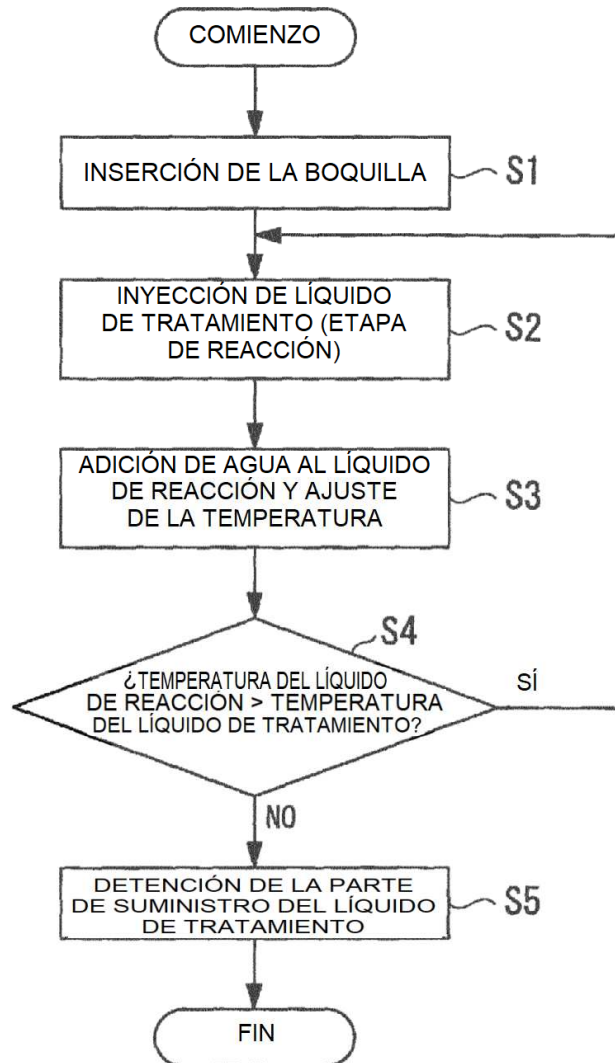


FIG. 4

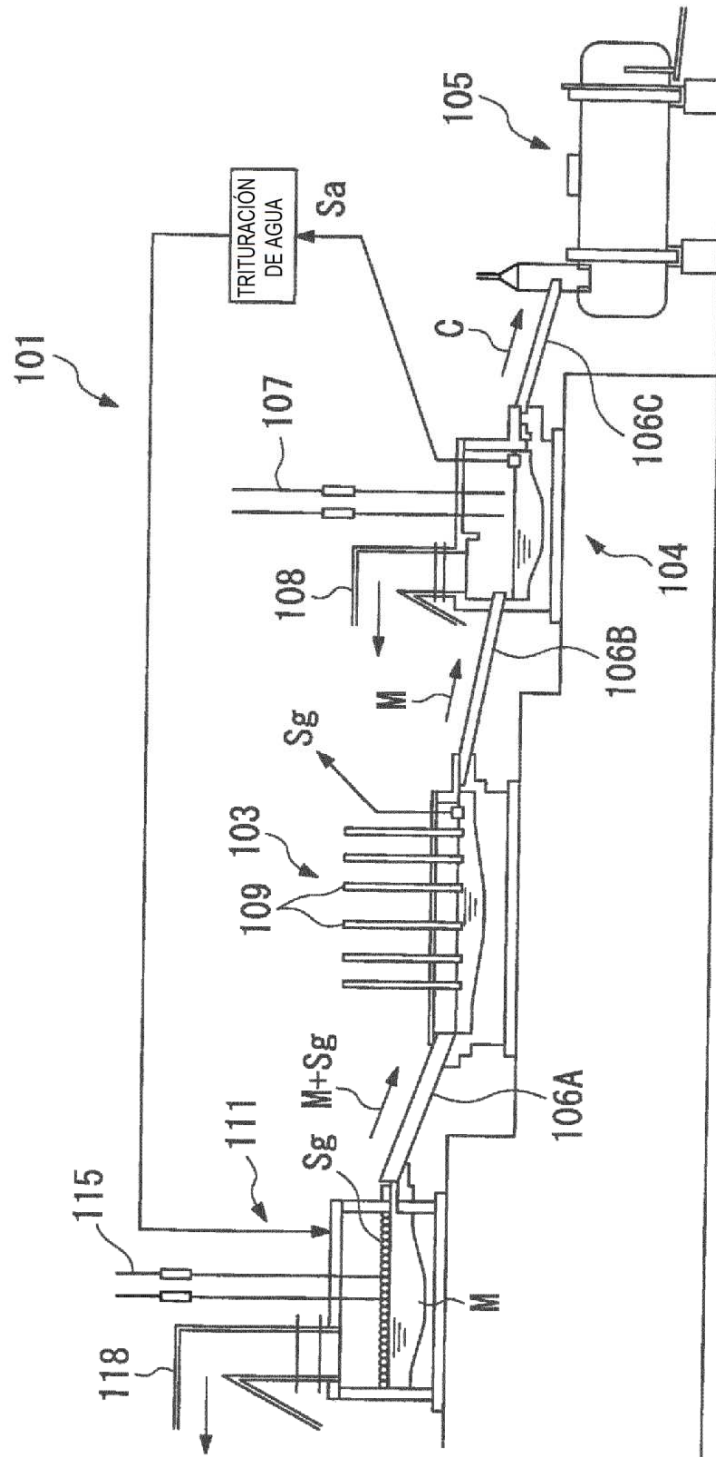


FIG. 5

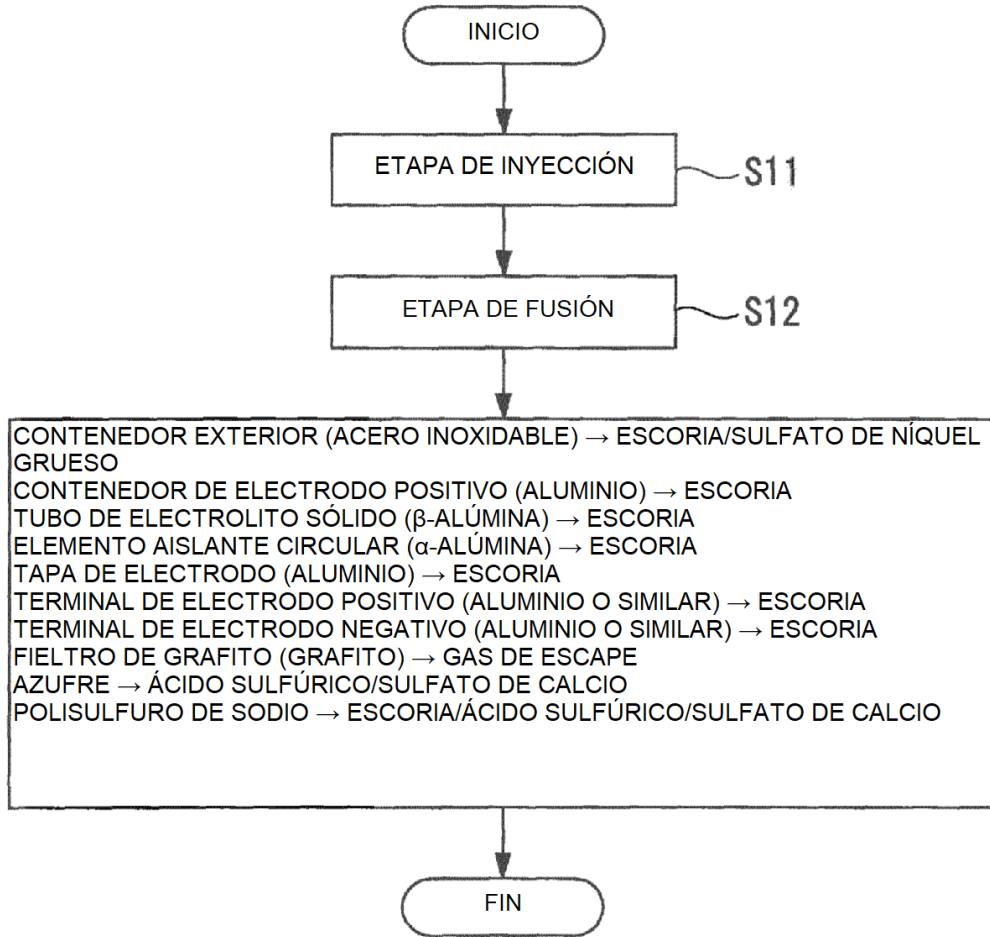


FIG. 6

