[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G21C 19/42
C25C 3/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03804889.2

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1639803A

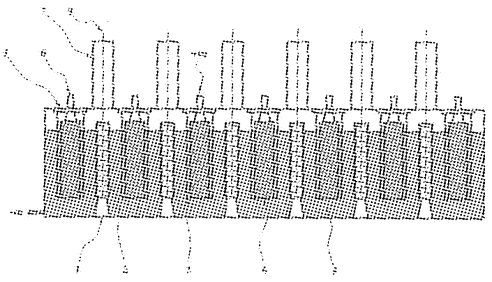
[22] 申请日 2003.2.24 [21] 申请号 03804889.2
[30] 优先权
[32] 2002. 2.28 [33] GB [31] 0204671.2
[86] 国际申请 PCT/GB2003/000792 2003.2.24
[87] 国际公布 WO2003/073436 英 2003.9.4
[85] 进入国家阶段日期 2004.8.30
[71] 申请人 不列颠核燃料有限公司
地址 英国沃灵顿
[72] 发明人 罗伯特·格林·莱温
罗伯特·查尔斯·蒂德
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产金属的电化学电池

[57] 摘要

本发明涉及一种将金属氧化物还原成金属态的方法，该方法包括在熔融电解质盐存在下阴极电解氧化物，同时控制阴极电位以有利于氧在从熔融盐的阳离子中析出的金属上电离，本发明还涉及实现所述过程的设备，所述设备没有螺栓或螺钉配件，其包括电化学电池，该电池包括壳体或外壳、阴极容器和阴极连接器，其中所述的壳体或外壳保持为阴极。 该方法能够在单一的电化学过程中将金属氧化物还原成金属态，同时仅有生成的氧气是副产品，与现有技术相比，能够提供一种更实用、更高效和更经济可行的从氧化物生产金属的方法。 生产的金属固体可被除去或直接用作电解精炼工艺的原料。 在另外的实施方式中，氧的电解电离和所述的电解精炼过程能够在同一电池和同一盐系统中进行。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种实施将金属氧化物还原成金属方法的设备，所述的设备没有螺栓或螺钉配件，且包括电化学电池，该电池由壳体或外壳、阴极容器和阴极连接器组成，其中所述的壳体或外壳保持为阴极。

2. 如权利要求 1 的设备，其中所述的阴极连接器固定在电池的内表面。

3. 如权利要求 2 的设备，其中所述的阴极连接器通过焊接方式固定在电池的内表面。

4. 如权利要求 1，2 或 3 任一项的设备，其中所述的从阴极容器到电池壳体或外壳的电连接通过阴极连接器实现。

5. 如权利要求 4 的设备，其中所述的电连接是通过压连接的方式实现。

6. 如前任一权利要求的设备，其中所述的阴极连接器包括阴极轨柱。

7. 如权利要求 6 的设备，其中所述的轨柱焊接到电池的底座上。

8. 如前任一项权利要求的设备，其中所述的阴极容器包括网状篮或持留金属氧化物的容器。

9. 如前任一项权利要求的设备，其中所述的阴极容器包括阴极容器组件。

10. 如权利要求 9 的设备，其中所述的组件包括网状篮或持留金

属氧化物的容器的组件。

11. 如前任一项权利要求的设备，其中所述的阳极是碳阳极。

12. 如前任一项权利要求的设备，其中所述电池的壳体或外壳保持为阴极，是通过将电源电连接到电池的外壳或壳体实现的。

13. 一种将金属氧化物还原成金属态的方法，该方法包括在权利要求 1-12 任一项的设备中，在熔融盐电解质存在的条件下，阴极电解氧化物，控制阴极电位以有利于氧在从熔融盐的阳离子析出的金属上进行电离。

14. 如权利要求 13 的方法，其中所述电池的壳体或外壳保持为阴极，并且通过所述容器和阴极连接器之间的压连接，使其与阴极容器接触。

15. 如权利要求 13 或 14 的方法，其中所述的氧化物包括锆或铪的氧化物。

16. 如权利要求 13 或 14 的方法，其中所述的氧化物包括用过的核燃料中存在的氧化物。

17. 如权利要求 16 的方法，其中所述的氧化物包括锕系氧化物。

18. 如权利要求 17 的方法，其中所述的锕系氧化物包括氧化铀，辐射氧化铀或铀/钚的混合氧化物燃料球。

19. 如权利要求 18 的方法，其中所述的氧化铀包括二氧化铀。

20. 如权利要求 13-19 任一项的方法，其中所述的氧化物放置在

形成阴极的网状篮中。

21. 如权利要求 13-20 任一项的方法，其中所述的熔融电解质盐包括至少一种氯化物盐。

22. 如权利要求 21 的方法，其中所述的氯化物盐是 $CaCl_2$ 或 $BaCl_2$。

23. 如权利要求 16-22 任一项的方法，其中所述的燃料与其覆层一起进行处理。

24. 如权利要求 16-22 任一项的方法，其中所述的覆层应在处理前从燃料上除去。

25. 如权利要求 13-24 任一项的方法，其中所述的从该方法中得到的金属用作电解精炼的原料。

26. 如权利要求 25 的方法，其中所述的电精炼过程与电解还原过程在同一电解池中进行。

生产金属的电化学电池

发明领域：

本发明涉及一种从用过的核燃料中存在的氧化物生产金属的方法，该方法特别适用于锕系元素的制备，尤其是铀。本发明的方法可用于处理辐射燃料以制备适用于随后电解精炼过程原料的金属态锕系元素。

发明背景：

在现有技术中，已经开发了两种利用熔融盐处理辐射核燃料的方法。此处所用术语“熔融盐”是指包括在高温下熔化的例如氯化锂盐，也包括在室温下通常为液态或在温度达到约 100℃时熔化的离子性液体。

Dimitrovgrad SSC-RIAR 法利用化学氧化剂（氯气和氧气）与高能量的二氧化铀燃料反应以形成更高氧化态的化合物，如 UO_2Cl_2，这类化合物可溶解在熔融盐中。在电化学电池中，铀化合物在阴极上被还原成 UO_2，形成了树枝状沉淀物。但该方法既受技术限制又受环境制约。

由 Argonne National Laboratory（ANL）开发的第二种方法基本上是一种电解精炼技术，该技术使用直流电进行阳极氧化铀以在熔融盐电解质中形成铀离子。在阴极上铀被还原并且电沉积为树枝状铀金属。

ANL 法需要金属原料。如果氧化物燃料需要处理时，需要将氧化铀（通常为球状 UO_2）还原成金属。该还原过程在 500-600℃温度下，利用 LiCl 或 LiCl/KCl 熔融盐，或 Li/Cd 合金中的锂金属用化学

方法来完成。可选择的方式是，使用含有 Cu-Mg-Ca 合金和熔融 $CaCl_2$ 盐的盐转移过程。但是两种还原方法的副产品分别是 LiO_2 和 CaO，需要用电解步骤从熔融盐相中除去。这种方法实际上是两步法。

从氧化物中制备金属原料的锂还原法的缺点在于产生副产品 Li_2O。为使过程经济就需要进行回收利用，这一点通过锂金属的电解回收来实现。因此该方法是两步法，包括还原步骤和其后的锂回收步骤。

共同未决的 PCT 专利申请 WO 01/41152 中公开了一步将用过核燃料中存在的金属氧化物还原成金属的方法，该方法包括在熔融盐电解质存在的条件下，阴极电解所述的氧化物，同时控制阴极电位以有利于氧在从熔融盐的阳离子析出的金属上电离。

因此该方法包括使用单一电化学过程将金属氧化物燃料还原成金属，而产生的氧气、CO 或 CO_2 是仅有的副产品。保持并控制阴极电位，从而仅发生氧气的电离，而不发生从熔融盐的阳离子（如 Ca 离子）析出金属（如 Ca）。通常所述氧化物含有锕系元素的氧化物如氧化铀或辐射氧化铀。

但本发明的发明人已经对 WO 01/41152 中描述的方法进行了改进，从而可提供从氧化物制备金属的更实际、更高效和更加经济可行的方法。这种新方法突出的优点在于其有利于将螺栓和螺钉配件从用于制备金属所用的设备中除去。

发明内容：

因此，本发明第一个方面提供一种能实现将金属氧化物还原成金属的设备，其没有螺栓或螺钉配件，该设备包括电化学电池，该电池包括壳体或外壳、阴极容器和阴极连接器，其中所述的壳体或外壳保持为阴极。

根据本发明的第一个方面，构成设备的电池壳体或外壳通过与电源电连接可最方便地保持为阴极，这一点通过从阴极接线端到电池壳体或外壳之间的连接器来实现。通常所述的连接器包括螺栓连接，但它位于电池的外部。而在电池内不存在螺栓或螺钉连接，其中提供固定到电池内表面上的阴极连接器，最优选固定在电池的底座上，通常通过焊接的方式来实现。所述的阴极连接器优选包括阴极轨柱。

在操作中将电池壳体或外壳保持为阴极，所述的阴极通过阴极连接器与阴极容器接触。从而为了促进电解过程将阴极容器与阴极连接器接触。通过在所述两个组件之间简单的压连接可最方便地实现这种接触。

阴极容器优选包括篮子，如网状的篮子，或容器，通常是持留金属氧化物的容器，最优选，包括这种篮子或容器的组件。为了在电池工作期间实现在这样的阴极容器组件与电池壳体之间的电连接，有必要提供多个连接器以实现单个阴极篮或容器与单个连接器之间的接触，优选通过多个压连接。

氧化物优选与阴极容器接触，并且阴极优选是网状的篮子形式，最优选是网状篮子的组件，并且氧化物被包容在所述的篮子中。在这种情况下，阴极容器组件与阴极连接器之间能最容易地实现这种接触，当阴极连接器是焊接到电池底座上的多个阴极轨柱方式时，可实现由于阴极篮中氧化物原料的重力引起的压接触。这是代表了本发明第一个方面最优选的实施方式。阳极可以是任何形式的惰性电极如碳。

本发明的第二个方面在于提供一种将金属氧化物还原成金属的方法，该方法包括在本发明第一个方面的设备中，在熔融盐电解质存在下进行阴极电解氧化物，控制阴极电位从而利于氧在从熔融盐中的阳

离子析出的金属上进行电解。

熔融盐电解质可以是任何适当的熔融盐或这类盐的混合物，如氯化物盐，优选 $CaCl_2$ 和/或 $BaCl_2$。

通过本发明第二个方面的方法处理的氧化物优选包括存在于用过核燃料中的氧化物。通常这类氧化物含有锕系氧化物如氧化铀或辐射氧化铀，或铀/ 钚氧化物的混合物。氧化铀通常是二氧化铀。可选择的方式为氧化物可包括如锆或铪的金属氧化物。

在这样的方法中，其中氧化物包括存在于用过核燃料中的氧化物，这种燃料可在其被加到电解池之前，先经过机械处理以除去其锆合金覆层。可选择的方式有，锆合金覆层可用燃料处理。为了将氧化物燃料暴露于熔融盐中，需要将这些燃料在处理前剪切成长度很小的部分。

所述的氧化物可以是任何的物理形态，这通常取决于用过核燃料的具体化学性质和该材料之前所进行的处理。例如燃料可以含有粉末、无定形物质或致密的固体块。无论以何种形式，材料都可根据本发明第二个方面的方法进行处理，即，通过将其与电路连接因此在电解期间用作阴极。如前所述可以通过使用放置材料的阴极篮很方便地实现与电路连接。

本方法提供一种将金属氧化物燃料还原成金属的一步电化学方法，同时生成的氧是仅有的副产物。维持和控制阴极电位以仅发生氧的电离，而不发生从熔融盐的阳离子（如 Ca 离子）析出金属（如 Ca）。

本发明的第二个方面提供了一种更实用、更高效和更经济可行的从氧化物制备金属的方法。由于所有的组分都被持留在阴极电势区，因此其本质上为金属性，因此所述系统的电解连续性很有效。

发明详述：

为了实施本发明第二个方面的实施方式，利用包括用过核燃料的金属氧化物组装电解池，其具有碳阳极，网状阴极篮和焊接到电池底座上的阴极轨柱连接器。辐射氧化物燃料被放在网状篮中。电解质由熔融盐或这类盐的混合物组成，如 $CaCl_2$ 或 $BaCl_2$ 的氯化盐。在阴极和阳极之间施加电压。在阴极处的反应包括氧原子扩散到固体表面，然后按照下式进行电离：

$$O_2+4e^-\rightarrow 2O^{2-}$$

所产生的氧离子溶解到电解质中，并且被传送到阳极上它们被再氧化而产生氧气、CO 或 CO_2 气体。阴极电位可通过第三个参比电极进行控制，从而确保发生在阴极上的反应为氧的电离反应，而不是金属（如 Ca）从熔融盐的阳离子中析出的反应。在高温下电解能够提高氧气扩散的速率，从而也有利于电离而不是金属析出。

电解后余下的辐射燃料在阴极以金属固体形式存在。含有裂变产物的该金属固体能够被除去或直接用作电精炼过程的原料。电池的残留组分不需要任何净化处理就可被直接再利用。

在本发明另外的实施方式中，氧气的电离和电精炼过程能在同一电池和同一盐体系中进行。在这种情况下可能需要第二个阴极或阴极组件。

要强调的是本发明设备和方法的优点在于其有利于进行高效的一步法，所述的方法和现有技术相比，在可实施性、高效性和成本方面具有优势。本发明优选用于处理可能为片状的辐射氧化物核燃料，最特别的是应用于如氧化铀和混和铀与钚燃料的燃料中。

为了对本发明第一个方面的上述和其它特征进行全面的说明，并

且在不超出本发明所限定的范围的情况下，将参考附图描述优选的实施方式。

附图简述：

图 1 表示的是根据本发明第一个方面的设备，其包括一系列电解池组，其壳体或外壳通过阴极轨柱 1 与阴极篮 2 连接。电池也包括阳极 4，其由阳极保护套管 3 包绕，并且通过电连接器 6 与电源连接，而电连接器 6 由绝缘罩 5 保护。

在实际操作中，安装有篮柄通过冷却箱 7 冷却的阴极篮 2 装填有用过核燃料片，并且降到电解质 9 中的某一点，在该点与阴极轨柱 1 及因此与电池壳体接触，该电池壳体保持为阴极，从而能使该过程得以进行。

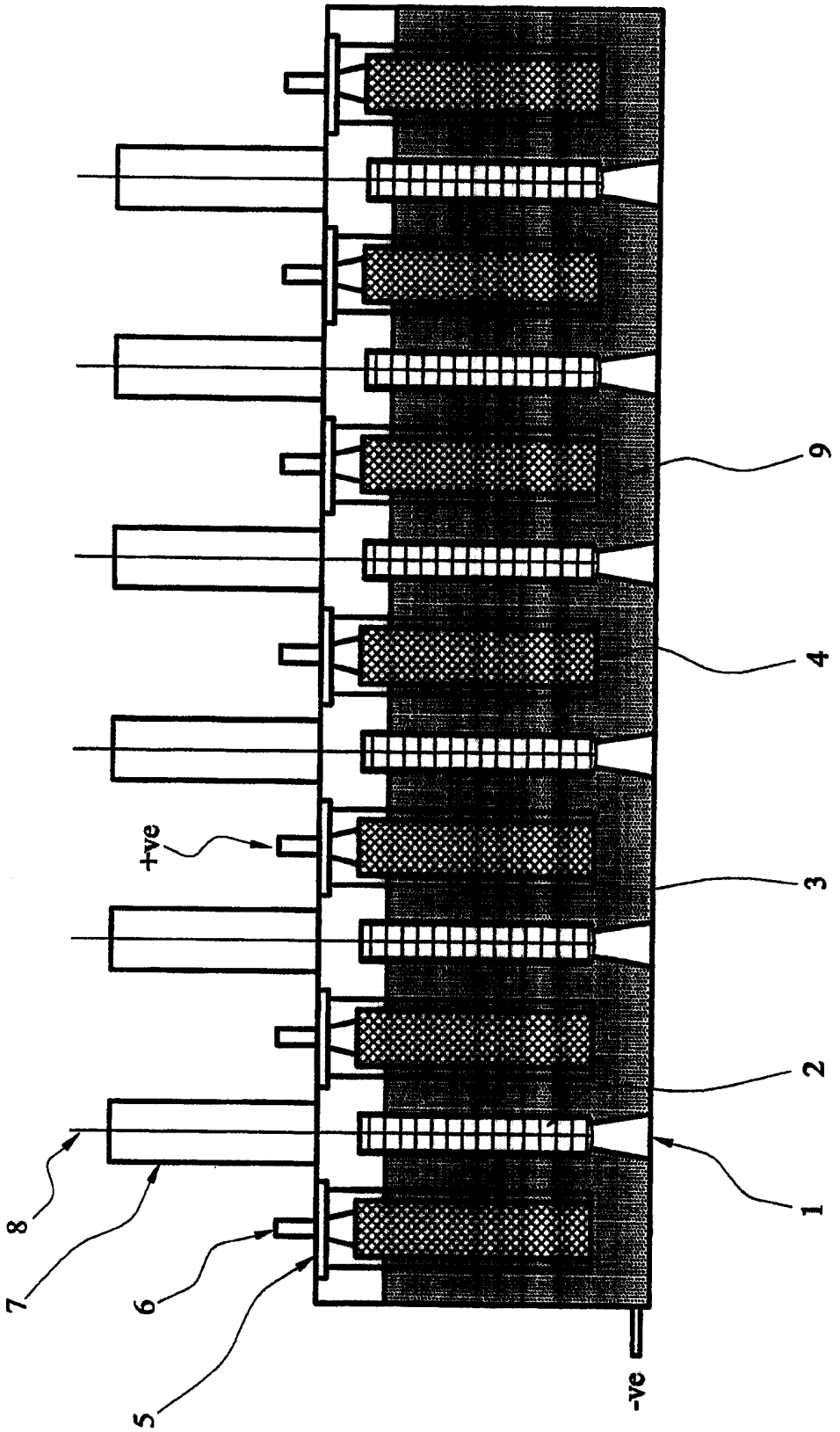


图1