



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104195355 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410397353. X

(22) 申请日 2014. 08. 13

(71) 申请人 湖南稀土金属材料研究院

地址 410126 湖南省长沙市芙蓉区隆平高科技园隆园二路 108 号

(72) 发明人 黄美松 贾帅广 王志坚 成维

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 吴贵明

(51) Int. Cl.

C22B 34/14 (2006. 01)

C22B 5/04 (2006. 01)

C22B 9/10 (2006. 01)

C22B 9/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

制备锆的方法及所得锆

(57) 摘要

本发明提供了一种制备锆的方法及所得锆, 该方法包括以下步骤: 金属热还原: 促使氧化锆与碱土金属或碱土金属氢化物发生金属热还原反应, 脱杂后得到初级锆; 熔盐精炼: 促使初级锆与混合熔盐发生熔盐精炼反应, 得到二级锆; 真空蒸馏: 对二级锆进行真空蒸馏, 得到三级锆; 联合熔炼: 对三级锆依序进行悬浮熔炼和电子束区域熔炼, 得到产品锆; 混合熔盐由 CaCl₂ 和 Ca 的熔盐组成。本发明提供的方法以氧化锆为原料, 依序采用金属热还原、熔盐精炼、真空蒸馏和联合熔炼方法, 对金属热还原反应后得到的初级锆进行熔盐精炼, 能有效降低所得中间产物锆的氧含量, 而且所用混合熔盐容易通过水洗去除不会对锆的纯度造成影响。



1. 一种制备锆的方法,其特征在于,包括以下步骤:

金属热还原:所述氧化锆与碱土金属和/或碱土金属氢化物发生金属热还原反应,脱杂后得到初级锆;

熔盐精炼:所述初级锆与混合熔盐发生熔盐精炼反应,得到二级锆;

真空蒸馏:对所述二级锆进行真空蒸馏,得到三级锆;

联合熔炼:对所述三级锆依序进行悬浮熔炼和电子束区域熔炼,得到产品锆;

所述混合熔盐由 CaCl_2 和 Ca 的熔盐组成。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述金属热还原反应前加入碱金属氯盐或碱土金属氯盐。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述碱金属氯盐为 KCl 和/或 NaCl,优选为 NaCl;所述碱土金属氯盐为 MgCl_2 和/或 CaCl_2 ,优选为 CaCl。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述碱金属氯盐或碱土金属氯盐的添加量为所述金属热还原反应中以摩尔计的理论氧化物生成量的 0.02 ~ 2 倍。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的方法,其特征在于,所述氧化锆中铅含量 < 100ppm,所述氧化锆的粒径 < 10 目。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述金属热还原反应条件为:800 ~ 1050℃,惰性气氛中反应 1 ~ 4 小时。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述熔盐精炼反应温度为 900 ~ 1050℃,反应时间为 2 ~ 10 小时;优选所述混合熔盐由重量比为 50 ~ 40 : 1 的 CaCl_2 和 Ca 组成。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述真空蒸馏的条件为:真空度 10^{-4} ~ 10^{-6} pa,温度为 650 ~ 950℃,保温 3 ~ 8 小时。

9. 一种产品锆,其特征在于,所述产品锆由权利要求1至8中任一项所述的方法制备而成,所述产品锆的纯度 $\geq 99.9\%$ 。

制备锆的方法及所得锆

技术领域

[0001] 本发明涉及金属制备领域,特别地,涉及一种制备锆的方法及所得锆。

背景技术

[0002] Zr 的热中子俘获截面小强度高因而被广泛用于核反应堆材料,此外 Zr 的优良物理化学特性使其还被用于化工行业中反应器,阀门等部件,镇静钢、有色合金的添加剂等。随着科技的进步特别是近些年核工业的快速发展,对 Zr 的纯度要求越来越高。目前制备纯度大于 99.9% 的锆的方法主要有克劳尔法,熔盐电解法,卤化物热离解法,金属热还原 ZrO_2 法。

[0003] 克劳尔法:自从 20 世纪 40 年代克劳尔发明了镁还原四氯化钛的方法,并将其用于还原四氯化锆制备多孔状金属锆,至今克劳尔法制锆仍是目前工业上大规模制备金属锆的主要方法。该方法将四氯化锆提纯后采用镁热还原蒸馏制取海绵锆。法国的 CEZUS 公司通过该方法熔炼得到原子能级海绵锆杂质平均值均低于美国产品标准规定值,得到的产品接近 3N。然而对于制备高纯的核级金属锆来说,该工艺流程长,需要特种设备,各类控制设施,投资较高;由于氯化物比较活泼,制备金属锆的过程中很容易引入杂质,为高纯锆的制备增加难度;产品的质量随着生产批次的不同而变化,这会严重影响到后续提纯工艺的选择,最终影响产品的质量。

[0004] 熔盐电解法:熔盐电解法是通过配制碱金属氯化物 ($NaCl$ 、 KCl 、 $LiCl$) 和 K_2ZrF_6 熔盐,施加电压,锆离子在阴极得到电子而析出的原理。电解得到的阴极锆为粉末状或者枝晶状。该方法设备要求低,操作容易,成本较低,不足之处在于生产效率低,熔盐体系和锆浓度等因素对电解产品质量影响较大,在制备高纯锆方面有待进一步研究。

[0005] FCC 法:制备金属锆是采用固体二氧化锆为阴极,利用氧离子进入熔盐并迁移至阳极反应,在阴极留下纯净的金属锆的原理,以氧化锆为原料来一步电解生成金属锆。该工艺缩短了工艺流程,反应过程中也没有氯气放出,但是由于反应过程中存在离子在固相中扩散,因此电解反应速度和电流效率较低,并且由于固溶氧的存在,氧不能脱除完全。尽管国外有文献报道可以得到含氧量低于 400ppm 的海绵锆,然而由于熔盐电解容易引入杂质,并且条件不好控制,该研究方法处于试验阶段居多。

[0006] 金属热还原 ZrO_2 法:由于其反应热力学低于金属热还原卤化物,并且产物中的渣和金属锆难以分离因而研究较少。

发明内容

[0007] 本发明目的在于提供制备锆的方法及所得锆及其所制得的锆,以解决现有技术中纯度高于 99.9% 的锆难以简便高效、适于工业化生产的技术问题。

[0008] 为实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了制备锆的方法,包括以下步骤:金属热还原:氧化锆与碱土金属和/或碱土金属氢化物发生金属热还原反应,脱杂后得到初级锆;熔盐精炼:初级锆与混合熔盐发送熔盐精炼反应,得到二级锆;真空蒸馏:对二级

锆进行真空蒸馏,得到三级锆;联合熔炼:对三级锆依序进行悬浮熔炼和电子束区域熔炼,得到产品锆;混合熔盐由 CaCl_2 和 Ca 的熔盐组成。

[0009] 进一步地,在金属热还原反应前加入碱金属氯盐或碱土金属氯盐。

[0010] 进一步地,碱金属氯盐为 KCl 和 / 或 NaCl , 优选为 NaCl ; 碱土金属氯盐为 MgCl_2 和 / 或 CaCl_2 , 优选为 CaCl_2 。

[0011] 进一步地,碱金属氯盐或碱土金属氯盐的添加量为金属热还原反应中以摩尔计的理论氧化物生成量的 0.02 ~ 2 倍。

[0012] 进一步地,氧化锆中铅含量 < 100ppm, 氧化锆的粒径 < 10 目。

[0013] 进一步地,金属热还原反应条件为: $800 \sim 1050^\circ\text{C}$, 惰性气氛中反应 1 ~ 4 小时。

[0014] 进一步地,根据权利要求 6 的方法,其特征在于,熔盐精炼反应温度为 $900 \sim 1050^\circ\text{C}$, 反应时间为 2 ~ 10 小时; 优选混合熔盐由重量比为 50 ~ 40 : 1 的 CaCl_2 和 Ca 组成。

[0015] 进一步地,真空蒸馏的条件为:真空度 $10^{-4} \sim 10^{-6}\text{pa}$, 温度为 $650 \sim 950^\circ\text{C}$, 保温 3 ~ 8 小时。

[0016] 根据本发明的另一方面还提供了一种产品锆, 产品锆由权利要求 1 至 9 中任一项的方法制备而成, 产品锆的纯度 $\geq 99.9\%$ 。

[0017] 本发明具有以下有益效果:

[0018] 本发明提供的方法以氧化锆为原料依序采用金属热还原、熔盐精炼、真空蒸馏和联合熔炼方法, 对金属热还原反应后得到的初级锆进行熔盐精炼, 能有效降低所得中间产物锆的氧含量, 而且所用混合熔盐容易通过水洗去除不会对锆的纯度造成影响。

[0019] 除了上面所描述的目的、特征和优点之外, 本发明还有其它的目的、特征和优点。下面将参照图, 对本发明作进一步详细的说明。

附图说明

[0020] 构成本申请的一部分的附图用来提供对本发明的进一步理解, 本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明, 并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0021] 图 1 是本发明优选实施例的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0022] 以下结合附图对本发明的实施例进行详细说明, 但是本发明可以由权利要求限定和覆盖的多种不同方式实施。

[0023] 参见图 1, 制备锆的方法及所得锆, 包括以下步骤: 金属热还原: 氧化锆与碱土金属和 / 或碱土金属氢化物发生金属热还原反应, 脱杂后得到初级锆; 熔盐精炼: 初级锆与混合熔盐发生熔盐精炼反应, 得到二级锆; 真空蒸馏: 对二级锆进行真空蒸馏, 得到三级锆; 联合熔炼: 对三级锆依序进行悬浮熔炼和电子束区域熔炼, 得到产品锆; 混合熔盐由 CaCl_2 和 Ca 的熔盐组成。

[0024] 金属热还原反应中所发生反应方程式: $2\text{Me} + \text{ZrO}_2 = 2\text{MeO} + \text{Zr}$ 。其中加入的 Me 为具有还原性的金属。还原性的金属可以为同氧的结合力强于锆的金属如 Ca 、 Mg 、 CaH_2 等。本反应中为碱土金属和 / 或碱土金属氢化物。还原性金属还原 ZrO_2 的标准吉布斯生成能均

为负数,因此在热力学上是可以进行的。以往的研究表明如果锆还原进行不彻底会造成产物中氧含量过高。其原因在于还原生成的金属氧化物熔点较高,反应后还原金属氧化物包裹未反应的 ZrO_2 ,造成反应不彻底。理论上提高反应温度超过还原生成的金属氧化物的熔点能避免包裹的发生,然而该还原反应为放热反应,提高温度不利于反应的进行,进而造成反应不彻底的问题。

[0025] 本发明通过研究发现在金属热还原反应前先加入碱金属的氯化物或碱土金属的氯化物后,再进行金属热还原反应,能使反应生成的金属氧化物 (MeO) 形成低熔点的共熔物,而避免对未反应的 ZrO_2 的包覆。以加入 $CaCl_2$ 为例进行说明。加入反应物 16.9wt% 的 $CaCl_2$ 后 CaO 的熔点降至 $593^{\circ}C$ 。从而避免了反应过程中所生成的金属氧化物对未反应氧化锆的包覆,在不提高反应温度的前提下,保证氧化锆反应彻底。

[0026] 需要指出,碱金属是指元素周期表中 IA 族的金属元素。碱土金属是指元素周期表中 IIA 族的金属元素。优选所用碱金属氯化物或碱土金属氯化物为 KCl 、 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 中的一种或多种组成的混合物。采用经过煅烧脱水分离后的该类碱土金属进行反应,不会增加所得产物中杂质的含量。

[0027] 更优选碱金属氯化物或碱土金属氯化物为 $NaCl$ 和 / 或 $CaCl$ 。该氯化物能最大程度的促进反应彻底进行,同时使得所得锆的纯度达到大于 99.9%。。

[0028] 碱金属氯化物或碱土金属氯化物的加入量可以与还原金属的加入量相同。优选碱金属氯化物或碱土金属氯化物的添加量为金属热还原反应中以摩尔计的理论氧化物生成量的 0.02 ~ 2 倍。按此量加入,能使得反应进行的最彻底,同时使得所得锆的纯度达到大于 99.9%。

[0029] 优选氧化锆中铅含量 $< 100ppm$,氧化锆的粒径 < 10 目。采用该粒径的粉末状的氧化锆可以增加钙同氧化锆的反应面积,增加了反应动力学,促进反应进行。避免了因反应不完全而产生 $CaZrO_3$,导致产品纯度较低。采用该粒径的氧化锆,能避免 $CaZrO_3$ 的生成,进一步提高所得锆的纯度。优选金属热还原反应条件为 : $800 \sim 1050^{\circ}C$,惰性气氛中反应 1 ~ 4 小时。按此条件进行金属热还原反应,能保证反应较彻底的进行。优选还包括对金属热还原反应所得产物进行脱杂后得到初级锆。金属热还原中,脱杂步骤可以根据所加 Me 的性质去除。以加入钙为例,脱杂步骤可以包括 :将金属热还原反应物水洗至无气泡产生,对水洗后过滤得到的固体物料依次进行酸液洗涤和水洗涤处理后,过滤后滤渣用无水乙醇抽滤,干燥后获得初级锆。

[0030] 首先水洗至无气泡,能将产物中的未反应的碱土金属或碱金属反应除去。之后经过酸洗、水洗后能降低产物中杂质 MeO 的量。使得后续反应较容易进行,避免未知的难除物质的出现。但经过脱杂后初级锆中氧含量较高。以添加钙为例说明,还原反应中常需添加含钙物质,因而所得产物中钙含量较高,锆与氧的亲合力很大,还原反应的产物中未反应的钙较多,在水浸过程中放热剧烈,而加速锆吸氧过程。因而所得初级锆中氧含量较高。可通过后续的熔盐精炼去除。

[0031] 对金属热还原反应所得初级锆进行熔盐精炼。熔盐精炼步骤中所用混合熔盐由 $CaCl_2$ 和 Ca 的熔盐组成。通过熔盐精炼能将金属热还原过程中可能出现的因局部过热引起烧结而导致的 ZrO_2 、 CaO 残留物质含量显著降低,减少还原产物水洗过程锆吸氧而导致的初级锆较高的氧含量,从而提高产品纯度。对经过水洗得到的初级锆进行熔盐精炼主要是去

除其中的氧。在精炼过程中钙与氧具有极强的亲和力,能利用混合熔盐将初级锆中的多余氧带离。而混合熔盐中氧含量与初级锆中的氧浓度存在较大差值,这种差值使得初级锆中的氧在高温下以 CaO 的形式进入熔盐。同时,混合熔盐中的 CaCl_2 可以稀释 CaO 来降低 CaO 的活度,促进初级锆中的氧向混合熔盐中扩散。

[0032] 优选对所得二级锆进行水洗除去其中的混合熔盐等杂质再进行联合熔炼。熔盐精炼后得到的产物中钙的浓度远低于还原产物中钙浓度,因此水浸洗时能避免了钙与水反应产生大量的热而促进锆大量吸氧,因此水洗后,二级锆中的氧含量明显低于经过水洗的初级锆中的氧含量,因而可以轻易的将二级锆洗涤干净。

[0033] 优选混合熔盐由重量比为 50 ~ 40 : 1 的 CaCl_2 和 Ca 组成。按此比例混合熔盐能使得初级锆经过熔盐精炼后,初级锆中的氧含量降低至原有氧含量的十分之一。

[0034] 对经过处理的二级锆进行真空蒸馏。锆的蒸气压较低,二级锆中部分杂质的蒸气压较高,真空蒸馏是利用二者的差异来分离杂质,本发明所提供方法制得的二级锆为粉状,其比表面积比克劳尔法得到的海绵状锆大,缩短了挥发性杂质的扩散路径,因而对其进行真空蒸馏,能更有效的除去其中的杂质。真空蒸馏按常规方法条件进行即可,优选真空蒸馏的条件为:真空度 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ pa,温度为 650 ~ 950℃,保温 3 ~ 8 小时。按此条件进行真空蒸馏能有效提高所得锆的纯度,其纯度可达 99.9% 以上。本发明提供的真空蒸馏条件采用高真空度和低温蒸馏相结合,使得二级锆中的 Ca、Mg、Mn 等杂质明显降低,同时避免了坩埚和蒸馏设备对产品的二次污染。

[0035] 对所得三级锆进行联合熔炼后得到产品锆。联合熔炼为依序对三级锆进行悬浮熔炼和电子束区域熔炼。稀有高熔点金属不论是真空碳热还原、金属热还原还是氢还原生产,得到的总是粉末状或海绵状金属,需要进一步致密化才能得到金属锭,以便进一步加工和使用。这种致密化的过程一般在真空条件下进行,该过程同时就是精炼提纯过程。悬浮熔炼为致密化和降低蒸气压的除杂质的过程。悬浮熔炼后蒸气压高的杂质被挥发掉。为后续的电子束区域熔炼的真空系统减低了负担。悬浮熔炼一般采用水冷铜坩埚,可以避免坩埚的污染,经过悬浮熔炼可以得到纯度较高的致密金属锆。电子束区域熔炼是联合了电子束熔炼和区域熔炼的一种联合提纯方法,利用了熔炼过程中真空度高,温度高的特点能进一步脱除相对于锆蒸气压高的杂质,同时还能通过锆的低价氧化物挥发而实现对三级锆的脱氧。区域熔炼工艺利用的是分凝效应(含金属的杂质在凝固和熔化过程中,杂质在液相和固相中的平衡成分不同)而提纯金属,区域熔炼可以去除单独使用悬浮熔炼和电子束熔炼提纯时,无法去除的蒸气压较低的杂质的问题。悬浮熔炼和电子束区域熔炼均按常规方法进行即可。

[0036] 本发明另一方面还提供了一种按上述方法制备得到锆的纯度 $\geq 99.9\%$ 。

[0037] 实施例

[0038] 以下实施例和对比例中所用原料和设备均为市售。悬浮熔炼按 [熊炳昆. 锆铅冶金 [M]. 北京:冶金工业出版社,2012] 中公开的方法进行。电子束熔炼按 [熊炳昆. 锆铅冶金 [M]. 北京:冶金工业出版社,2012] 中公开的方法进行。

[0039] 实施例 1

[0040] 通过该方法进行锆的制备,首先将 180g 的金属 Ca, 200g 的 ZrO_2 (氧化锆粒径为 20 目,铅含量为 95ppm), 300g 的无水氯化钙,混合后在 950℃ 反应 3 小时,所用氯化钙经过

500℃煅烧 8 小时处理, 出炉后, 对金属热还原反应产物用水洗至无气泡产生去除氧化钙, 使未反应的金属 Ca 转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 得到水洗混合物。然后依序对水洗混合物采用 0.8mol/L 的醋酸溶液洗涤三次, 再采用纯净水洗涤至溶液的 pH 值为中性, 过滤去除水分后再用无水乙醇抽滤两次, 最后在氩气气氛中干燥。干燥后得到的初级锆。

[0041] 将初级锆加入到 500g CaCl_2 和 10gCa 的熔融盐中, 在氩气气氛下, 在 950℃保温 8 小时后, 产品经过水洗至中性, 过滤干燥后得到二级锆。

[0042] 将二级锆放置入真空炉中在真空度大于 10^{-4} 条件下, 加热至 750℃, 保温 3 小时, 冷却出炉后得到三级锆。将得到的三级锆放入悬浮熔炼炉中熔成锆锭, 锆锭表面经过处理后放入电子束熔炼炉中进一步提纯, 提纯后得到致密的产品锆。

[0043] 实施例 1 中各阶段产物中各物质含量列于表 1 中。列于表 1 中。

[0044] 表 1 实施例 1 中初级锆、二级锆、三级锆和产品锆中所含元素量

[0045]

名称	Al/%	Ca/%	Fe/%	Cu/%	W/%	Mg/%	Ti/%	O/%	Mn/%	Hf/%	Zr
初级锆	0.0038	0.0860	0.0040	0.0025	0.0031	0.0075	0.0054	0.9500	0.0020	0.0075	基体
二级锆	0.0035	0.0790	0.0035	0.0030	0.0022	0.0081	0.0039	0.0730	0.0021	0.0071	基体
三级锆	0.0021	0.0011	0.0029	0.0027	0.0013	0.0009	0.0024	0.0480	0.0005	0.0070	基体
产品	0.0018	0.0006	0.0017	0.0016	0.0005	0.0003	0.0008	0.0400	0.0002	0.0068	基体

[0046] 实施例 2

[0047] 通过该方法进行锆的制备, 将 200g 的金属 Mg, 200g 的 ZrO_2 (其 ZrO_2 粒径为 50 目, 钪含量为 70ppm), 360g 的氯化钠, 混合后在 1000℃反应 2 小时, 出炉后, 对金属热还原反应产物采用 0.2mol/L 的 HCl 洗涤三次, 再采用纯净水洗涤至溶液的 PH 值中性, 过滤去除水分后再用无水乙醇抽滤两次, 最后在氩气气氛中干燥的方法进行脱杂。干燥后得到的初级锆。

[0048] 将初级锆加入到 500g CaCl_2 和 20gCa 的熔融盐中, 在氩气气氛下, 在 900℃保温 8 小时后, 产品经过水洗至中性, 过滤干燥后得到二级锆。

[0049] 将二级锆放置入真空炉中在真空度大于 10^{-5} 条件下, 加热至 800℃, 保温 5 小时, 冷却出炉后得到三级锆。

[0050] 将得到的三级锆放入悬浮熔炼炉中熔成锆锭, 锆锭表面经过处理后放入电子束熔炼炉中进一步提纯, 提纯后得到致密的产品锆。

[0051] 实施例 2 中各阶段产物中各物质含量列于表 2 中。列于表 2 中。

[0052] 表 2 实施例 2 中初级锆、二级锆、三级锆和产品锆中所含元素量各

[0053]

名称	Al/%	Ca/%	Fe/%	Cu/%	W/%	Mg/%	Ti/%	O/%	Mn/%	Hf/%	Zr
初级锆	0.0028	0.0060	0.0035	0.0019	0.0021	0.0975	0.0045	1.0500	0.0018	0.0068	基体

二级锆	0.0029	0.0070	0.0030	0.0018	0.0018	0.0481	0.0035	0.980	0.0015	0.0059	基体
三级锆	0.0015	0.0011	0.0019	0.0015	0.0013	0.0019	0.0024	0.0780	0.0006	0.0058	基体
产品	0.0010	0.0005	0.0017	0.0016	0.0010	0.0003	0.0008	0.0560	0.0003	0.0059	基体

[0054] 实施例 3

[0055] 通过该方法进行锆的制备,将 80g 的金属 CaH_2 , 200g 的 ZrO_2 (其粒径为 100 目, 钪含量为 55ppm), 160g 的氯化钙, 混合后在 900°C 反应 3 小时, 出炉后将金属热还原反应产物用水洗至不再有气泡冒出, 得到水洗混合物, 然后用 1mol/L 的醋酸洗涤三次, 再采用纯水洗至溶液的 PH 值中性, 过滤去除水分后再用无水乙醇抽滤两次, 最后在氩气气氛中干燥。干燥后得到的初级锆。

[0056] 将初级锆加入到 400g CaCl_2 和 10gCa 的熔融盐中, 在氩气气氛下, 在 1000°C 保温 5 小时后, 产品经过水洗至中性, 过滤干燥后得到二级锆。

[0057] 将二级锆放置入真空炉中在真空度大于 10^{-5} 条件下, 加热至 900°C , 保温 3 小时, 冷却出炉后得到三级锆。

[0058] 将得到的三级锆放入悬浮熔炼炉中熔成锆锭, 锆锭表面经过处理后放入电子束熔炼炉中进一步提纯, 提纯后得到致密产品锆。

[0059] 实施例 3 中各阶段产物中各物质含量列于表 3 中。列于表 3 中。

[0060] 表 3 实施例 3 中初级锆、二级锆、三级锆和产品锆中所含元素量：

[0061]

名称	Al/%	Ca/%	Fe/%	Cu/%	W/%	Mg/%	Ti/%	O/%	Mn/%	Hf/%	Zr
初级锆	0.0030	0.0260	0.0042	0.0031	0.0027	0.0065	0.0047	0.8600	0.0021	0.0054	基体
二级锆	0.0028	0.0190	0.0035	0.0028	0.0021	0.0061	0.0037	0.0620	0.0019	0.0052	基体
三级锆	0.0010	0.0010	0.0016	0.0013	0.0011	0.0008	0.0015	0.0460	0.0003	0.0049	基体
产品	0.0008	0.0005	0.0007	0.0011	0.0005	0.0002	0.0006	0.0330	0.0001	0.0050	基体

[0062] 实施例 4

[0063] 与实施例 3 的区别在于：金属热还原步骤中, 反应温度为 800°C , 反应时间为 1 小时, 加入 280gKCl (800g 已经不在权利要求的范围)；

[0064] 熔盐精炼反应时间为 10 小时；

[0065] 真空蒸馏步骤中：真空度为 10^{-6}pa , 温度为 950°C 。所得产品锆的纯度为 99.9%。

[0066] 实施例 5

[0067] 与实施例 3 的区别在于：金属热还原步骤中, 反应温度为 1050°C , 反应时间为 4 小时, 加入 8g 氯化镁；

[0068] 熔盐精炼反应温度为 1050°C , 反应时间为 2 小时；

[0069] 真空蒸馏步骤中：真空度为 10^{-6}pa , 温度为 650°C 。所得产品锆的纯度为 99.9%。

[0070] 实施例 6

[0071] 与实施例 3 的区别在于：金属热还原步骤中，加入 160g 氯化锂。所得产品锆的纯度为 99.9%。

[0072] 实施例 7

[0073] 与实施例 3 的区别在于：金属热还原步骤中，加入 280gKCl。所得产品锆的纯度为 99.9%。

[0074] 由表 1 ~ 3 可见，通过采用本发明提供的方法对氧化锆进行提纯，氧含量持续减少，尤其是经过熔盐精炼步骤后，氧含量下降一个数量级，充分体现出了本发明提供的方法对于氧化锆中氧的去除效果。而且采用本发明提供的方法制备得到产品锆中各类杂质元素含量较低，锆的纯度可以达到 99.9% 以上。

[0075] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

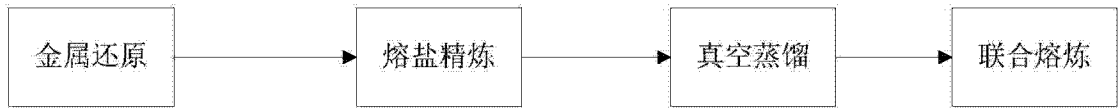


图 1