

УДК 669.296.4

EDN QYYSZY

ОПЫТ АО «ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД» В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ИОДИДНОГО РАФИНИРОВАНИЯ

*Посвящается столетию метода
иодидного рафинирования металлов*

Ю.Р. Митюков^{1*}, А.А. Семенов²

¹АО «Чепецкий механический завод» (АО «ЧМЗ»), Глазов

²АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва

* junusmit@mail.ru

Проанализировано развитие метода получения иодидного циркония в АО «Чепецкий Механический Завод». Рассмотрена технологическая схема и также выделены основные этапы производства. Проведён детальный анализ текущей технологической цепочки и названы основные причины получения несоответствий. Показано, что иодидный метод очистки циркония от примесей является эффективным, но также имеет проблемы, требующие своего решения

Ключевые слова: цирконий, сплавы циркония, иодидное рафинирование.

EXPERIENCE GAINED BY JOINT STOCK COMPANY “CHEPETSK MECHANICAL PLANT” IN ZIRCONIUM PRODUCTION USING IODIDE REFINING METHOD

Yu.R. Mityukov^{1*}, A.A. Semenov²

¹Joint Stock Company Chepetsk Mechanical Plant (SC «ChMZ»), Glazov

²JSC « A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow

* junusmit@mail.ru

The development of the method for obtaining iodide zirconium at JSC “Chepetsky Mechanical Plant” is analyzed. The process flow chart is considered and the main stages of production are also highlighted. A detailed analysis of the current process chain is carried out and the main reasons for obtaining discrepancies are named. It is shown that the iodide method for purifying zirconium from impurities is effective, but also has problems that require their solution

Key words: zirconium, zirconium alloys, iodide refining

Работа посвящена одному из методов получения особо чистого циркония, более 60 лет реализуемому на АО «ЧМЗ» – иодидному рафинированию.

1. Исторический обзор.

Цирконий является важнейшим материалом, используемым в атомной энергетике. Сплавы на его основе необходимы для изготовления оболочек твэлов и каналов теплоделяющих сборок атомных электростанций [1].

Цирконий, применяемый в атомной энергетике, должен обладать высокой чистотой. Одним из наиболее эффективных методов очистки циркония от всех примесей, за исключением гафния, является его иодидное рафинирование [2].

Иодидному рафинированию, как методу получения высокочистых металлов, в 2025 году исполнилось сто лет [3]. Впервые этот метод был применен голландскими учеными Антоном ван Аркелем (Anton Eduard van Arkel) и Яном де Буром (Jan Hendrik

de Boer) для получения высокочистого вольфрама (рис. 1). Впоследствии этим исследователям удалось тем же методом получить особо чистые титан, цирконий и гафний, в связи с чем этот метод разделения и очистки переходных металлов в ряде стран называют процессом Ван Аркеля – де Бура [3].

Важным преимуществом иодидного метода рафинирования титана, циркония и гафния

является высокая степень очистки этих металлов от примесей неметаллов, критично влияющих на их эксплуатационные свойства. Так, иодидный метод позволяет получить эти металлы с содержанием порядка 0,02-0,05% кислорода, 0,001-0,009% азота и 0,001-0,003% кремния, что недостижимо при магнийтермическом восстановлении хлоридов [4].



а)



б)

Рис. 1. Разработчики метода иодидного рафинирования металлов:

а) Anton Eduard van Arkel, (1893-1976);
б) Jan Hendrik de Boer, (1899-1971)

История производства иодидного циркония на АО «ЧМЗ» берёт свое начало в 1958 году. Получаемый в цехе электролитический порошок циркония не соответствовал по своему химическому составу требованиям, предъявляемым к объектам атомной энергетики. Реакторостроению требовался цирконий ядерной чистоты. С целью очистки от газовых примесей весь полученный порошок пропускали через передел иодидного рафинирования. Первый аппарат Ц-20 был высотой 1 метр и представлял собой цилиндрическое устройство со сферическим дном. «Ц» в названии аппарата означало «цирконий», 20 – средний съём с аппарата в килограммах за один цикл очистки. Аппарат Ц-20 состоял из корпуса (реторты) и крышки. Полученный продукт представлял собой 10-12 прутков особо чистого циркония. К концу шестидесятих годов на смену аппарату Ц-20 пришёл аппарат Ц-30, затем Ц-40. Съём продукта с одного аппарата Ц-40 в виде 18 прутков достигал 40 кг. Постоянство температуры

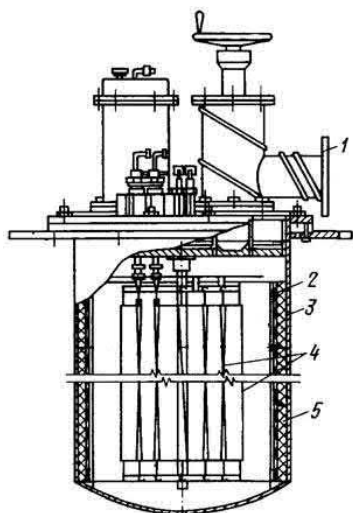
центральной части первых аппаратов поддерживалось за счет испарения и конденсации дитоллилметана с температурой кипения 293 °С. В случае нарушения температурного режима и сильного перегрева центральной части, эта жидкость в виде пара выбрасывалась через клапан в окружающую среду, и персонал был вынужден работать в противогазах, пока помещение за счет вентиляции не очищалось от ядовитых газов.

В период с 1977 по 1978 конструкция аппарата Ц-40 была усовершенствована путём перевода на систему воздушного охлаждения центральной части аппарата, из технологии был выведен дитоллилметан. Процесс получения иодидного циркония стал более стабильным и безопасным, улучшилась экологическая обстановка на рабочем месте.

В 1987 году конструкция аппарата Ц-40 была усовершенствована, в результате чего от контроля температуры процесса по корпусу пере-

шли к более удобному и эффективному контролю температуры отходящего воздуха. В настоящее время на АО «ЧМЗ» контроль работы аппарата иодидного рафинирования циркония с начала перехода во второй режим ведётся именно по температуре отходящего воздуха. В начале 2000-х годов произведено новое усовершенствование процесса иодидного рафинирования на аппарате Ц-40М: для ведения процесса стали использовать циркониевую нить без перемычек. Съём с одного аппарата был доведен до 44 кг.

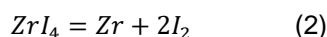
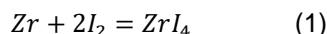
Исходя из изложенной информации, можно сделать вывод о том, что организация производства иодидного рафинирования на АО «ЧМЗ» имела непростой путь вначале, совершенствовалась на протяжении десятилетий и улучшается до сих пор.



- 1 – фланец для присоединения к вакуумной системе;
- 2 – молибденовая сетка;
- 3 – стенка реактора;
- 4 – керн;
- 5 – титановая губка

Рис. 2. Аппарат для иодидного рафинирования титана [2]

В основе этого метода лежит сложный транспортный термохимический процесс, при котором в одной части аппарата происходит синтез тетраиодидов этих металлов, а в другой их термическое разложение по реакциям (1) и (2), приведённым в качестве примера для циркония:



Далее нами будет рассмотрен только процесс иодидного рафинирования циркония, имеющий важное практическое значение для АО «ЧМЗ», поскольку этим методом перераба-

2. Описание процесса иодидного рафинирования

За прошедшее столетие иодидный метод использовали для получения особоочищенных ванадия, ниобия, тантала, вольфрама, молибдена, хрома и марганца [5, 6]. Однако для очистки большинства металлов из этого перечня могут быть применены другие, более эффективные и дешёвые методы. В настоящее время методом иодидного рафинирования получают металлические титан, цирконий и гафний высокой степени чистоты, для которых этот метод наиболее эффективен (рис. 2).

тывают отходы металлического циркония, возникающие в техногическом цикле циркониевого производства. Гафний является ближайшим аналогом этого металла, поэтому всё, изложенное ниже, будет в полной мере справедливо и для рафинирования гафния.

Термодинамический анализ показывает, что наилучшие условия для образования ZrI_4 – относительно низкая температура и высокое давление паров йода, а для его диссоциации – относительно низкое давление и высокая температура. Таким образом, перенос циркония при иодидном рафинировании идёт из зоны с низкой температурой в зону высокой температуры. Продукт иодидного рафинирования циркония имеет вид стержней с крупнозернистой структурой (рис. 3).



Рис.3. Внешний вид фрагмента прутка иодидного циркония.

Иодидным способом цирконий очищают в первую очередь от примесей, которые не взаимодействуют с йодом (оксиды, карбиды, нитриды, в том числе циркония и гафния), образуют нелетучие (Mg) или нестойкие иодиды (Cr, Fe, Cu, Ni, Si и др.), разлагающиеся при температуре, которая поддерживается в зоне образования иодидов циркония и гафния. Оптимальные условия процесса: температура в зоне получения тетраиодидов – 200-300 °С, температура нити при его разложении – 1300-1400 °С. Процесс рафинирования осложняется образованием низших иодидов циркония: ZrI_3 при 300 °С и ZrI_2 при 500 °С, которое резко замедляет перенос металла. Низшие иодиды могут образовываться и на нити, если её температура ниже 900-1000 °С, при этом направление транспортной реакции резко меняется на обратное.

Далее рассмотрим технологическую схему иодидного рафинирования, а также существующие проблемы производства иодидного циркония на АО «ЧМЗ», которые существенно влияют на качество получаемого металла и производительность установки.

Для начала рассмотрим основные этапы технологической цепочки.

3. Технологическая схема иодидного рафинирования

На данный момент процесс переработки отходов методом иодидного рафинирования отработан и поставлен на поток. Процесс делится на операции:

- Резка слитка и брикетов
- Мойка и сушка стружки
- Сборка аппарата

- Откачка аппарата (вакуумирование)
- Процесс иодидного рафинирования
- Заполнение аппарата оборотным раствором
- Разборка аппарата
- Комплектация
- Регенерация йода из оборотного раствора

Технология берет свое начало с поступления материалов для переработки. Сырье представляет собой два вида отходов:

- 1) Слиток сплава 100СТ (отходы в виде стружки с токарных участков, где изготавливаются заготовки из уже очищенного циркония);
- 2) Слиток сплава 560 (исходные и оборотные отсевы иодидного рафинирования, брак по иодидному цирконию);
- 3) Слиток сплава 100СТ из порошка открытого режима (слиток из порошка фторцирконатной технологии)

Из данных оборотов выплавляют слиток и отправляют на дальнейшую переработку на токарный участок.

На токарном участке полученный слиток перерабатывают в стружку. В свою очередь, на участок также приходит сырьё в виде брикетов из порошка циркония. Слиток и брикеты режутся одновременно и перемешиваются. Одной из особенностей технологии переработки является подбор нужной фракции исходного сырья. Слиток, переведенный в стружку, после токарной обработки имеет большую плотность по сравнению со стружкой, полученной из брикетов. В виде стружки реакционная поверхность металла значительно выше, если к стружке слитка добавить стружку брикетов, конкретно в соотношении 2:1. Особое внимание

уделяется качеству резки сырья, так как при несвоевременной замене резца стружка получится окисленной; соответственно, такая стружка будет хуже реагировать во время процесса. Брикетты, изготовленные из порошка циркония, в процессе переработки отходов улучшают состав получаемого металла.

Далее полученный продукт комплектуется в контейнер и отправляется на участок мойки и сушки. На стружке присутствуют масляные загрязнения, которые будут мешать ходу процесса, поэтому от них необходимо избавиться. Одним из важных параметров подготовки исходного сырья является отсутствие влаги на поверхности стружки. Присутствие воды затрудняет процесс вакуумирования, что является причиной получения брака и низкого съёма продукта с аппарата. Наличие масляных загрязнений на поверхности металла также будет служить препятствием протекания процесса иодидного рафинирования. Далее высушенная стружка попадает на грохот Феррариса, где мелкая фракция отсеивается и отправляется на прессование отсеивных брикеттов и выплавку слитка марки 560. Данной операции уделяется особое внимание, так как наличие стружки фракцией менее 5 мм служит причиной пробоев и, как следствие, брака.

После мойки и сушки стружка циркония переходит на этап сборки. Для качественного хода процесса иодидного рафинирования необходимо плотно загружать стружку в аппарат, иначе нарастание металла будет идти неравномерно, что станет причиной потерь конечного продукта. Крышка (центральная часть) и корпус аппарата собираются отдельно, на центральную часть крепится сформированная нить из циркония ($l=1260-1270$ мм, $d=4,2$ мм). В нижней части аппарата нить закреплена экраном, который препятствует её развороту в ходе процесса и не позволяет ей замкнуться на аппарат. Особое внимание уделяется качеству установки прокладок из вакуумной резины, так как во время процесса рафинирования ошибка работника на стадии установки прокладок приведёт к разгерметизации аппарата. По окончании сборки аппарат перемещают на стенд хранения или в вакуумную печь для откачки.

Процесс вакуумирования организован следующим образом: сначала аппарат подсоединяют к вакуумной системе, далее происходит откачка до давления 0,53 Па. Затем включают нагреватели печи и подают напряжение на нить (дегазация 1-1,5 часа). При увеличении времени дегазации нити, циркониевая проволока

удлинится под весом нижнего экрана, что увеличивает вероятность разворота во время процесса. Необходимо контролировать и исключить при этом натекание в аппарат атмосферных газов. По результатам проверки аппарат отправляют на процесс иодидного рафинирования.

Процесс иодидного рафинирования, как правило, длится 35 ч. Температура процесса регулируется с помощью заслонок на воздуховоде и вентилятора в нижней части. Температура нити поддерживается постоянной за счёт пропускания тока; нагрев сырья при этом осуществляется за счёт тепла, излучаемого нитью. Сущность процесса заключается в том, что в одной части аппарата при температуре 200-300С образуется летучий тетраиодид циркония, который в дальнейшем разлагается на цирконий и йод в другой части аппарата (на нити). Освободившийся йод диффундирует снова в зону образования тетраиодида и цикл повторяется. Средняя скорость осаждения циркония в аппарате составляет 0,0044-0,0046 кг/м³·ч. В течение 35 часов образуется 40-45 кг металла, т.е. прямой выход в иодидный металл составляет 33-40%. Во время проведения процесса важно регулировать напряжение в соответствии с вольт-амперной характеристикой, так как нарастание металла на поверхности циркониевой нити напрямую зависит от силы тока и от постоянства температуры). Кроме того, каждые 30 минут необходимо проверять наличие протока оборотной воды, так как отсутствие охлаждения является причиной прогорания прокладок и, как следствие, – разгерметизации аппарата.

По окончании процесса аппарат охлаждают в самой печи с помощью вентилятора, затем заполняют оборотным аммиачным раствором. На данном этапе йод переходит в водную фазу в виде NH_4I , а остатки иодидов циркония осаждаются и переходят в твёрдую фазу в виде $ZrO(OH)_2$.

Далее аппарат выгружают. Качество промывки и отсутствие влаги в корпусе и центральной части аппарата напрямую влияет на ход дальнейшего процесса. Стружку из аппарата отправляют на участок мойки и сушки (оборотная цепочка), а прутки иодидного циркония моют в щавелевой кислоте, осматривают на наличие брака и затем отправляют на участок комплектации.

На участке комплектации формируют партии иодидного циркония. Брак вырубает и форми-

руют в партии. Готовый иодидный цирконий отправляют на выплавку слитка марки Э110 или стороннему заказчику, а полученный брак переходит на прессование отсевных брикетов - выплавку слитка марки 560 - после чего вновь возвращается на участок иодидного рафинирования.

На участке иодидного рафинирования проводят также процесс регенерации йода, при котором йод-сырец извлекают из раствора для его повторного использования в технологическом процессе. Для регенерации йода реактор, после проведения иодидного рафинирования, заполняют водным раствором аммиака. Этот раствор направляют на участок разборки аппаратов для отмывки в обратную цепочку и на заполнение аппаратов Ц-40М. Раствор используют для перевода низших иодидов циркония в твердую нерастворимую фазу $ZrO(OH)_2$ и для высвобождения иодид-ионов. Грязный обратный раствор направляют на участок регенерации, фильтруют через диско-фильтрованный пресс и возвращают обратно. По мере повторного использования раствора в системе растёт концентрация иодид-ионов. При достижении

уровня 1,8-3,0 г/л проводят осаждение йода добавлением перманганата калия и серной кислоты. Йод переходит в твердую фазу, фильтруется и прессуется. После накопления 22 кг йода проводят его сублимацию. При нагревании влага испаряется и уходит в вентиляцию, а йод из твердой фазы переходит в газообразную, после чего конденсируется на холодных стенках сублиматора с образованием кристаллов. По окончании процесса сублимации йода проводят его анализ для принятия решения о дальнейшем использовании в работе.

В то же время фильтрат (маточный раствор) возвращают в систему с остаточной концентрацией 0,1 г/л и также проводят его по кругу до накопления в нём йода до концентрации 1,8-3,0 г/л. После каждого третьего осаждения йода весь маточный раствор отправляют на утилизацию. К полученному фильтрату добавляют тиосульфат натрия для перевода остатка перманганата калия в двухвалентное состояние, после чего добавляют раствор аммиака для осаждения пульпы гидроокиси марганца.

Весь процесс иодидного рафинирования схематично представлен на рис. 4.

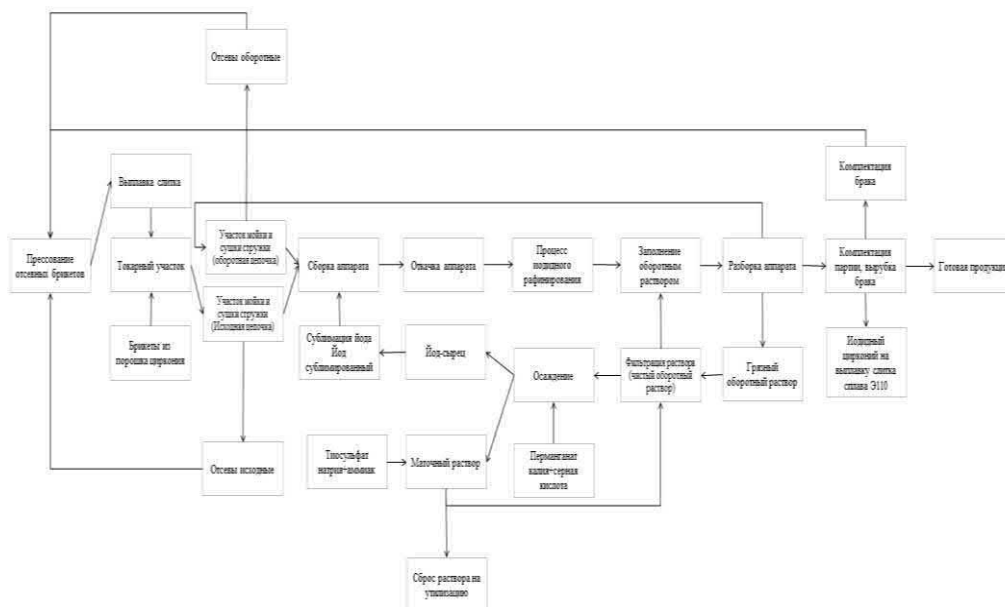


Рис. 4. Технологическая схема иодидного рафинирования на АО «ЧМЗ»

Анализируя схему процесса иодидного рафинирования циркония, можно сделать вывод о том, что в нём каждый элемент цепочки является взаимозависимым от другого, и нарушение технологических режимов в любой из операций окажет существенное влияние на выход годного продукта.

Метод переработки отходов металлического циркония на АО «ЧМЗ» с помощью иодидного рафинирования сопряжён с риском возникновения нештатных ситуаций, нарушающих производство циркония и ухудшающих качество продукции. Наиболее опасны для производственного процесса - разгерметизация аппарата во время процесса иодидного рафинирования и замыкание циркониевой проволоки на каркас аппарата во время процесса, при котором происходит её обрыв и остановка процесса. Важной задачей технологов циркониевого производства АО «ЧМЗ» является устранение и предотвращение подобных ситуаций, снижающих экономическую эффективность производственного участка иодидного рафинирования. Для полного понимания причин возникновения несоответствий и брака особое

внимание следует уделять ходу производственного процесса и организации всех его стадий. Актуальной задачей также является увеличение съёма продукта с аппарата без риска ухудшения его качества.

Выводы

Таким образом, опыт АО «ЧМЗ» показывает, что иодидный процесс является эффективным способом переработки циркониевых отходов, позволяющий практически без потерь получать продукцию высокого качества в виде прутков особо чистого металлического циркония, возвращаемого в производственный цикл. В работе проведён исторический обзор применения этого метода получения металлов высокой чистоты, подробно рассмотрен опыт АО «ЧМЗ» по иодидному рафинированию циркония. Приведена и проанализирована полная технологическая схема участка иодидного рафинирования АО «ЧМЗ». Показаны проблемы, возникающие в производственном цикле, требующие своего решения.

Список литературы

1. Семенов А.А., Цурика А.А., Ухов С.А., Лизунов А.В., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г. Тиохлорирование в технологии титана, циркония и гафния. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы.* 2023. № 1(117). С. 86–110.
2. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. *Химия и технология. В трех книгах. Книга II.* // Под. ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1999. 464 с.
3. Быстров В.П. *Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965; Основы металлургии, т. 4, М., 1967.*
4. Нехамкин Л.Г. *Металлургия циркония и гафния М.: Металлургия, 1973 г.*
5. Ролстен Р. *Йодидные металлы и йодиды металлов, 1968г*
6. Шефер Г. *Химические транспортные реакции, 1964г*

Поступила в редакцию / Received 16.09.2025

Поступила после рецензирования / Revised 22.09.2025

Принята к публикации / Accepted 22.09.2025