

---

---

УДК: 549.47; 546.831

## ХЛОРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

© 2025 г. А. А. Филатов\*

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия**\*E-mail: Aleksander.FA@yandex.ru*

Дата поступления 19.12.2024

После доработки 13.01.2025

Принята к публикации 24.01.2025

В данной работе рассмотрены основные способы хлорирования природных соединений циркония, оценена эффективность существующих технологий и рассмотрены наиболее перспективные методы развития отрасли. В настоящее время во всем мире активно проводятся исследования и разработки новых, энергоэффективных способов переработки цирконий-содержащих как природных соединений, так и техногенных отходов. Действующие гидрометаллургические способы переработки цирконий-содержащих материалов обладают рядом существенных недостатков, таких как многостадийность, низкая степень и интенсивность извлечения циркония, высокий расход реагентов, или необходимость длительного захоронения в случае переработки отходов ядерной энергетики. Наиболее перспективными с технико-экономической точки зрения представляются пирохимические способы переработки циркония в расплавленных солях благодаря большей интенсивности процесса и возможности утилизировать более широкий спектр соединений. Хлорные методы металлургии являются основой производства большинства редкоземельных элементов, а для таких элементов, как титан, цирконий, и гафний, не имеют приемлемых альтернатив и являются единственным способом получения высокочистого металла. Чаще всего хлорирование осуществляют в расплавах на основе хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, в пределах 1000 °С. Хлорирование оксидов чистым хлором без использования восстановителя невозможно, вплоть до температуры 827 °С и выше, из-за положительных значений энергии Гиббса реакции, поэтому для осуществления процесса используют восстановители, в частности различные формы углерода, однако данный метод затрудняет соблюдение стехиометрии загружаемых реагентов, что приводит к накоплению углерода в зоне реакции. Основными препятствиями к развитию идеи использования четыреххлористого углерода стали высокая стоимость, токсичность и ограниченная растворимость в солевых расплавах, что делает его более пригодным для непосредственного хлорирования оксидов в парах  $\text{CCl}_4$ . Более перспективным, с точки зрения энергозатрат, технологичности и общей эффективности процесса представляется хлорирование с использованием в качестве восстановителя элементарной серы. Для повышения эффективности хлорирования возможно использование комбинированного метода с применением системы хлор-углерод-сера. Предлагаемый метод позволяет снизить температуру процесса и синтезировать необходимые соединения непосредственно в реакторе, что позволит снизить число технологических операций и повысить рентабельность процесса.

*Ключевые слова:* цирконий, оксид, хлориды, хлорирование, переработка, восстановление, расплав

DOI: 10.31857/S0235010625020019

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы и соединения на основе циркония находят всё большее применение во всех отраслях промышленности благодаря их высокой жаропрочности и коррозионной стойкости при повышенных температурах [1]. Наиболее востребованным чистый цирконий становится в ядерной энергетике, поскольку может быть использован как в качестве конструкционного материала элементов реакторов, так и в качестве компонента ядерного топлива. Современные технологии производства циркониевых материалов не в состоянии покрыть постоянно растущий рыночный спрос, в связи с чем актуальными являются вопросы не только повышения эффективности существующих производств, но и разработки технологий переработки вторичного циркония [2]. В настоящее время во всем мире активно проводятся исследования и разработки новых, энергоэффективных способов переработки цирконий-содержащих как природных соединений, так и техногенных отходов, в том числе регенерации тепловыделяющих элементов и отработавшего ядерного топлива. Действующие гидрометаллургические способы переработки цирконий-содержащих материалов обладают рядом существенных недостатков, таких как многостадийность, низкая степень и интенсивность извлечения циркония, высокий расход реагентов, или необходимость длительного захоронения в случае переработки отходов ядерной энергетике. Наиболее перспективными с технико-экономической точки зрения представляются пирохимические способы переработки циркония в расплавленных солях [3], благодаря большей интенсивности процесса и возможности утилизировать более широкий спектр соединений. Наиболее подходящими средами для организации подобных процессов являются расплавы на основе хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, поскольку они обладают относительно низкой агрессивностью и температурой плавления. В данной работе рассмотрены основные способы хлорирования соединений циркония и оценены перспективы развития существующих и разрабатываемых технологий.

## ХЛОРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

Хлорные методы металлургии являются основой производства большинства редкоземельных элементов, а для таких элементов, как титан, цирконий и гафний, не имеют приемлемых альтернатив и являются единственным способом получения высокочистого металла [4–7]. Основное преимущество метода заключается в возможности применения как для получения целевого компонента из природного сырья, так и для организации процесса переработки вторичного. Среди всех известных природных соединений циркония широкое промышленное применение нашли только циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и бадделеит  $\text{ZrO}_2$ , который представляет наибольший интерес, поскольку он характеризуется содержанием диоксида циркония более 95%, в сравнении с цирконом (65–67%  $\text{ZrO}_2$ ) [8].

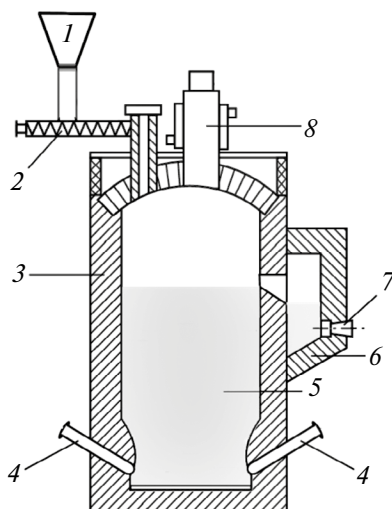
Чаще всего хлорирование проводят либо в атмосфере газообразного хлора, либо в псевдоожиженном (кипящем) слое, либо в хлоридных расплавах, с применением соответствующего оборудования. Шахтные электропечи (ШЭП) являются хлораторами полупрерывного действия, они просты в эксплуатации и позволяют хлорировать широкий спектр различных рудных концентратов. Хлорирование в таких печах

требует сложной предварительной подготовки материала. Сначала измельченные концентрат и восстановитель перемешивают со связующим веществом, в качестве которого используют каменноугольный пек, смолу и прочие связующие материалы, затем смесь брикетируют. После сушки и коксования обработанные брикеты загружают в ШЭП через герметический питатель, хлор подается через фурмы и равномерно распределяется, проходя через насадку и брикеты по сечению печи. Летучие хлориды непрерывно выводятся из печи в конденсационную систему. Нелетучие хлориды накапливаются в расплавленном состоянии на подине печи и периодически выводятся через специальную летку. Периодически такие печи необходимо останавливать для удаления накапливающихся твердых непрохлорированных остатков. Несмотря на простоту и широкое применение в промышленности, к недостаткам таких аппаратов относятся периодичность процесса и сравнительно низкая производительность [9].

Вторым распространенным способом хлорирования природных руд является применение аппаратов кипящего слоя, в которых псевдоожиженный слой создается газом, поступающим через отверстие в подине печи. Летучие хлориды непрерывно выводятся в конденсационную систему. Непрохлорированные продукты и нелетучие хлориды выводятся в специальный сборник. Данный процесс характеризуется высокой скоростью процесса, интенсифицированной тепло- и массопередачей и хорошими гидродинамическими характеристиками. В качестве исходной фазы используется смесь хлорируемого концентрата и кокса, либо карбиды, карбонитриды или оксикарбонитриды редких металлов, либо окислы редких металлов или рудные концентраты [9]. В последнем случае хлорирование осуществляется смесью окиси углерода и хлора или фосгеном. Летучие хлориды непрерывно выводятся в конденсационную систему. Существенными недостатками хлорирования в кипящем слое являются значительный пылеунос, проскок хлора в парогазовую смесь и повышенное разрушение стенок реактора.

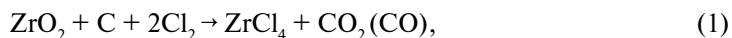
С технологической точки зрения, более перспективным является использование расплавных хлораторов, в которых хлорирование осуществляют в расплавах на основе хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, в пределах 1000 °С. Хлорирование в среде расплавленных солей исключает такие недостатки, как необходимость брикетирования или унос пыли непрохлорированного материала с потоком хлора. Общая схема расплавных солевых хлораторов, применяемых для подобных процессов, изображена на рис. 1. Установка состоит из теплоизолированной (3) реакционной камеры с расплавом (5), в которую с помощью шнекового питателя (2) подается хлорируемая смесь из бункера (1). Нагрев хлоратора ведут с помощью графитовых нагревателей, которые монтируют в стенах аппарата [10]. Хлор подается в нижнюю зону расплава через фурмы (4) под углом к подине под высоким давлением, за счет чего диспергируется на мелкие пузырьки, что способствует непрерывному барботажу расплава. По мере протекания процесса избыточный расплав непрерывно сливается через канал в отдельный сборник, откуда его периодически удаляют через летку (7). Образующиеся в процессе синтеза газы через специальный охлаждаемый патрубок (8) направляются в систему конденсации.

Суть процесса заключается во взаимодействии перерабатываемого сырья с газообразным хлором в присутствии восстановителей, среди которых самыми первыми, и наиболее распространенными, являются различные формы углерода: уголь, графит, кокс и т.д. Поскольку основная доля перерабатываемого сырья представлена

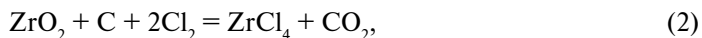


**Рис. 1.** Общая схема хлоратора: 1 – бункер для хлорируемого вещества; 2 – шнековая подача; 3 – корпус хлоратора; 4 – фурмы для подачи хлора; 5 – расплав; 6 – карман для слива избытков расплава; 7 – летка; 8 – охлаждаемая трубка для отвода газов.

в основном оксидными или оксид-содержащими соединениями, основой данного процесса будет протекание реакции:



которая, в свою очередь, представляет собой объединенную схему двух параллельно протекающих реакций 2 и 3 [11].



Согласно термодинамике процесса [11], хлорирование оксидов чистым хлором без использования восстановителя невозможно, вплоть до температуры 827 °С и выше, из-за положительных значений энергии Гиббса реакции (табл. 1). Углерод необходим для связывания кислорода, входящего в состав исходного сырья и улучшения кинетики процесса [4]. Согласно данным работы [10], эффективность хлорирования может быть повышена за счет дополнительного введения в расплав хлоралюмината калия.

В работе [11] был исследован процесс хлорирования брикетов из оксида циркония, запрессованного с графитом в атмосфере смеси газообразного хлора и аргона при температуре 750–950 °С, в зависимости от содержания графита в брикетах и парциального давления хлора. Было установлено, что в диапазоне содержания углерода в брикетах 18,7–40,0 масс. % с повышением содержания углерода скорость и эффективность процесса хлорирования увеличивается. Превышение данного диапазона

**Таблица 1.** Энергии Гиббса реакции хлорирования циркония [11]

Реакция	Температура, °C	$\Delta G$ (Кдж/моль)
$ZrO_2 + 2Cl_2 = ZrCl_4 + O_2$	727	154.2
	827	147.1
$ZrO_2 + C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + CO_2$	727	-241.2
	827	-248.3
$ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + 2CO$	727	-245.7
	827	-270.4
$ZrO_2 + 2CO + 2Cl_2 = ZrCl_4 + 2CO_2$	727	-236.6
	827	-226.6
$CO_2 + C = 2CO$	727	-4.6
	827	-22.0

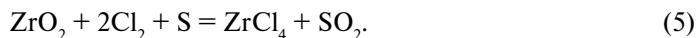
приводит к снижению скорости и эффективности процесса, что указывает на оптимальное содержание углерода в 40 масс. %. Изучение влияния парциального давления хлора при значениях 0,25, 0,33, 0,50, 0,66 и 0,75 атм. и общем давлении хлора и аргона в 1 атм. показало, что скорость процесса и доля прореагировавшей фракции увеличиваются с ростом парциального давления хлора. Также авторы отмечают, что в изученном диапазоне условий эксперимента протекание процесса лимитируется химической реакцией.

Хлорирование с применением углерода обладает высокой эффективностью и производительностью, простотой исполнения с возможностью автоматизации и проверено временем. В то же время процесс обладает набором существенных недостатков, таких как высокая температура процесса, образование токсичных угарного газа и фосгена. Отсутствие возможности растворения углерода вызывает сложности в соблюдении стехиометрии процесса, это приводит к необходимости его избыточной загрузки и, как следствие, к накоплению в реакторе, что в сочетании с образованием труднорастворимых хлоридов приводит к повышению вязкости расплава. Для устранения этих недостатков было предложено использовать в качестве восстановителей летучие или газообразные углеродсодержащие реагенты, такие как четыреххлористый углерод. Основными преимуществами применения летучего  $CCl_4$  являются одновременное содержание атомов углерода и хлора, что при температуре выше 215 °C [12] позволяет использовать его как в качестве восстановителя, так и хлорирующего агента, с возможностью поддержания точной стехиометрии углерода к хлору. В этом случае реакция протекает по схеме 4:



Основными препятствиями к развитию этой идеи стали высокая стоимость, токсичность и ограниченная растворимость четыреххлористого углерода в солевых

расплавах, что делает его более пригодным для непосредственного хлорирования оксидов в парах  $\text{SCl}_4$ . Более перспективным, с точки зрения энергозатрат, технологичности и общей эффективности процесса авторы работ [13, 14] считают хлорирование с использованием в качестве восстановителя элементарной серы. В этом случае процесс будет протекать по реакции 5:



Согласно данным [13, 14], этот процесс уже был многократно успешно применен в металлургии, в частности для хлорирования ильменита, с получением чистого оксида титана [15], но пока не нашел широкого промышленного применения. Основными преимуществами данного метода является снижение энергозатрат в связи с низкими температурами плавления и кипения серы (113 и 445 °С соответственно). Также, с технологической точки зрения, метод позволяет вести хлорирование как в жидкой фазе, в смеси расплавленной серы и ее хлоридов, так и в парах газообразных хлоридов, таких как  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . С точки зрения кинетики процесса, сера и хлор способны взаимодействовать уже при комнатной температуре, что позволяет получать необходимые для хлорирования реагенты прямым взаимодействием или даже непосредственно в реакторе, при барботировании хлора через расплав серы (рис. 2) [14].

Отсутствие необходимости отдельного получения хлоридов обладает существенным преимуществом перед использованием четыреххлористого углерода, который не может быть получен напрямую в реакторе. Полученные хлориды и оксохлориды серы являются хорошими хлорирующими агентами, поскольку обладают повышенной реакционной способностью, предположительно за счет образования атомарного

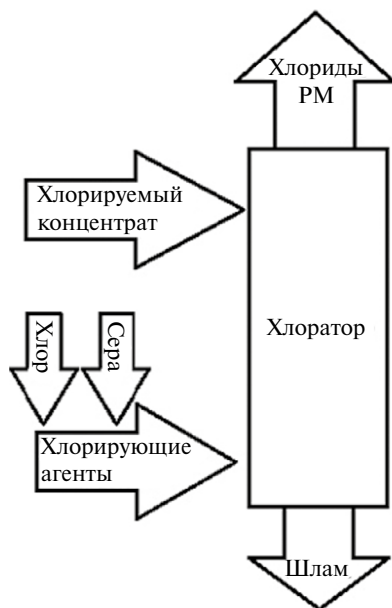


Рис. 2. Принципиальная схема хлорирования с применением расплавленной серы.

хлора при их термическом разложении. С экологической точки зрения применение серы в качестве восстановителя более безопасно, в сравнении с выше рассмотренными аналогами, поскольку существующие технологии улавливания сернистого газа, образующегося по реакции 5, хорошо отработаны и стандартизованы.

Для повышения эффективности хлорирования возможно использование комбинированного метода с применением системы хлор-углерод-сера. В этом случае сера будет повышать реакционную способность углерода за счет его взаимодействия с образующимся сернистым газом по реакции 6:



Авторы [16] сообщают об увеличении общей эффективности хлорирования при более низкой температуре, что подтверждает наличие синергетического эффекта при совместном использовании углерода и серы в качестве восстановителей. Независимо от выбранного метода эффективность процесса может быть повышена увеличением температуры, продолжительности синтеза, а также дисперсности перерабатываемой фракции и восстановителя.

Общим недостатком применения хлорирования является снижение эффективности при переработке природных, кремнийсодержащих руд циркония, поскольку входящий в их состав труднохлорируемый кремнезем препятствует взаимодействию оксида циркония, хлора и восстановителя [14]. Данная проблема может быть решена увеличением температуры процесса до 1200 °С, при которой силикатные соединения способны хлорироваться, либо предварительной обработкой перерабатываемого сырья. Первый вариант осложнен сильным увеличением ресурсо- и энергозатрат и износом оборудования, а второй усложнением схемы производства, вплоть до потери рентабельности, особенно в случае переработки многокомпонентного или радиоактивного сырья. Этот недостаток сильно ограничивает применение хлорирования для переработки циркония и препятствует разработке новых эффективных технологий на основе этого процесса. В табл. 2 приведено сравнение эффективности различных процессов хлорирования в зависимости от состава сырья и режима с применением углеро-

**Таблица 2.** Сравнение эффективности хлорирования различных соединений циркония [14]

Сырье	T, °C	Время (час)	Процент хлорирования
ZrO <sub>2</sub>	500	1	55,0
	600	1	89,0
	600	2	99,8
ZrOCl <sub>2</sub>	500	1	52,0
	600	1	97,0
	600	2	100,0
ZrSiO <sub>4</sub>	900	1	30,0
	1000	6	92,6

**Таблица 3.** Сравнение предлагаемых способов хлорирования

Реакция (способ)	Преимущества	Недостатки
$\text{ZrO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZrCl}_4 + \text{CO}_2$	1. Доступность реагентов. 2. Освоено промышленностью	Отсутствие возможности растворения углерода
$\text{ZrO}_2 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{ZrCl}_4 + \text{CO}_2$	Возможность растворения $\text{CCl}_4$ в расплаве	Высокая стоимость, и токсичность $\text{CCl}_4$
$\text{ZrO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{S} \rightarrow \text{ZrCl}_4 + \text{SO}_2$	1. Доступность реагентов. 2. Низкая температура процесса	Необходимость очистки продуктов от $\text{SO}_2$

да и предварительной обработки брикетов коксованием. Из приведенных данных видно, что даже с повышением температуры процесса и времени синтеза силикаты циркония хлорируются значительно хуже прочих видов сырья. В табл. 3 сведены общие сведения о преимуществах и недостатках существующих и предлагаемых методах хлорирования оксидов.

## ВЫВОДЫ

Хлорирование оксидов чистым хлором, без использования восстановителя невозможно, вплоть до температуры 827 °С и выше, из-за положительных значений энергии Гиббса реакции.

Хлорирование с применением углерода обладает высокой эффективностью и производительностью, простотой исполнения с возможностью автоматизации, однако вызывает сложности в соблюдении стехиометрии процесса, что приводит к его накоплению в реакторе и повышению вязкости расплава.

Применение  $\text{CCl}_4$  позволяет использовать его как в качестве восстановителя, так и хлорирующего агента, с возможностью поддержания точной стехиометрии углерода к хлору, однако из-за высокой стоимости и токсичности  $\text{CCl}_4$  метод не нашёл дальнейшего развития.

Применение расплавленной серы является наиболее перспективным с точки зрения технологичности и энергозатрат, поскольку позволяет снизить температуру процесса и получать необходимые хлорирующие реагенты непосредственно в реакторе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Comparative analysis of modern methods for producing Al–Zr alloys // Non-ferrous metals. 2021. № 4. P. 78–86.
2. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Modifying Ability of an Al–Zr Master Alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2021. № 8. P. 1036–1039.
3. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Production of Al–Zr Master Alloy by Electrolysis of the  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$  Melt: Modifying Ability of the Master Alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. 52. № 6. P. 4206–4214.



4. Дробот Д.В., Детков П.Г., Чернышова О.В. История создания хлорной металлургии редких и цветных металлов: первая публикация и современное состояние // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2022. № 5(116). С. 27–40.
5. Xu L., Xiao Y., Sandwijk A., Xu Q., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: A review // Journal of Nuclear Materials. 2015. **466**. P. 21–28.
6. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов: Физико-химические основы. М.: Наука. 1966.
7. Bordbar H., Yousefi A.A., Abedini H. Production of titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) from titanium ores: A review. Polyolefins Journal. 2017. **4**. № 2. P. 149–173.
8. Зверев Л.В., Кострикин В. М. Хлорирование минерального сырья в расплаве солей. Минеральное сырье: сб. Вып. 2. М.: Геолтехиздат, 1961.
9. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов Л.: Металлургия. 1970.
10. Иванов В. Хлорирование в солевом расплаве в технологии производства поликристаллического кремния // Электроника: наука, технология, бизнес. 2019. № 6. С. 154–160.
11. Movahedian A., Raygan Sh., Pourabdoli M. The chlorination kinetics of zirconium dioxide mixed with carbon black // Thermochimica Acta. 2011. **512**. P. 93–97.
12. Динцес А.И. Потоловский Л.А. Основы технологии нефтехимического синтеза. М.: Гостоптехиздат. 1960.
13. Цурика А.А. Семенов А.А., Ухов С.А. Получение тетрахлорида циркония хлорированием циркона и оксида циркония в присутствии серы // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2020. № 1 (102). С. 82–106.
14. Семенов А.А., Цурика, С.А. Тиохлорирование в технологии титана, циркония и гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2023. № 1(117). С. 86–110.
15. Neelameggham N.R, Brown R.E., Davis B.R. Energy-Efficient and Low-GHG-Emission «Thio-metallurgy» // JOM. 2014. **66**. № 9. P. 1622–1628.
16. Cherepnev A.A. Problems of chlorination in the field of rare and scattered elements. Moscow, Leningrad: Metallurgy Publishing House, 1940. P. 49–51.

## CHLORINATION OF ZIRCONIUM COMPOUNDS

A. A. Filatov\*

*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

*\*E-mail: Aleksander.FA@yandex.ru*

This paper examines the main methods of chlorination of natural zirconium compounds, evaluates the efficiency of existing technologies and considers the most promising methods for the development of the industry. Currently, research and development of new, energy-efficient methods for processing zirconium-containing natural compounds and man-made waste are being actively carried out throughout the world. The existing hydrometallurgical methods for processing zirconium-containing materials have a number of significant disadvantages, such as: multi-stage nature, low degree and intensity of zirconium extraction, high consumption of reagents, or the need for long-term disposal in the case of processing nuclear waste. The most promising from a technical and economic point of view are pyrochemical methods of processing zirconium in molten salts due to the greater intensity of the process and the possibility

of utilizing a wider range of compounds. Chlorine metallurgy methods are the basis for the production of most rare earth elements, and for elements such as titanium, zirconium, and hafnium, there are no acceptable alternatives and are the only way to obtain high-purity metal. Most often, chlorination is carried out in melts based on chlorides of alkali and alkaline earth metals, within 1000 °C. Chlorination of oxides with pure chlorine, without the use of a reducing agent, is impossible up to a temperature of 827 °C and higher, due to the positive values of the Gibbs energy of the reaction, therefore, reducing agents are used to carry out the process, in particular various forms of carbon, however, this method makes it difficult to maintain the stoichiometry of the loaded reagents, which leads to the accumulation of carbon in the reaction zone. The main obstacles to the development of the idea of using carbon tetrachloride were its high cost, toxicity, and limited solubility in salt melts, which makes it more suitable for direct chlorination of oxides in  $\text{CCl}_4$  vapors. Chlorination using elemental sulfur as a reducing agent seems more promising in terms of energy costs, technological effectiveness, and overall process efficiency. To increase the efficiency of chlorination, it is possible to use a combined method using a chlorine-carbon-sulfur system. The proposed method allows to reduce the process temperature and synthesize the necessary compounds directly in the reactor, which will reduce the number of technological operations and increase the profitability of the process.

*Keywords:* zirconium, oxide, chlorides, chlorination, processing, recovery, melt

## REFERENCES

1. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Comparative analysis of modern methods for producing Al – Zr alloys Non-ferrous metals. 2021. № 4. P. 78–86.
2. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Modifying Ability of an Al–Zr Master Alloy Russian Metallurgy (Metally). 2021. P. 1036–1039.
3. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Production of Al-Zr Master Alloy by Electrolysis of the  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$  Melt: Modifying Ability of the Master Alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. 52. № 6. P. 4206–4214.
4. Drobot D.V., Detkov P.G., Chernyshova O.V. Istoriya sozdaniya khlornoy metallurgii redkikh i tsvetnykh metallov: pervoye soobshcheniye i sovremennoye sostoyaniye [History of the creation of chlorine metallurgy of rare and non-ferrous metals: first publication and current state] // Issues of atomic science and technology. Series: Materials science and new materials. 2022. № 5 (116). P.27–40. [In Russian].
5. Xu L., Xiao Y., Sandwijk A., Xu Q., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: A review // Journal of Nuclear Materials. 2015. 466. P.21–28.
6. Morozov I.S. Primeneniye khlora v metallurgii redkikh i tsvetnykh metallov: Fiziko-khimicheskiye osnovy [Application of chlorine in the metallurgy of rare and non-ferrous metals: Physical and chemical foundations]. Moscow: Nauka, 1966. [In Russian]
7. Bordbar H., Yousefi A.A., Abedini H. Production of titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) from titanium ores: A review // Polyolefins Journal. 2017. 4. № 2. P. 149–173.
8. Zverev L. V., Kostrikin V. M. Khlorirovaniye mineral'nogo syr'ya v rasplavlennoy soli [Chlorination of mineral raw materials in molten salts] // Mineral'nyye poleznyye iskopayemye [Mineral raw materials: collection]. №2. Moscow: Geoltekhizdat. 1961. [In Russian]
9. Korshunov B.G., Stefanyuk S.L. Vvedeniye v khlornuyu metallurgiyu redkikh elementov [Introduction to chlorine metallurgy of rare elements]. Leningrad: Metallurgy. 1970. [In Russian]

10. Ivanov V. Khlorirovaniye v solevom rasplave v tekhnologii proizvodstva polikristallicheskogo kremniya [Chlorination in molten salt in the technology of polycrystalline silicon production] // Elektronika: nauka, tekhnologii, biznes [Electronics: Science, Technology, Business]. 2019. № 6. P.154–160. [In Russian]
11. Movahedian A., Raygan Sh., Pourabdoli M. The chlorination kinetics of zirconium dioxide mixed with carbon black // Thermochimica Acta. 2011. **512**. P. 93–97.
12. Dintses A.I., Potolovsky L.A. Osnovy tekhnologii neftekhimicheskogo sinteza [Fundamentals of Petrochemical Synthesis Technology]. Moscow: Gostoptekhizdat. 1960. [In Russian]
13. Tsurika A.A., Semenov A.A., Ukhov S.A. Polucheniye tetrakhlorida tsirkoniya khlorirovaniyem tsirkona i oksida tsirkoniya v metodike syvorotki [Production of zirconium tetrachloride by chlorination of zircon and zirconium oxide in the presence of sulfur] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser.: Materialovedeniye i novyye materialy [Issues of atomic science and technology. Series: Materials science and new materials]. 2020. № 1 (102). P. 82–106. [In Russian]
14. Semenov A.A., Tsurika, S.A. Tiokhlorirovaniye v tekhnologii titana, tsirkoniya i gafniya [Thiochlorination in the technology of titanium, zirconium and hafnium] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy [Issues of atomic science and technology. Series: Materials science and new materials]. 2023. № 1 (117) P. 86–110. [In Russian]
15. Neelameggham N.R., Brown R.E., Davis B.R. Energy-Efficient and Low-GHG-Emission «Thiometallurgy» // JOM. 2014. **66**. № 9. P. 1622–1628.
16. Cherepnev A.A. Problems of chlorination in the field of rare and scattered elements. Moscow, Leningrad: Metallurgy Publishing House. 1940. P. 49–51.