



Моделирование равновесных состояний термодинамической системы MgFON для плазменного пирогидролиза фторида магния с получением оксида магния и фтороводорода

*А. В. Тверской¹✉, В. С. Тверской^{1,2}, М. К. Кылышканов³, М. А. Подойников³,
К. А. Шестаков³*

¹ООО «ПЛАЗАРИУМ», Москва, Россия, e-mail: vladimir.tverskoy@plazarium.ru

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

³АО «Ульбинский металлургический завод», Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Поступила в редакцию: 29.05.2024 г.; после доработки: 27.10.2024 г.; принята в печать: 05.11.2024 г.

Аннотация – Актуальность исследования обусловлена производственной необходимостью переработки фторида магния - отхода производства бериллия, образующегося в процессе магниитермического восстановления фторида бериллия, с получением товарного оксида магния и возвратом фтора в виде фтороводородной кислоты в производственный процесс. Выполнено моделирование равновесных состояний термодинамической системы MgFON для плазменного пирогидролиза фторида магния в интервале температур 1500–5000 К, давления 0,025–0,200 МПа, мольного соотношения реагентов $n = \frac{HON}{MgF_2} = 1 - 3,4$. Из условия максимума суммарной массовой доли целевых продуктов (HF, MgO) установлено оптимальное значение мольного соотношения исходных реагентов $n=HON/MgF_2 \approx 1,7$, температура процесса 2020 К, давление 100 кПа. В продуктах гидролиза присутствует пар фторида магния. Для выделения целевых продуктов требуется последовательное ступенчатое разделение конденсированной и парогазовой фаз. Показано, что процесс плазменного пирогидролиза фторида магния может быть практически безотходным.

Ключевые слова: фторид магния, пароводяная плазма, пирогидролиз, оксид магния, фтороводород.

Simulation of chemical and ecological processes

UDC 66.088

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27002

Modeling of equilibrium states of the thermodynamic MgFON system for plasma pyrohydrolysis of magnesium fluoride to produce magnesium oxide and hydrogen fluoride

*Alexey V. Tverskoi¹✉, Vladimir S. Tverskoi^{1,2}, Manarbek K. Kylyshkanov³,
Mikhail A. Podoinikov³, and Konstantin A. Shestakov³*

¹«PLAZARIUM» LLC, Moscow, Russia, e-mail: vladimir.tverskoy@plazarium.ru

²National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russia
³"Ulba Metallurgical Plant" Joint-Stock Company, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan Republic

Received: May 29, 2024; Revised: October 27, 2024; Accepted: November 5, 2024

Abstract – The relevance of the study is due to the industrial need for processing magnesium fluoride - a waste product from beryllium production, formed during the magnesium-thermal reduction of beryllium fluoride, with the production of commercial magnesium oxide and the return of fluorine in the form of hydrofluoric acid to the production process. The equilibrium states of the MgFOH thermodynamic system for plasma pyrohydrolysis of magnesium fluoride in the temperature range 1500–5000 K, pressure 0,025–0,200 MPa, molar ratio of reagents $n = \frac{HOH}{MgF_2} = 1-3,4$. was simulated. From the condition of the maximum total mass fraction of the target products (HF, MgO), the optimal value of the molar ratio of the initial reagents $n=HOH/MgF_2 \approx 1,7$, process temperature 2020 K, pressure 100 kPa was established. The hydrolysis products contain magnesium fluoride vapor. To separate the target products, sequential stepwise separation of the condensation and vapor-gas phases is required. It is shown that the process of plasma pyrohydrolysis of magnesium fluoride can be practically waste-free.

Keywords: magnesium fluoride, steam-water plasma, pyrohydrolysis, magnesium oxide, hydrogen fluoride.

ВВЕДЕНИЕ

В технологическом процессе магниитермического восстановления фторида бериллия образуется фторид магния в качестве отхода производства. Необходимость переработки фторида магния с получением товарного оксида магния и возвратом фтора в виде фтороводородной кислоты в производственный процесс в АО Ульбинский металлургический завод (УМЗ, Казатомпром) обуславливает актуальность исследования. Лабораторией инновационных исследований и разработок УМЗ обращено внимание на возможность использования пароводяной плазмы для переработки фторида магния методом пирогидролита [1].

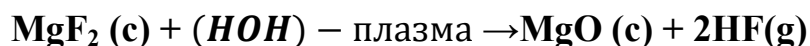
Процессы пирогидролита неорганических фторидов известны и описаны в литературе [2–6]. В целях обеспечения замкнутого ядерного цикла процессы конверсии летучих фторидов с использованием пароводяной плазмы нашли применение для переработки гексафторида урана и тетрафторида кремния [7]. Однако, имеется существенное отличие известных процессов пароплазменной конверсии неорганических фторидов от процесса конверсии фторида магния. Во всех известных процессах пароплазменной конверсии в качестве исходного сырья были летучие неорганические фториды элементов IV–VIII групп Периодической системы, а фторид магния – это нелетучий фторид элемента II группы [8]. Максимальные равновесные концентрации целевых продуктов проведения гидролиза, например, гексафторида урана наблюдаются при температуре 1200 K, а для фторида магния, как это следует из ограниченного количества публикаций, посвященных плазмохимическому пирогидролиту фторида магния [9, 10,11–13], при температуре ~1553 K наблюдается фазовый

переход 1-го рода, обусловленный плавлением фторида магния; выше температуры ~ 1923 К термодинамически возможно осуществление реакции с образованием оксида магния и фторида водорода.

Настоящая работа посвящена термодинамическому анализу высокотемпературного процесса плазменного пирогида фторида магния. Необходимо определить принципиальную возможность получения целевых продуктов и условия, обеспечивающие их максимальный выход, выраженные в зависимости состава продуктов пирогида фторида магния от режимных параметров реакции, таких как температура, давление, соотношение реагентов.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Объектом исследования является термодинамическая система (**MgFOH**) – плазма, которую генерируют смешением дисперсного потока фторида магния с потоком водяной плазмы, получаемой электродуговым разрядом в перегретом водяном паре. Процесс конверсии описывается брутто-уравнением:



Процесс паровой плазмохимической конверсии рассматривался в приближении хорошо перемешиваемого плазмохимического реактора проточного типа. Поскольку плазмохимические процессы протекают при достаточно высокой температуре (> 1500 К), при расчете состава исследуемой системы в реакторе принимается допущение о том, что скорость плазмохимических реакций гораздо выше, чем скорость потока, т.е. за время пребывания реагирующей смеси в реакторе в ней устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до конца). Принимается допущение об отсутствии тепловых потерь (адиабатический процесс). Предполагается, что влиянием гравитационных и электромагнитных полей можно пренебречь, и единственным видом работы, которую может совершать система является работа расширения. Из второго начала термодинамики следует, что энтропия изолированной системы максимальна в состоянии равновесия. А поскольку любую часть равновесной системы можно считать в данный момент изолированной от внешних воздействий, математическое решение задачи сводится к отысканию максимума энтропии. Техническим средством был программный комплекс, предназначенный для моделирования на ЭВМ равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем, сопряженный с базой данных, в которую входили данные свойств неорганических фторидов [4]. Более подробное описание метода, алгоритма и программы приводится в [14, 15].

Содержание химических элементов в системе задавалось химической формулой и массовой концентрацией исходных компонентов. Равновесное состояние задавалось парой: p – давление, T – температура. Компьютерный расчет состава продуктов пирогида производили в диапазоне давлений

0,025–0,200 МПа с шагом 0,025 МПа и интервале температур 1500–5000 К с шагом 100 К (кроме случая уточнения положения максимума выхода целевых продуктов, где использован шаг по температуре 5 К) для исходных мольных соотношений компонентов $n = \text{НОН}/\text{MgF}_2 = 1 - 3,4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты показали, что из смеси MgF_2 (с) + (НОН) – плазма можно получить фтороводород и конденсированный оксид магния. Фрагмент результатов численного расчета, приведенный в таблице 1 для $p = 0,1$ МПа, $T = 2000$ К, $n = 1$, показывает, что система $\text{MgF}_2 - (\text{НОН})$ содержит 4 элемента, расчет выполнен для 35 возможных компонентов; в области высоких температур система содержит 29 компонентов с концентрацией массовых долей не менее e^{-21} , из которых 27 газообразные (g), 2 (MgO , MgF_2) конденсированные (с).

Таблица 1. Фрагмент представления результатов численного расчета

Table 1. Fragment of the presentation of the results of numerical calculation

p = 0,1 МПа, T = 2000 К					
Массовые доли исходных компонентов					
Доли: 0,7757		Формула: MgF ₂		Энтальпия = 0,000	
Доли: 0,2243		Формула: НОН		Энтальпия = 0,000	
Заданные значения параметров равновесия:					
p = 0,10000 МПа, T = 2000,00000 К					
Элементы в системе, mole/kg					
[Mg] = 12,4507		[F] = 24,9014		[H] = 24,9011	
[O] = 12,					
Заданные значения параметров равновесия:					
p = 0,10000 МПа T = 2000,00000 К V = 3,25950 м ³ /кг M = 31,55464 моль/кг Rg = 0,16298 кДж/(кг·К) a" = 595,1 м/с Cp" = 4,52831 кДж/(кг·К)			S = 7,00655 кДж/(кг·К) H = -12544,67285 кДж/кг U = -12870,62695 кДж/кг Vg = 3,25950 м ³ /кг Mcond = 0,5990 k" = 1,08632 Cv" = 3,61503 кДж/(кг·К)		
Концентрации возможных компонентов, массовые доли					
F	3,16472e-06	F ₂	2,50046e-13	F ₂ O	2,99687e-18
FO	9,35234e-11	H	1,6335e-06	H ₂	1,01999e-04
H ₂ F ₂	7,94011e-05	H ₂ O	1,03867e-01	H ₂ O ₂	1,20782e-08
H ₃ F ₃	1,00952e-11	H ₄ F ₄	4,87058e-16	H ₃ F ₅	1,7745e-20
H ₆ F ₆	0e00	H ₇ F ₇	0e00	HF	2,64971e-01
HO ₂	7,14683e-08	HO ₂ F	6,89936e-10	Mg	6,29891e-08
Mg(OH) ₂	1,57603e-05	Mg ₂	2,46996e-18	MgF	1,15994e-05
MgF ₂	3,09676e-02	MgH	1,36421e-12	MgO	7,00586e-08
MgOH	1,4275e-07	O	6,85093e-06	O ₂	6,69972e-04
O ₃	1,95716e-12	OH	3,11529e-04	-	-
H ₂ O ₂ (с)	0,0000000000	Mg(OH) ₂ (с)	0,0000000000	Mg(с)	0,0000000000
MgF ₂ (с)	0,332021263	MgH ₂ (с)	0,0000000000	MgO(с)	0,26696982

Основную массовую долю продуктов пирогидролита (~99,88% мас.) составляют целевые продукты HF(g) , MgO(c) и продукты неполной конверсии исходного сырья $\text{MgF}_2\text{(c)}$, $\text{MgF}_2\text{(g)}$, $\text{H}_2\text{O(g)}$. То есть веществ, которые создавали бы существенные количества новых отходов производства не образуется. В этом смысле процесс плазменного пирогидролита фторида магния может быть практически безотходным. В долях от 10^{-4} до 10^{-6} присутствуют также побочные продукты H_2 , MgF , O_2 , OH , H_2F_2 , Mg(OH)_2 .

Расчеты в более широком интервале изменений исходных параметров показали, что имеет место зависимость состава основных продуктов реакции пирогидролита от температуры, давления и исходного мольного соотношения реагентов.

На рисунке 1 показан состав продуктов пирогидролита смеси исходных компонентов (MgF_2 , (HON) – плазма) в плазмохимическом реакторе для $n = \text{HON}/\text{MgF}_2 = 1$, $p = 0,1$ МПа, $T = 1500\text{--}5000$ К. Практически во всем диапазоне температур присутствует исходное вещество фторид магния: до ~2200 К в конденсированной и газовой фазах, при температуре более ~2200 К в газовой фазе, доля которой достигает максимума при ~3000 К и далее уменьшается, но не исчезает даже при 5000 К.

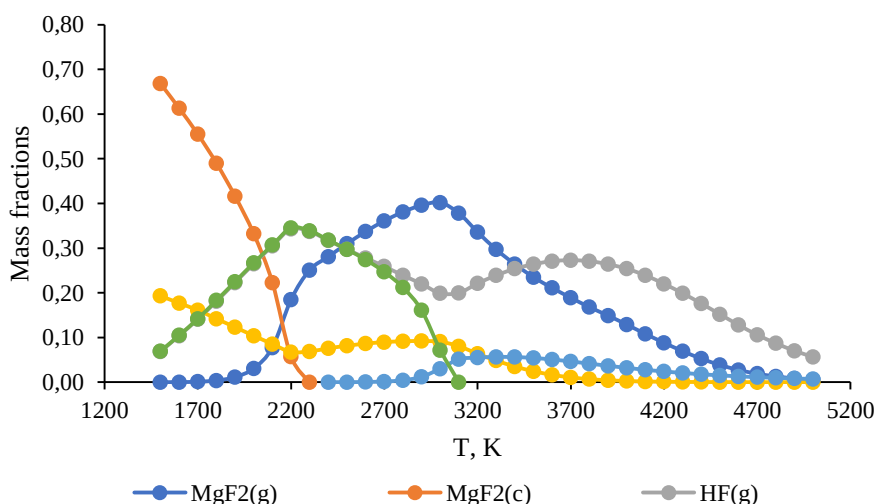


Рис. 1. Температурная зависимость массовой концентрации исходных и целевых компонентов при плазмохимической конверсии фторида магния.

Fig. 1. Temperature dependence of mass concentration of components in steam plasma-chemical conversion of magnesium fluoride.

Доли газообразного фтороводорода и оксида магния в конденсированной фазе до ~2200 К изменяются симбатно достигая максимума. С повышением температуры доля конденсированной фазы оксида магния уменьшается, выше ~3000 К конденсированная фаза оксида магния отсутствует, появляется оксид магния в газовой фазе. Линия температурной зависимости массовой концентрации фтороводорода имеет второй максимум при температуре ~3600 К, при этом абсолютная величина максимума меньше, чем при ~2200 К. Доля воды с повышением температуры от 1500 К уменьшается до локального минимума при ~2200 К, затем после незначительного роста имеет тенденцию

снижения практически до нуля при 5000 К. В области температур выше 2300 К в продуктах пиролиза в долях более $e-04$ присутствуют атомарный фтор, атомарный и молекулярный водород, магний и фторид магния в газовой фазе, атомарный и молекулярный кислород. Концентрация атомарного водорода непрерывно растет с увеличением температуры, а концентрация молекулярного водорода достигает максимума в интервале температур 3000–3500 К и далее имеет тенденцию к уменьшению.

Из результатов численных расчетов можно выявить температурную зависимость полноты конверсии исходных веществ в целевые продукты. Для дальнейшего анализа выделена область температур 1500–2500 К с максимальной долей целевых продуктов (рис. 2).

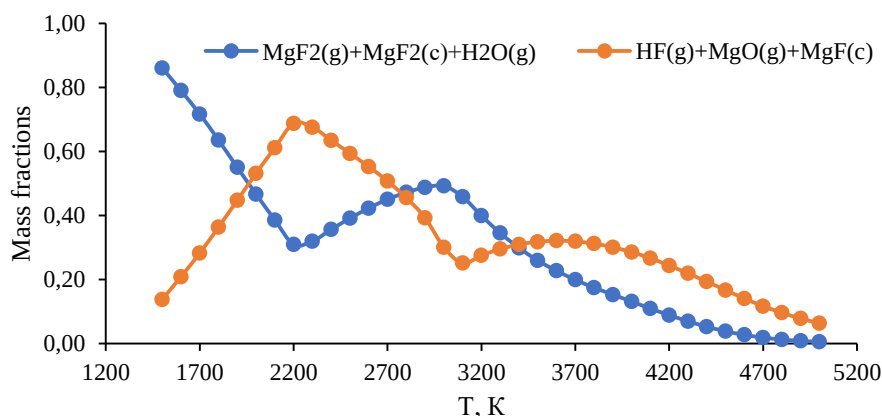


Рис. 2. Соотношение массовых долей исходных веществ и целевых продуктов в продуктах конверсии в зависимости от температуры при мольном отношении $n=1$, $p=0,1$ МПа.

Fig. 2. The ratio of mass fractions of starting materials and target products in conversion products depending on temperature at molar ratio $n=1$, $p=0.1$ MPa.

Из графиков на рисунке 3 следует, что с увеличением n температура реакции, при которой достигается максимум выхода целевых продуктов, уменьшается, и существует максимум выхода целевых продуктов в зависимости от мольного соотношения реагентов в интервале $n=1,5$ – $2,0$ (рис. 4).

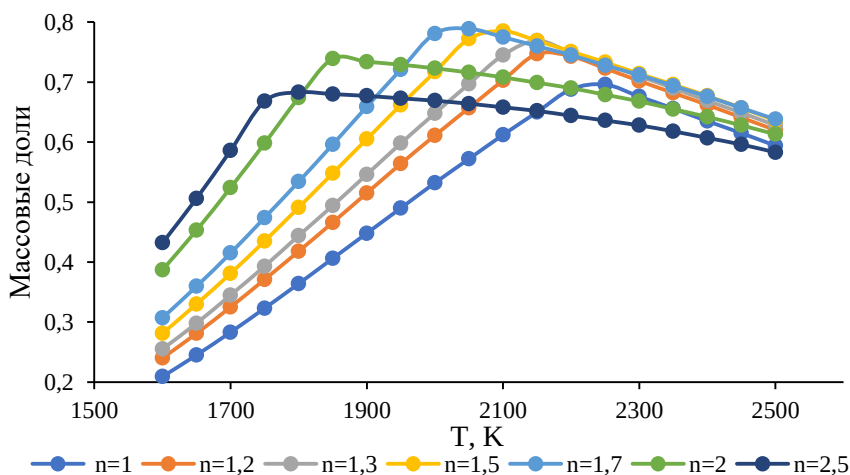


Рис. 3. Изменение суммарной доли целевых продуктов в зависимости от температуры и мольного соотношения реагентов.

Fig. 3. Change in the total fraction of target products depending on temperature and molar ratio of reagents.

Максимум суммарной массовой доли целевых продуктов (HF, MgO) соответствует соотношению реагентов $n \approx 1,7$.

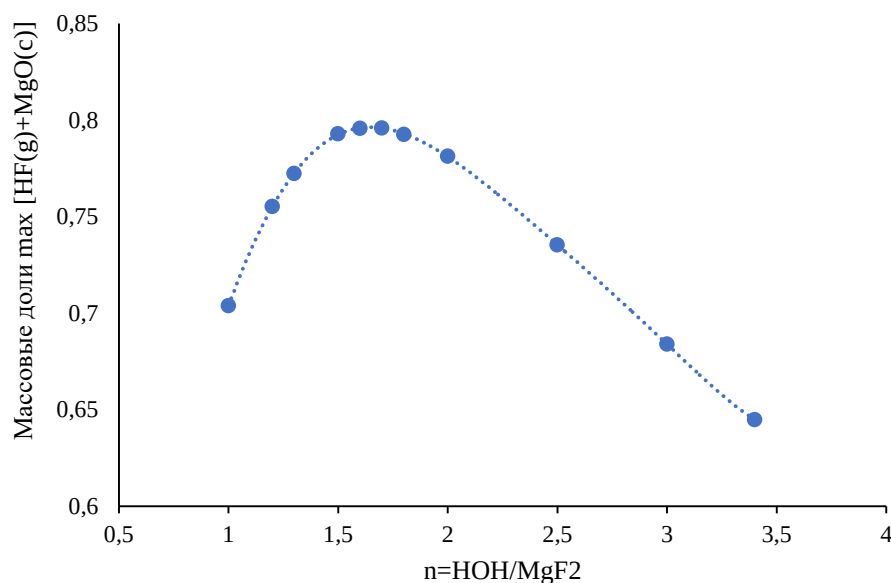


Рис. 4. Зависимость максимума суммарной массовой доли целевых продуктов (HF, MgO) от соотношения реагентов.

Fig. 4. Dependence of the total mass fraction of target products (HF, MgO) on the ratio of reagents.

Значения температур, соответствующих получению максимума целевых продуктов и максимальные доли последних для условия отсутствия в продуктах конверсии конденсированной фазы фторида магния, в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Изменение массовой доли компонентов в продуктах конверсии в зависимости от мольного соотношения реагентов

Table 2. Change in the mass fraction of components in the conversion products depending on the molar ratio of the reagents

n=HOH/MgF ₂	Массовые доли					T, K
	HF	MgO(c)	MgF ₂ (g)	H ₂ O(g)	HF+MgO	
1	0,350698	0,353138	0,229134	0,063758	0,703836	2230
1,2	0,376221	0,378967	0,156222	0,085695	0,755188	2170
1,3	0,384744	0,387587	0,127429	0,097565	0,772331	2140
1,5	0,394969	0,397930	0,082267	0,122564	0,792899	2075
1,6	0,396298	0,399276	0,066418	0,135887	0,795574	2050
1,7	0,396452	0,399440	0,052890	0,149277	0,795892	2020
1,8	0,394765	0,397742	0,042829	0,162855	0,792507	1995
2	0,389122	0,392062	0,027529	0,189774	0,781184	1940
2,5	0,365964	0,369317	0,010418	0,253871	0,735281	1835
3	0,340678	0,343245	0,004913	0,310399	0,683923	1765
3,4	0,321259	0,323671	0,003870	0,350384	0,644930	1765

На рисунке 5 показано изменение массовой доли основных компонентов (H_2O , HF , MgO , MgF_2) в продуктах высокотемпературного пирогидролита при температуре 2020 К для $n=1,7$ в зависимости от давления в зоне реакции в интервале 0,025–0,200 МПа. Результаты расчета и ход линий изменения массовых долей компонентов показывают наличие излома при давлении 0,1 МПа. При давлении ниже 0,1 МПа и его снижении в 4 раза массовые доли фтороводорода и оксида магния уменьшаются, соответственно, на 0,03 % и 0,06%, т.е. остаются практически постоянными; фторид магния в конденсированной фазе отсутствует, а массовая доля пара непрореагировавшего фторида магния увеличивается на 0,57%; массовая доля водяного пара увеличивается на 0,63%. При давлении более 0,1 МПа массовые доли фтороводорода и оксида магния в конденсированной фазе уменьшаются, уменьшается доля и фторида магния в паровой фазе, при этом увеличивается доля водяного пара, появляется и увеличивается доля фторида магния в конденсированной фазе. То есть, на практике рабочий процесс следует вести при давлении близком к атмосферному ~ 100 кПа с небольшим разрежением 2–3 мм вод.ст. [2, с.1115] в целях безопасности эксплуатации реактора.

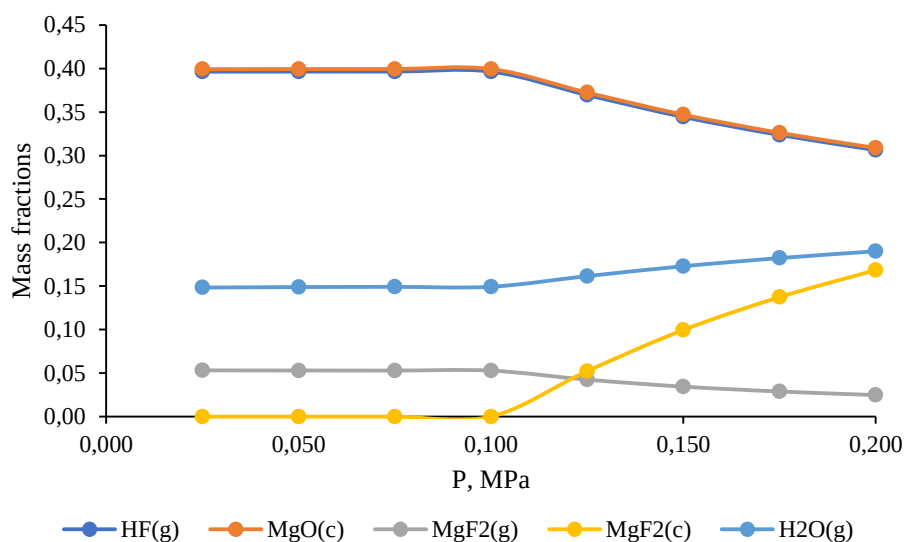


Рис. 5. Зависимость массовой доли продуктов пирогидролита от давления при $T=2020$ К, $n=1,7$.

Fig. 5. Dependence of the mass fraction of pyrohydrolysis products on pressure at $T=2020$ К, $n=1,7$.

Таким образом, результаты моделирования равновесных состояний термодинамической системы MgFON показывают, что в продуктах пирогидролита присутствует пар фторида магния в количествах, которые для достижения максимума целевых продуктов (фтороводорода и оксида магния) и получения товарного качества оксида магния не позволяют на выходе из реактора использовать закалку потока из-за конденсации и выделения фторида магния вместе с оксидом магния. Снижение температуры и увеличение соотношения реагентов в пользу большего избытка воды относительно стехиометрии приводит, например при $n=2,5$, к уменьшению доли фторида

магния в продуктах пирогидролита в 5 раз, однако при этом уменьшается количество целевых продуктов на $\sim 7,7$ мас.%, и появляется необходимость дополнительных энергозатрат на подогрев избытка воды. Однако, поскольку оптимальная организация плазмохимических процессов предполагает рекуперацию высокопотенциального тепла, содержащегося в продуктах реакции, использование этого тепла для получения необходимого количества пара-реагента возможно. Поэтому целесообразность отклонения от оптимального режима ведения процесса пирогидролита необходимо рассмотреть совместно с технологической возможностью последовательного ступенчатого разделения конденсированной и парогазовой фаз продуктов пирогидролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен численный расчет равновесных состояний многокомпонентной гетерогенной термодинамической системы MgFON для плазменного пирогидролита фторида магния в интервале температур 1500-5000 К, давления 0,025–0,200 МПа, мольного соотношения реагентов $\text{НОН}/\text{MgF}_2=1-3,4$. Показано, что при осуществлении плазменной технологии конверсии дисперсного фторида магния в водопаровой плазме на оксид магния и фторид водорода проявится зависимость состава основных продуктов реакции пирогидролита фторида магния от температуры, давления и исходного мольного соотношения реагентов.
2. В ходе моделирования было установлено, что в продуктах реакции присутствует исходный материал $\text{MgF}_2(\text{g})$ в газообразном виде. Обращено внимание на возможность последовательного ступенчатого разделения конденсированной и парогазовой фаз продуктов пирогидролита.
3. Из условия максимума суммарной массовой доли целевых продуктов (HF , MgO) установлено оптимальное значение мольного соотношения исходных реагентов $n=\text{НОН}/\text{MgF}_2 \approx 1,7$, температура процесса $T = 2020$ К, давление $p = 100$ кПа.
4. Полученные результаты использованы в разработке технического предложения аппаратно-технологической схемы переработки фторида магния в оксид магния и фтороводород.

Работа выполнена в рамках НИОКР «Исследование возможности промышленного использования пароплазменной конверсии фторида магния в технологии бериллия» при финансовой поддержке АО Ульбинский металлургический завод (Казатомпром).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out as part of the R&D “Study of the possibility of industrial use of steam-plasma conversion of magnesium fluoride in beryllium technology” with the financial support of Ulba Metallurgical Plant JSC (Kazatomprom).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Поисковые исследования по переработке фторида магния с целью возврата фтора в технологический процесс БП и получения огнеупоров на основе оксида магния (АО «Ульбинский металлургический завод» 30.12.2021 Инв. № 4912961).
2. Позин М.Е. (1974). *Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)*, ч.1, 2. Л.: Химия.
3. Галкин Н.П., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П. (1972). *Термодинамические свойства неорганических фторидов*. М.: Атомиздат.
4. Раков Э.Г., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П. и др. (1975) *Основные свойства неорганических фторидов*. М., Атомиздат.
5. Раков Э.Г., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П. и др. (1976). *Основные свойства неорганических фторидов*. М.: Атомиздат.
6. Раков Э.Г., Тесленко В.В. (1987). *Пиролиз неорганических фторидов*. М.: Энергоатомиздат.
7. Туманов Ю.Н. (2013). *Технологии фторидного аффинированного сырья для осуществления электротехнологий нового поколения*. В кн. *Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество*. М.: ФИЗМАТЛИТ. С. 240–246.
8. Минакова Т.С., Екимова И.А. (2014). *Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства*. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета.
9. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. (2006). Неорганические нанофториды и нанокомпозиты на их основе. *Успехи химии*, 75(12), 1193–1211. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>.
10. Власов В.А., Тихомиров И.А., Сосновский С.А. (2003). Термодинамическое моделирование плазмохимических процессов переработки фторидов металлов. *Известия Томского политехнического университета*, 306(2), 42–44.
11. Сагдолдина Ж.Б., Абдулина С.А., Шестаков К.А., Маулет М. (2022). *Переработка промышленных отходов фторида магния плазмохимическим методом*. В сб. *Лазерные, плазменные исследования и технологии. ЛАПЛАЗ-2022*. Москва: МИФИ. С. 155.
12. Сагдолдина Ж.Б., Кылышканов М.К., Маулет М., Торбек К.Ж. (2022). Плазмохимический способ переработки промышленных отходов фторида магния. Материалы 15-й Международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию основания государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа». Минск. С. 718–721.
13. Kylyshkanov M.K., Shestakov K.A., Sagdoldina Zh.B., Rakhadilov B.K., Kengesbekov A.B. (2021). Processing of industrial waste by plasma-chemical method. *Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*, 3(103). С. 45–51. <https://doi.org/10.31489/2021ph3/45-51>.
14. Белов Г.В. (2002). *Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы*. М.: Научный Мир.
15. Белов Г.В., Трусков Б.Г. (2013). *Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем*. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана.

References:

1. Exploratory research on the processing of magnesium fluoride with the aim of returning fluorine to the BP technological process and obtaining refractories based on magnesium oxide (JSC Ulba Metallurgical Plant 12.30.2021 Inv. 4912961) (in Russ.).
2. Pozin, M.E. (1974). Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids), part 1, 2. L.: Chemistry (in Russ.).
3. Galkin, N.P., Tumanov, Yu.N., Butylkin, Yu.P. (1972). Thermodynamic properties of inorganic fluorides. M.: Atomizdat (in Russ.).
4. Rakov, E.G., Tumanov, Yu.N., Butylkin, Yu.P. and others (1975). Basic properties of inorganic fluorides. M.: Atomizdat (in Russ.).
5. Rakov, E.G., Tumanov, Yu.N., Butylkin, Yu.P. and others (1976). Basic properties of inorganic fluorides. M.: Atomizdat (in Russ.).
6. Rakov, E.G., Teslenko, V.V. (1987). Pyrohydrolysis of inorganic fluorides. M.: Energoatomizdat (in Russ.).
7. Tumanov, Yu.N. (2013). Technologies of fluoride refined raw materials for the implementation of new generation electrical technologies. In the book: New generation electrical technologies in the production of inorganic materials: ecology, energy saving, quality. M.: FIZMATLIT. P. 240–246 (in Russ.).
8. Minakova, T.S., Ekimova, I.A. (2014). Fluorides and oxides of alkaline earth metals and magnesium. Surface properties. Tomsk: Publishing House of Tomsk State University (in Russ.).
9. Kuznetsov, S.V., Osiko, V.V., Tkachenko, E.A., Fedorov, P.P. (2006). Inorganic nanofluorides and nanocomposites based on them. *Advances in chemistry* 75(12). P. 1193–1211. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>.
10. Vlasov, V.A., Tikhomirov, I.A., Sosnovsky, S.A. (2003). Thermodynamic modeling of plasma-chemical processes for processing metal fluorides. *News of Tomsk Polytechnic University*. 306(2). P. 42–44.
11. Sagdoldina, Zh.B., Abdulina, S.A., Shestakov, K.A., Maulet, M. (2022). Processing of industrial waste magnesium fluoride by plasma-chemical method. In the collection: Laser, plasma research and technology. LAPLAZ-2022. M.: MEPhI (in Russ.). P. 155.
12. Sagdoldina, Zh.B., Kylyshkanov, M.K., Maulet, M., Torebek, K.Zh. (2022). Plasma-chemical method for processing industrial waste of magnesium fluoride. Materials of the 15th International Scientific and Technical Conference dedicated to the 50th anniversary of the founding of the state scientific institution “Institute of Powder Metallurgy named after Academician O.V. Roman”. Minsk. pp. 718–721.
13. Kylyshkanov, M.K., Shestakov, K.A., Sagdoldina, Zh.B., Rakhadilov, B.K., Kengesbekov, A.B. (2021). Processing of industrial waste by plasma-chemical method. *Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*. 3 (103). pp. 45–51. <https://doi.org/10.31489/2021ph3/45-51>.
14. Belov, G.V. (2002). Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs. M.: Scientific World (in Russ.).
15. Belov, G.V., Trusov, B.G. (2013). Thermodynamic modeling of chemically reacting systems. M.: Bauman Moscow State Technical University (in Russ.).