

УДК 541.13+623.454

## Термическая стабильность арсенатов и арсенитов щелочных металлов

Н. М. Барбин<sup>1,2</sup>, М. А. Шумилова<sup>1</sup>, О. Ю. Гончаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

<sup>2</sup> Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России, Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22

**Аннотация.** Изучение физико-химических процессов с участием арсенатов имеет важное теоретическое и прикладное значение для понимания неорганической химии мышьяксодержащих соединений в различных отраслях производства. Метод термодинамического моделирования был использован для исследования высокотемпературного поведения  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4+\text{NaF}$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_4+\text{KF}$  и сравнения с соответствующими показателями арсенитных систем. Рассчитаны равновесные составы конденсированной фазы при температурах до 1900 К в атмосфере аргона. Показано, что арсенаты натрия и калия являются более устойчивыми соединениями по сравнению с арсенитами; они могут образовывать расплавы без резких изменений состава компонентов. Дан анализ полученных результатов, характеризующих устойчивость конденсированной фазы.

**Ключевые слова:** арсенат натрия, арсенат калия, фториды натрия, фториды калия, термодинамическое моделирование.

✉ Николай Барбин, e-mail: [NMBarbin@mail.ru](mailto:NMBarbin@mail.ru)

## Thermal Stability of Arsenates and Arsenites of Alkali Metals

Nikolai M. Barbin<sup>1,2</sup>, Marina A. Shumilova<sup>1</sup>, Oleg Yu. Goncharov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St., Izhevsk, 426067, Russian Federation)

<sup>2</sup> Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia (22, Mira St., Yekaterinburg, 620062, Russian Federation)

**Summary.** The study of the physico-chemical features of the behavior of arsenates creates the basis for optimizing technological processes associated with the removal of arsenic in various industries. The high-temperature behavior of  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4+\text{NaF}$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_4+\text{KF}$  was analyzed by thermodynamic modeling and compared with that of arsenite systems. The equilibrium compositions of the condensed phase at temperatures up to 1900 K in the argon atmosphere were calculated. The results of thermodynamic modeling of the pyrolysis of  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  show that at high temperatures this system is a melt-solution of potassium and sodium arsenates and arsenites, respectively. Despite the close nature of the changes occurring during the pyrolysis of arsenate and arsenite ions as the main components, it is obvious that potassium arsenates are more thermally stable compounds compared to arsenites. Depending on the temperature the  $\text{K}_2\text{O}$  content for potassium arsenates and arsenites has the same values, confirming that all the features of the pyrolysis of arsenic salts are due to the difference in the stability of its heterovalent compounds. The comparison of the concentration of the main components in the condensed phase of sodium arsenate and arsenic oxide with that in sodium arsenite and the corresponding arsenic oxide with increasing temperature shows its almost double excess in the arsenate system, which indicates its greater stability. The changes in the  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration with temperature in both systems are equivalent; the potassium oxides in the arsenate system have the same quantitative characteristics; therefore, all differences in the thermal properties of arsenate and arsenite systems are associated only with the features of the electronic structure of arsenic. The introduction of potassium fluoride into the arsenate system leads to a decrease in the thermal stability of the salt. A similar pattern of a significant drop in thermal stability with the introduction of potassium fluoride is also observed in the arsenite system.

**Keywords:** sodium arsenates, potassium arsenates, sodium fluorides, potassium fluorides, thermodynamic modeling.

✉ Nikolai Barbin, e-mail: [NMBarbin@mail.ru](mailto:NMBarbin@mail.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения мышьяка находят широкое применение в разных отраслях производства с древних времен и по наши дни [1 – 6]. Следует отметить, что все эти соединения обладают высокой токсичностью, так ПДК для них в почве составляет 2.0 мг/кг, а для воды – 0.05 мг/дм<sup>3</sup> [7]. Следовательно, применение методов термодинамического моделирования процессов, протекающих с участием соединений мышьяка, при разработке и совершенствовании производственных технологий позволит избежать их негативного воздействия как на участников эксперимента, так и на природные объекты. При изучении физико-химических особенностей поведения арсенатов для оптимизации технологических процессов, связанных с удалением мышьяка при производстве цветных металлов, в горно-перерабатывающей промышленности [8], при утилизации высокотоксичных соединений мышьяка с успехом применялось термодинамическое моделирование (ТДМ) [9 – 11]. Для разработки новых технологий [12] оптимальным решением будет изучение высокотемпературного поведения арсенатов натрия и калия методом термодинамического моделирования, а также сравнения с аналогичными данными для арсенитов натрия и калия, что является целью настоящей работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамическим моделированием (ТДМ) принято называть термодинамический анализ многокомпонентных систем, цель которого состоит в прогнозировании результатов проведения и оптимизации условий проведения химических процессов в конкретных установках, что позволяет значительно сократить сроки и уменьшить стоимость экспериментальных исследований.

При исследовании равновесного поведения арсенатных систем использовали методологию термодинамического моделирования [13] и имеющийся опыт ее применения [14 – 16]. Рассматривали несколько систем, в которых анализировали пиролиз арсенатов при нагревании в атмосфере аргона до температур 1900 К.

Термодинамическое моделирование является разновидностью математического моделирования, которое заключается в разработке термодинамической модели исследуемой системы и математической модели, отражающей свойства физической модели. Затем используется один из известных алгоритмов расчета, который реализуется в виде компьютерной программы.

При проведении расчетов рассматривалась замкнутая термодинамическая система с однородным пространственным распределением температур и веществ, в которой в равновесных условиях проводится термическое испарение с разложением. В данной модели в газовой фазе соединения находятся в своем предельном состоянии, в виде насыщенных паров. Для подобных замкнутых равновесных систем используется метод потенциалов Гиббса, в котором учитывается начальное и исходное состояние системы. При этом не рассматривается и не учитывается кинетика процессов испарения веществ по уравнению Герца-Кнудсена и кинетика конкретных реакций.

В наших исследованиях для расчетов использовали программный комплекс ТЕРРА [17]. При проведении вычислений задавали параметры модели (термодинамические свойства веществ, параметры уравнений состояния и моделей растворов) и проводили расчет. Термодинамические функции индивидуальных веществ взяты из баз данных ИВТАНТЕРМО, АСТРА, ТЕРРА. Для описания конденсированных фаз использовали модель идеального раствора продуктов взаимодействия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Сравнение пиролиза $K_3AsO_4$ и $K_3AsO_3$

Результаты термодинамического моделирования пиролиза  $K_3AsO_4$  приведены на рис. 1.

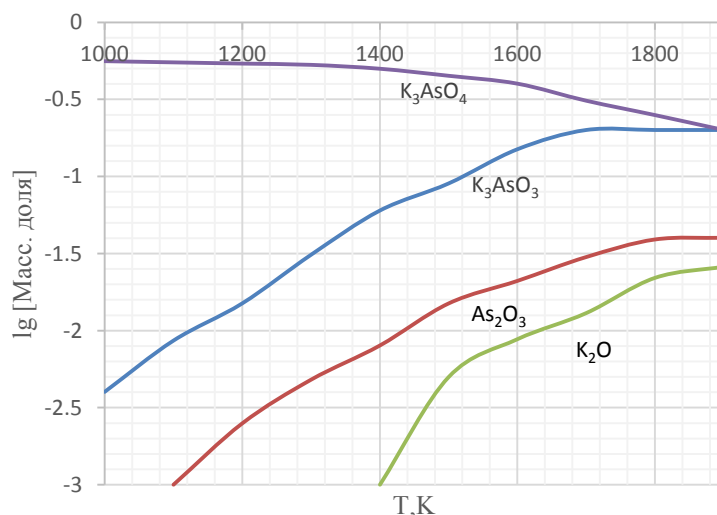


Рис. 1. Система  $K_3AsO_4$ . Равновесный состав конденсированной фазы

Fig. 1. The  $K_3AsO_4$  system. The equilibrium composition of the condensed phase

В температурном интервале 1000 – 1900 К в равновесной конденсированной фазе наиболее значимыми компонентами являются  $K_3AsO_4$ ,  $K_3AsO_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $K_2O$  с концентрацией больше 0.001 масс. дол.

Основным компонентом равновесной конденсированной фазы является  $K_3AsO_4$ , содержание которого уменьшается от 0.560 масс. дол. при 1000 К до 0.400 масс. дол. при 1600 К. Дальнейшее повышение температуры до 1900 К ведет к уменьшению концентрации до 0.220 масс. дол. Несмотря на близкий характер происходящих изменений в процессе пиролиза арсенат- и арсенит-ионов как основных компонентов [18], очевидно, что арсенаты калия являются более термически стойкими соединениями по сравнению с арсенитами, поскольку у последних содержание основного компонента уменьшается до 0.150 масс. дол.

Содержание  $K_3AsO_3$  увеличивается от 0.004 масс. дол. при 1000 К до 0.2 масс. дол. при 1700 К. При дальнейшем повышении температуры до 1900 К концентрация практически не меняется и составляет 0.2 масс. дол.

Концентрация  $As_2O_3$  возрастает от 0.001 масс. дол. при 1100 К до 0.039 масс. дол. при 1800 К, при повышении температуры до 1900 К содержание практически не меняется и составляет 0.040 масс. дол., что в два раза превышает аналогичный показатель пиролиза арсенита калия, свидетельствуя о большей стабильности арсенатов [18].

Содержание  $K_2O$  в зависимости от температуры для арсенатов и арсенитов калия имеет одинаковые значения [18], подтверждая, что все особенности пиролиза солей мышьяка обусловлены разницей в устойчивости его разновалентных соединений.

Поскольку соединения, входящие в изучаемую систему, имеют температуру плавления примерно 1500 К, то данная система при высоких температурах представляет собой расплав-раствор арсенатов и арсенитов калия. Следует отметить отсутствие "скачков" концентрации компонентов при плавлении, что предполагает близкий состав твердой фазы и расплава вблизи температуры плавления.

## Сравнение пиролиза $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ и $\text{Na}_3\text{AsO}_3$

Результаты термодинамического моделирования пиролиза  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  приведены на рис. 2.

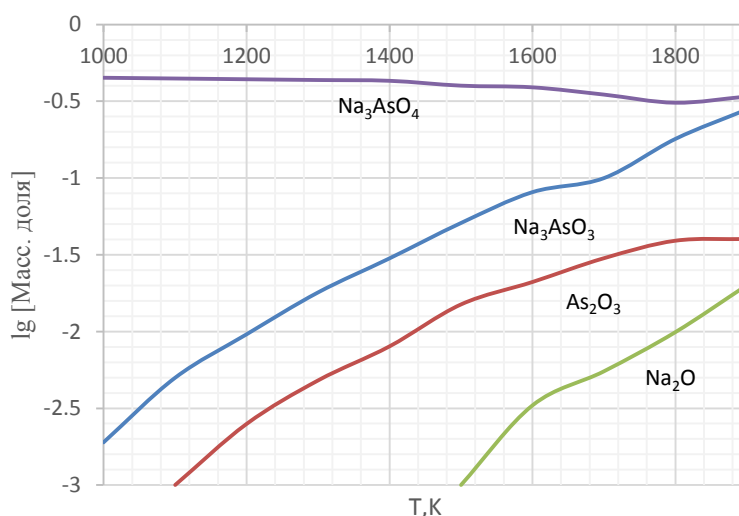


Рис. 2. Система  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ . Равновесный состав конденсированной фазы

Fig. 2. The  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  system. The equilibrium composition of the condensed phase

В температурном интервале 1000 – 1900 К в равновесной конденсированной фазе наиболее значимыми компонентами являются  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  с концентрацией больше 0.001 масс. дол.

Основным компонентом равновесной конденсированной фазы является  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , количество которого уменьшается от 0.450 масс. дол. при 1000 К до 0.310 при 1800 К и возрастает до 0.340 масс. дол. при повышении температуры до 1900 К.

Концентрация  $\text{As}_2\text{O}_3$  возрастает от 0.001 масс. дол. при 1100 К до 0.039 масс. дол. при 1800 К, при повышении температуры до 1900 К содержание практически не меняется и составляет 0.040 масс. дол. Сравнение концентрации основных компонентов двух исследуемых систем: конденсированной фазы арсената натрия и оксида мышьяка с арсенитом натрия и соответствующим ему оксидом мышьяка с увеличением температуры фиксирует практически двойное ее превышение в арсенатной системе, что говорит о ее большей стабильности. Исходя из данных диаграммы (рис. 2 и рис. 1), термическая стабильность арсената натрия значительно превышает таковую у арсената калия.

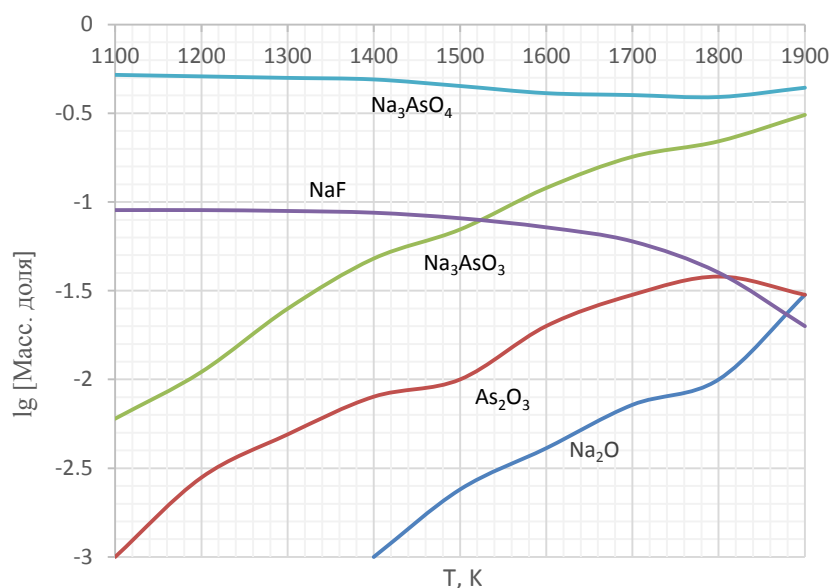
Содержание  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  увеличивается от 0.0019 масс. дол. при 1000 К до 0.280 масс. дол. при 1900 К.

Изменения концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  от температуры в обеих системах равнозначны [18], такими же количественными характеристиками обладают оксиды калия в арсенатной системе, следовательно, все различия в термических свойствах арсенатных и арсенитных системах связаны только с особенностями электронного строения мышьяка.

Поскольку соединения, входящие в изучаемую систему, имеют температуру плавления около 1500 К, то данная система при высоких температурах представляет собой расплав-раствор арсенатов и арсенитов натрия. При плавлении так же, как и для  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ , не наблюдается никаких "скачков" концентрации компонентов, что предполагает близкий состав твердой фазы и расплава вблизи температуры плавления.

### Сравнение пиролиза $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ и $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ с добавлением $\text{NaF}$ ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4/\text{NaF}=10/1$ )

Результаты термодинамического моделирования пиролиза  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  с добавлением  $\text{NaF}$  ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4/\text{NaF}=10/1$ ) приведены на рис. 3.



**Рис. 3. Система  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaF}$ . Равновесный состав конденсированной фазы**

Fig. 3. The  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaF}$  system. The equilibrium composition of the condensed phase

В температурном интервале 1100 – 1900 К в составе равновесной конденсированной фазы арсенатной системы появляется фторид натрия.

Основным компонентом равновесной конденсированной фазы является  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , количество которого уменьшается от 0.520 масс. дол. при 1100 К до 0.390 масс. дол. при 1800 К и возрастает до 0.440 масс. дол. при повышении температуры до 1900 К., что свидетельствует о повышении термической устойчивости системы. Аналогично и в системе арсенита натрия происходит увеличение термической стабильности с введением фторида натрия, что особенно заметно при наиболее высоких температурах [18].

Содержание  $\text{NaF}$  уменьшается от 0.09 масс. дол. при 1100 К до 0.018 масс. дол. при 1900 К.

Концентрация  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  возрастает от 0.006 масс. дол. при 1100 К до 0.310 масс. дол. при 1900 К.

Содержание  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{NaF}$  в зависимости от температуры остается практически неизменной, как в системе  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .

Поскольку соединения, входящие в изучаемую систему, имеют температуру плавления примерно 1200 К, то данная система представляет собой расплав-раствор арсенатов, арсенитов и фторидов натрия. Как и в рассмотренных ранее системах, при плавлении отсутствуют "скачки" концентрации компонентов, следовательно, составы твердой фазы и расплава вблизи температуры плавления практически одинаковы.

Для всех рассмотренных выше арсенатсодержащих систем в результате расчетов были получены составы паров над расплавом. При температурах ниже 1200 К в газовой фазе находятся преимущественно пары  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{As}_4\text{O}_7$ , при дальнейшем повышении температуры в газовой фазе преобладают пары  $\text{AsO}_2$  и оксида щелочного металла.

## Сравнение пиролиза $K_3AsO_4$ и $K_3AsO_3$ с добавлением KF ( $K_3AsO_4/KF=10/1$ )

Результаты термодинамического моделирования пиролиза  $K_3AsO_4$  с добавлением KF ( $K_3AsO_4/KF=10/1$ ) приведены на рис. 4.

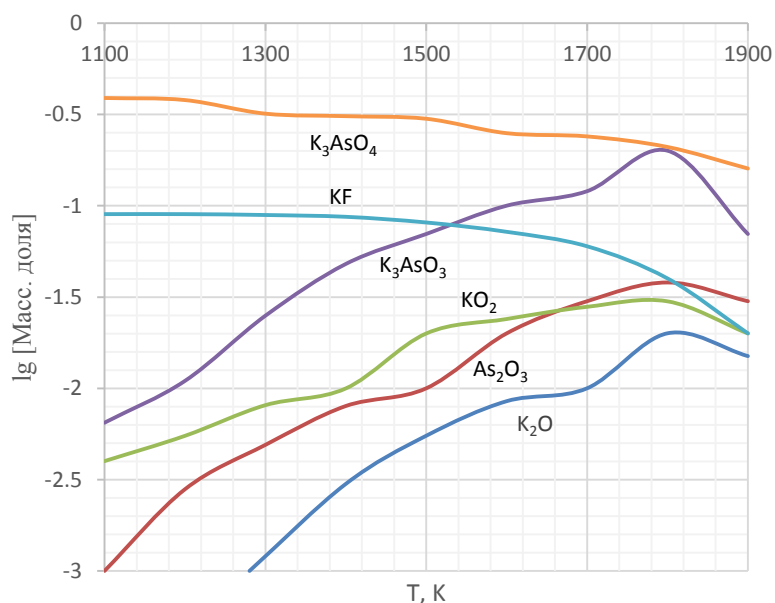


Рис. 4. Система  $K_3AsO_4+KF$ . Равновесный состав конденсированной фазы

Fig. 4. The  $K_3AsO_4+KF$  system. The equilibrium composition of the condensed phase

В температурном интервале 1000 – 1900 К в равновесной конденсированной фазе системы арсената калия к числу наиболее значимых компонентов добавляются KF и  $KO_2$ .

Основным компонентом равновесной конденсированной фазы является  $K_3AsO_4$ , концентрация которого уменьшается от 0.390 масс. дол. при 1100 К до 0.220 масс. дол. при 1800 К, дальнейшее повышение температуры до 1900 К ведет к резкому уменьшению до 0.060 масс. дол. Следовательно, введение фторида калия в арсенатную систему приводит к уменьшению термической устойчивости соли. Аналогичная закономерность в существенном падении термической устойчивости при введении фторида калия зафиксирована и в арсенитной системе [18].

Содержание KF уменьшается от 0.09 масс. дол. при 1100 К до 0.02 масс. дол. при 1900 К.

Концентрация  $K_3AsO_3$  возрастает от 0.0065 масс. дол. при 1100 К до 0.200 масс. дол. при 1800 К и понижается до 0.070 масс. дол. при 1900 К.

Содержание  $KO_2$  увеличивается от 0.004 масс. дол. при 1100 К до 0.028 масс. дол. при 1700 К и практически не меняется (0.030 – 0.029 масс. дол.) в температурном интервале 1800 – 1900 К.

Концентрация  $As_2O_3$  остается практически неизменной при добавлении соли, а  $K_2O$  несколько снижается по сравнению с исходной системой  $K_3AsO_4$  в исследуемом температурном диапазоне. В варианте с арсенитной системой с введением фторидной соли содержание  $As_2O_3$  и  $K_2O$  также не претерпевает существенных изменений с увеличением температуры [18].

Поскольку соединения, входящие в изучаемую систему, имеют температуру плавления около 1200 К, то данная система представляет собой расплав-раствор арсенатов, арсенитов и фторидов калия, причем при плавлении отсутствует резкое изменение концентраций компонентов системы.

## Сравнение рассмотренных систем и их термическая стабильность

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что кроме соединений калия ( $K_3AsO_3$ ,  $K_3AsO_4$ ,  $K_2O$ ) и натрия ( $Na_3AsO_3$ ,  $Na_3AsO_4$ ,  $Na_2O$ ) в системах содержится оксид мышьяка ( $As_2O_3$ ).

Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что кроме соединений натрия ( $Na_3AsO_3$ ,  $Na_3AsO_4$ ,  $NaF$ ,  $Na_2O$ ) и калия ( $K_3AsO_3$ ,  $K_3AsO_4$ ,  $KF$ ,  $K_2O$ ) в системах содержится оксид мышьяка ( $As_2O_3$ ).

Добавление  $KF$  к  $K_3AsO_4$  (рис. 4) ведет к появлению дополнительного оксида  $KO_2$ , который отсутствует в других равновесных системах.

Для сравнения стабильности рассмотренных систем были вычислены величины термической стабильности равновесных систем ( $Na_3AsO_4$ ,  $K_3AsO_4$ ,  $Na_3AsO_4+NaF$ ,  $K_3AsO_4+KF$ ) по формуле:

$$n_i = \sum a_i / \sum b_j,$$

где  $n_i$  – термическая стабильность равновесной системы:  $Na_3AsO_4$ ,  $K_3AsO_4$ ,  $Na_3AsO_4+NaF$ ,  $K_3AsO_4+KF$ ;  $a_i$  – равновесное содержание  $i$ -го компонента в системе (масс. дол.),  $i = Na_3AsO_4$ ,  $K_3AsO_4$ ,  $NaF$ ,  $KF$ ;  $b_j$  – равновесное содержание  $j$ -го компонента в системе (масс. дол.),  $j = Na_3AsO_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_3AsO_3$ ,  $K_2O$ ,  $KO_2$ .

Значение равновесного содержания компонентов системы (масс. дол.) определили, используя термодинамическое моделирование (рис. 1 – 4).

Результаты расчетов термической стабильности рассмотренных систем приведены на рис. 5.

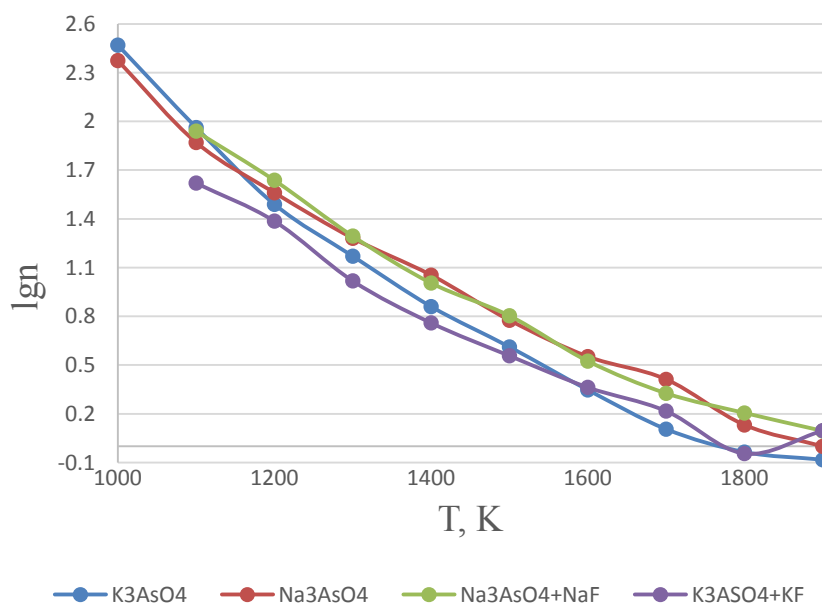


Рис. 5. Термическая стабильность арсенатных равновесных систем

Fig. 5. Thermal stability of arsenate equilibrium systems

В температурном интервале 1100 – 1900 К равновесная термическая стабильность  $Na_3AsO_4$  превышает таковую для  $K_3AsO_4$ . С повышением температуры различие стабильности увеличивается, достигая максимальных величин в диапазоне 1400 – 1700 К. Добавление фторидов не ведет к изменению их термической стабильности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного моделирования позволяют сделать следующие заключения и предложения. Арсениты и арсенаты натрия и калия являются достаточно устойчивыми соединениями и могут образовывать расплавы, что происходит без резкого изменения состава компонентов. Считая расплавы ионными, можно констатировать присутствие в них ионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{As}^{3+}$ . Введение фторидов натрия и калия приводит к появлению расплава, содержащего  $\text{F}^-$ . Увеличение температуры способствует усреднению состава расплава по анионам  $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  независимо от того, взяты исходные арсениты или арсенаты щелочных металлов; а также увеличению концентрации  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{As}^{3+}$ .

С повышением температуры термическая стабильность всех исследованных систем падает: при этом стабильность системы  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  снижается с температурой в меньшей степени, чем стабильность системы  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ . Термическая стабильность арсенатных систем несколько выше стабильности арсенитов, что обусловлено их разновалентным состоянием.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касенов Б. К., Абишев Д. Н., Бухарицын В. О. Термохимия арсенатов щелочных металлов. Химико-металлургический институт АН Каз. ССР. Алма-Ата: Наука, 1988. 66 с.
2. Касенов Б. К., Ашляева И. В. Термодинамические характеристики термической диссоциации некоторых арсенатов щелочноземельных металлов // Термодинамика и кинетика технологических процессов. Караганда: Изд-во КарГУ, 1992. С. 24-26.
3. Букетов Е. А., Касенов Б. К., Пашинкин А. С., Исабаев С. М. Фазовые равновесия и термодинамические свойства арсенатов щелочных металлов. Алма-Ата: Наука, 1985. 104 с.
4. Шарипова З. М. Системный анализ термохимических свойств s-, d- и f-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева: Автореф. канд. хим. наук. Караганда, 1994. 19 с.
5. Демахин А. Г., Акчурин С. В., Расстегаев О. Ю., Ченцов А. М., Рыжков А. В., Малишевский А. О. Физико-химические свойства образцов промышленных партий "арсенита натрия гидролизного" // Теоретическая и прикладная экология, 2013. № 3. С. 81-86.

## REFERENCES

1. Kasenov B. K., Abishev D. N., Bukharitsyn V. O. *Termokhimiya arsenatov shchelochnykh metallov* [Thermochemistry of alkali metal arsenates]. Khimiko-metallurgicheskiy institut AN Kaz. SSR. Alma-Ata: Nauka Publ., 1988. 66 p.
2. Kasenov B. K., Ashlyayeva I. V. *Termodinamicheskiye kharakteristiki termicheskoy dissotsiatsii nekotorykh arsenatov shchelochnozemel'nykh metallov* [Thermodynamic characteristics of thermal dissociation of some alkaline earth metal arsenates]. *Termodinamika i kinetika tekhnologicheskikh protsessov* [Thermodynamics and kinetics of technological processes]. Karaganda: KarGU Publ., 1992, pp. 24-26. (In Russian).
3. Buketov E. A., Kasenov B. K., Pashinkin A. S., Isabaev S. M. *Fazovyye ravnovesiya i termodinamicheskiye svoystva arsenatov shchelochnykh metallov* [Phase equilibria and thermodynamic properties of alkali metal arsenates]. Alma-Ata: Nauka Publ., 1985. 104 p.
4. Sharipova Z. M. *Sistemnyy analiz termokhimicheskikh svoystv s-, d- i f-elementov Periodicheskoy sistemy D.I. Mendeleeva* [System analysis of thermochemical properties of s-, d- and f-elements of D.I. Mendeleev's Periodic Table]: Avtoref. kand. khim. nauk. Karaganda, 1994. 19 p.
5. Demakhin A. G., Akchurin S. V., Rastegaev O. Yu., Chentsov A. M., Ryzhkov A. V., Malishevsky A. O. *Fiziko-khimicheskiye svoystva obraztsov promyshlennykh partiy arsenita natriya gidroliznogo* [Physico-chemical properties of the samples of commercial batches of "sodium arsenite hydrolysis"]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and Applied Ecology], 2013, no. 3, pp. 81-86. (In Russian).



6. Демахин А. Г., Акчурин С. В., Федоров В. А. Применение арсенита натрия гидролизного для получения чистой мышьяксодержащей продукции // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 11-17.  
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-11-17>
7. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп. Справочник, под ред. В.А. Филова. Л.: Химия, 1989. 592 с.
8. Качор О. Л. Разработка научно-практических основ ликвидации накопленного экологического ущерба от мышьяковистых отходов горно-перерабатывающей промышленности: Автореф. докт. техн. наук. Иркутск, 2019. 31 с.
9. Попов В. А., Цемехман Л. Ш., Велюжинец Г. А., Фомичев В. Б. Термодинамическое моделирование поведения мышьяка в пирометаллургическом производстве меди // Цветные металлы, 2014. № 5. С. 24-28.
10. Новиков Д. О. Физико-химическое обоснование утилизации мышьяковистых кеков медно-цинкового производства: дисс. канд. техн. наук, Екатеринбург, 2021, 133 с.
11. Каратаев Е. Н. Процессы детоксикации и утилизации высокотоксичных соединений мышьяка. Автореф. докт. хим. наук. Н.Новгород, 2009, 46 с.
12. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк. Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004. 367 с.
13. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П., Барбин Н. М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. 2002. 166 с.
14. Барбин Н. М. Термодинамическое моделирование термического поведения расплавов  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 3. С. 354-360.
6. Demakhin A. G., Akchurin S. V., Fedorov V. A. Primeneniye arsenita natriya gidroliznogo dlya polucheniya chistoy mysh'yaksoderzhashchey produktsii. [Application of hydrolytic sodium arsenite to obtain pure arsenic-containing products]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya* [Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology], 2019, vol. 19, iss. 1. pp. 11-17. (In Russian).  
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-11-17>
7. *Vrednyye khimicheskiye veshchestva. Neorganicheskiye soyedineniya V-VIII grupp* [Harmful chemicals. Inorganic compounds of groups V-VIII]. Spravochnik, pod red. V.A. Filova. Leningrad: Khimiya Publ., 1989. 592 p
8. Kachor O. L. *Razrabotka nauchno-prakticheskikh osnov likvidatsii nakoplennogo ekologicheskogo ushcherba ot mysh'yakovistykh otkhodov gorno-pererabatyvayushchey promyshlennosti* [Development of scientific and practical foundations for the elimination of accumulated environmental damage from arsenic waste from the mining and processing industry]. Avtoref. dokt. tekhn. nauk. Irkutsk, 2019. 31 p.
9. Popov V. A., Tsemekhman L. Sh., Velyuzhinets G. A., Fomichev V. B. *Termodinamicheskoye modelirovaniye povedeniya mysh'yaka v pirometallurgicheskoye proizvodstve medi* [Thermodynamic modeling of the behavior of arsenic in the pyrometallurgical production of copper]. *Tsvetnyye metally* [Non-Ferrous Metals], 2014, no. 5, pp. 24-28. (In Russian).
10. Novikov D. O. *Fiziko-khimicheskoye obosnovaniye utilizatsii mysh'yakovistykh kekov medno-tsinkovogo proizvodstva*. [Physical and chemical substantiation of utilization of arsenic cakes of copper-zinc production]. Diss. kand. tekhn. nauk. Yekaterinburg, 2021, 133 p.
11. Karataev E. N. *Protsessy detoksikatsii i utilizatsii vysokotoksichnykh soyedineniy mysh'yaka* [Processes of detoxification and utilization of highly toxic arsenic compounds]. Avtoref. dokt. khim. nauk, N.Novgorod, 2009, 46 p.
12. Kopylov N. I., Kaminsky Yu. D. *Mysh'yak* [Arsenic]. Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo Publ., 2004. 367 p.
13. Moiseev G. K., Vyatkin G. P., Barbin N. M. *Primeneniye termodinamicheskogo modelirovaniya dlya izucheniya vzaimodeystviy s uchastiyem ionnykh rasplavov* [Application of thermodynamic modeling to study interactions involving ionic melts]. Chelyabinsk: YuUrGU Publ., 2002. 166 p.
14. Barbin N. M. *Termodinamicheskoye modelirovaniye termicheskogo povedeniya rasplavov  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$*  [Thermodynamic modeling of the thermal behavior of  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  melts]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2008, vol. 10, no. 3, pp. 354-360. (In Russian).

15. Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Борисенко А. В. Термодинамическое моделирование испарения расплавов Pb+Bi при различных давлениях // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 3. С. 350-355.

16. Петров В. Г., Трубачев А. В. Моделирование равновесного состава фаз при осаждении сульфидов мышьяка из реакционных масс детоксикации люизита // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 1. С. 35-39.

17. Трусов Б. Г. 77-48211/483186. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Инженерный вестник. 2012. № 8. С. 8.

18. Барбин Н. М., Шумилова М. А., Гончаров О. Ю. Термодинамическое моделирование высокотемпературного поведения арсенитов натрия и калия // Химическая физика и мезоскопия, 2022. Т. 24, № 3. С. 400-407.  
<https://doi.org/10.15350/17270529.2022.3.33>

15. Terentiev D. I., Barbin N. M., Borisenko A. V. Termodinamicheskoye modelirovaniye ispareniya rasplavov Pb+Bi pri razlichnykh davleniyakh [Thermodynamic simulation of vaporization of Pb +Bi melts at different pressures]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2011, vol. 13, no. 3, pp. 350-355. (In Russian).

16. Petrov V. G., Trubachev A. V. Modelirovaniye ravnovesnogo sostava faz pri osazhdenii sul'fidov mysh'yaka iz reaktionnykh mass detoksikatsii lyuizita [Modeling of equilibrium phases at sedimentation of arsenic sulfides from reactionary masses of detoxification of lewisite]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2009, vol. 11, no. 1, pp. 35-39. (In Russian).

17. Trusov B. G. 77-48211/483186. Komp'yuternoye modelirovaniye fazovykh i khimicheskikh ravnovesiy [Computer modeling of phase and chemical equilibria]. *Inzhenernyy vestnik* [Engineering Bulletin], 2012, no. 8, p. 8. (In Russian).

18. Barbin N. M., Shumilova M. A., Goncharov O. Yu. Termodinamicheskoye modelirovaniye vysokotemperaturnogo povedeniya arsenitov natriya i kaliya [Thermodynamic modeling of high-temperature behavior of sodium and potassium arsenites]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2022, vol. 24, no. 3, pp. 400-407. (In Russian).  
<https://doi.org/10.15350/17270529.2022.3.33>

Поступила 26.10.2022; после доработки 08.11.2022; принята к опубликованию 16.11.2022  
Received October 26, 2022; received in revised form November 8, 2022; accepted November 16, 2022

#### Информация об авторах

**Барбин Николай Михайлович**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация; ведущий научный сотрудник, УрИ ГПС МЧС России, Екатеринбург, Российская Федерация, e-mail: [NMBarbin@mail.ru](mailto:NMBarbin@mail.ru)

**Шумилова Марина Анатольевна**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

**Гончаров Олег Юрьевич**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

#### Information about the authors

**Nikolai M. Barbin**, Doct. Sci (Eng.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation; Leading Researcher, Ural Institute of the State Fire Service EMERCOM of Russia, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: [NMBarbin@mail.ru](mailto:NMBarbin@mail.ru)

**Marina A. Shumilova**, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation

**Oleg Yu. Goncharov**, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation