


УДК: 669.2.8:622.765:666.29

 10.70769/3030-3214.SRT.4.2.2026.28

© 2026 Authors. Licensed under CC BY 4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ ОТ МЫШЬЯКА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ БИООКИСЛЕНИЯ



Тошқодирова Рано Эркинжоновна

PhD, доцент кафедры «Металлургия» Алмалыкского государственного технического института, Алмалык, Узбекистан

E-mail: zumrad291014@mail.ru
ORCID ID: 0000-0002-8295-3483
Science ID: FTV-0525-0014



Кенжаева Севара Абсаматовна

Докторант кафедры «Металлургия» Алмалыкского государственного технического института, Алмалык, Узбекистан

E-mail: yuldashevasevara0@mail.com
ORCID ID: 0009-0001-3440-7015
Science ID: MTV-0125-0002

Аннотация. В статье исследованы термодинамические закономерности селективной очистки железозоксидных пигментов от мышьяка, полученных из техногенных растворов после нейтрализации продуктов биоокисления. Выполнен анализ температурной зависимости свободной энергии Гиббса для реакций с участием сульфида натрия и дана оценка термодинамической устойчивости соединений железа и мышьяка. Результаты расчётов показали, что мышьяксодержащие соединения легко переходят в сульфидные формы, тогда как соединения железа сохраняют устойчивость. Установлено, что наиболее благоприятные условия процесса достигаются при температуре 40–60 °С. Полученные результаты могут быть использованы при разработке экологически безопасных технологий переработки техногенных растворов и получения железозоксидных пигментов с пониженным содержанием токсичных примесей.

Ключевые слова: биоокисление, техногенный раствор, железозоксидный пигмент, мышьяк, сульфид натрия, энергия Гиббса, термодинамический анализ, селективная очистка, экологическая безопасность, металлургические отходы.

Received: 30.05.2026

Accepted: 29.06.2026

Published: 29.06.2026

БИООКСИДЛАНИШ ЭРИТМАЛАРИДАН ОЛИНГАН ТЕМИР ОКСИДЛИ ПИГМЕНТЛАРНИ МИШЬЯКДАН СЕЛЕКТИВ ТОЗАЛАШ ЖАРAYONINING ТЕРМОДИНАМИК АСОСЛАРИ

Toshqodirova Rano Erkinjonovna

PhD, Olmaliq davlat texnika instituti "Metallurgiya" kafedrasida dotsenti, Olmaliq, O'zbekiston

Kenjayeva Sevra Absamatovna

Olmaliq davlat texnika instituti "Metallurgiya" kafedrasida doktoranti, Olmaliq, O'zbekiston

Аннотация. Ushbu maqolada biooksidlanish mahsulotlarini neytrallash jarayonida hosil bo'lgan texnogen eritmalaridan olingan temir oksidli pigmentlarni mishyakdan selektiv tozalashning termodinamik qonuniyatlari o'rganilgan. Tadqiqotda natriy sulfidi ishtirokidagi reaksiyalar uchun

Gibbs erkin energiyasining haroratga bog'liqligi tahlil qilinib, temir va mishyak birikmalarining termodinamik barqarorligi baholandi. Hisoblash natijalari mishyak saqlovchi fazalarning sulfidlarga oson aylanishini, temir birikmalari esa barqaror holatda saqlanishini ko'rsatdi. Jarayon uchun eng maqbul harorat oralig'i 40–60 °C ekanligi aniqlandi. Olingan natijalar temir oksidli pigmentlarning ekologik xavfsizligini oshirish hamda biooksidlanish eritmalarini kompleks qayta ishlash texnologiyalarini takomillashtirishda muhim ilmiy asos bo'lib xizmat qiladi.

Kalit so'zlar: biooksidlanish, texnogen eritma, temir oksidli pigment, mishyak, natriy sulfidi, Gibbs erkin energiyasi, termodinamik tahlil, selektiv tozalash, ekologik xavfsizlik, metallurgiya chiqindilari.

THERMODYNAMIC BASIS OF SELECTIVE ARSENIC REMOVAL FROM IRON OXIDE PIGMENTS OBTAINED FROM BIO-OXIDATION SOLUTIONS

Toshkodirova Rano Erkinjonovna

PhD, Associate Professor, Department of Metallurgy, Almalyk State Technical Institute, Almalyk, Uzbekistan

Kenjayeva Sevara Absamatovna

Doctoral Student, Department of Metallurgy, Almalyk State Technical Institute, Almalyk, Uzbekistan

Abstract. This paper investigates the thermodynamic principles of selective arsenic removal from iron oxide pigments obtained from technogenic solutions generated during the neutralization of bio-oxidation products. The temperature dependence of Gibbs free energy for reactions involving sodium sulfide was analyzed to evaluate the thermodynamic stability of iron- and arsenic-containing compounds. The calculations demonstrated that arsenic-bearing phases readily transform into sulfide compounds, whereas iron compounds remain thermodynamically stable. The optimal temperature range for selective arsenic removal was determined to be 40–60 °C. The obtained results provide a scientific basis for improving environmentally friendly technologies for processing bio-oxidation solutions and producing iron oxide pigments with reduced toxic impurity content.

Keywords: bio-oxidation, technogenic solution, iron oxide pigment, arsenic, sodium sulfide, Gibbs free energy, thermodynamic analysis, selective purification, environmental safety, metallurgical waste.

Введение. В последние годы комплексная переработка техногенных отходов металлургической промышленности рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений развития ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий. Особое внимание уделяется переработке растворов, образующихся после биологического окисления упорных золотосодержащих сульфидных концентратов, поскольку они содержат значительные количества соединений железа, мышьяка и других токсичных элементов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду при отсутствии эффективных методов их обезвреживания [6].

Технология бактериально-химического окисления (BIOX) широко применяется при переработке упорных золотосодержащих руд благодаря высокой эффективности разрушения сульфидной матрицы минералов, прежде всего пирита и арсенопирита. В процессе био-окисления микроорганизмы Acidithiobacillus

ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans и Leptospirillum ferrooxidans осуществляют окисление железа и серосодержащих соединений, обеспечивая вскрытие золота, недоступного для традиционного цианирования [10]. Вместе с тем в жидкую фазу переходят значительные количества железа и мышьяка, что требует последующей нейтрализации растворов и безопасной утилизации образующихся осадков.

При нейтрализации кислых технологических растворов формируются железокислотные продукты, которые могут рассматриваться как перспективное сырьё для получения железокислотных пигментов. Однако присутствие мышьяка существенно ограничивает возможности их дальнейшего промышленного использования, поскольку даже относительно небольшие концентрации токсичного элемента не соответствуют современным экологическим требованиям и создают потенциальную опасность вторичного загрязнения

окружающей среды [8, 9, 11].

Одним из наиболее перспективных направлений решения данной проблемы является разработка методов селективного удаления мышьяка при максимальном сохранении соединений железа. В настоящее время особый интерес представляют технологии, основанные на использовании сульфидсодержащих реагентов, позволяющих переводить соединения мышьяка в устойчивые растворимые или малорастворимые сульфидные формы без существенного растворения железосодержащей матрицы [2]. Однако эффективность подобных процессов в значительной степени определяется их термодинамической обоснованностью, поскольку именно значения энергии Гиббса позволяют прогнозировать направление химических реакций, устойчивость образующихся соединений и оптимальные температурные режимы проведения процесса.

Несмотря на большое количество исследований, посвящённых биоокислению золотосодержащих концентратов и переработке техногенных растворов, вопросы термодинамического анализа селективного удаления мышьяка из железоксидных пигментов остаются недостаточно изученными. Особенно актуальной является оценка возможности применения сульфида натрия для разрушения связей между железом и мышьяком с сохранением железа в твёрдой фазе и переводом мышьяка в термодинамически устойчивые сульфидные комплексы.

В связи с этим целью настоящего исследования являлась термодинамическая оценка процессов взаимодействия компонентов железоксидного пигмента с сульфидом натрия, определение возможности селективного удаления мышьяка и установление оптимального температурного диапазона проведения процесса, обеспечивающего получение экологически безопасного железоксидного пигмента из техногенных растворов, образующихся после биоокисления золотосодержащих концентратов.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись железоксидные пигменты, полученные после нейтрализации техногенных растворов, образующихся при бактериально-химическом окис-

лении золотосодержащих сульфидных концентратов на ГМЗ-3 Навоийского горно-металлургического комбината [1]. По данным рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), исследуемый продукт содержал 63,5 mass.% Fe, 7,50 mass.% Ca, 4,54 mass.% Mg, 3,29 mass.% As и другие компоненты. Высокое содержание мышьяка обусловило необходимость его селективного удаления [4].

Исследование включало рентгенофлуоресцентный анализ состава пигмента и термодинамическое моделирование взаимодействия Na_2S с соединениями железа и мышьяка. Для анализа были выбраны девять наиболее вероятных реакций, а их термодинамическая возможность оценивалась по значениям стандартной энергии Гиббса (ΔG°) [12].

Расчёты выполнялись в диапазоне 25–120°C с построением зависимостей $\Delta G=f(T)$. Отрицательные значения ΔG свидетельствовали о самопроизвольном протекании реакций, положительные — об устойчивости соединений [14]. Установлено, что наиболее благоприятные условия селективного удаления мышьяка достигаются при 40–60 °C, когда обеспечиваются минимальные потери железа и высокая эффективность процесса [15].

Результаты и обсуждения. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что полученный после нейтрализации биоокислительных растворов железоксидный продукт характеризуется высоким содержанием железа и присутствием ряда сопутствующих элементов. Как видно из таблицы 1, основным компонентом исследуемого материала является железо, содержание которого достигает 63,5 mass.%. Кроме железа в составе пигмента присутствуют кальций (7,50 mass.%), магний (4,54 mass.%), мышьяк (3,29 mass.%), алюминий (0,83 mass.%), сера (0,599 mass.%) и кремний (0,589 mass.%). Содержание остальных элементов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Sb и Te) не превышает 0,25 mass.%, что свидетельствует об их незначительном влиянии на химические свойства исследуемого материала.

Повышенное содержание мышьяка значительно ограничивает возможность промышленного использования полученного

пигмента. При концентрации 3,29 mass.% мышьяк существенно превышает допустимые значения для большинства пигментных материалов, вследствие чего необходима его предварительная селективная очистка. В то же время высокая концентрация железа свидетельствует о целесообразности сохранения железосодержащей матрицы в процессе удаления токсичных компонентов.

Таблица 1.

Химический состав пигментного продукта, содержащего железо

№	Элемент	Масса (mass%)	№	Элемент	Масса (mass%)
1	Cl	0,0278	12	Cu	0,107
2	Mg	4,54	13	Zn	0,225
3	Al	0,83	14	As	3,29
4	Si	0,589	15	Se	0,0051
5	S	0,599	16	Sr	0,0365
6	Ca	7,5	17	Y	0,0029
7	Cr	0,014	18	Zr	0,25
8	Mn	0,0944	19	Cd	0,0014
9	Fe	63,5	20	Sn	0,0039
10	Co	0,198	21	Sb	0,129
11	Ni	0,0735	22	Te	0,0017

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтверждаются спектром, представленным на рисунке 1. Наиболее интенсивные пики соответствуют железу, что согласуется с количественным химическим анализом. Менее интенсивные пики кальция, магния и мышьяка подтверждают присутствие этих элементов в составе исследуемого продукта. Следовательно, применение рентгенофлуоресцентной спектроскопии позволило достоверно установить элементный состав пигмента и определить основные соединения, участвующие в последующих термодинамических расчётах.

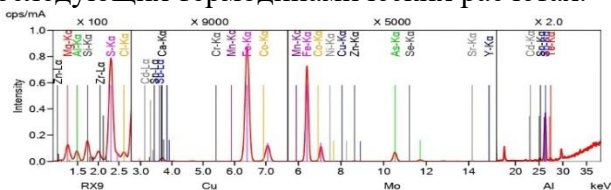


Рис.1. Рентгенофлуоресцентный (XRF) спектр химического состава пигмента, содержащего железо.

После определения химического состава выполнена термодинамическая оценка взаимодействия компонентов пигмента с сульфидом натрия. Для анализа были рассмотрены девять наиболее вероятных химических реакций между

соединениями железа, мышьяка, кальция, магния и реагентом Na₂S. Полученные уравнения зависимости стандартной энергии Гиббса от температуры представлены в таблице 2.

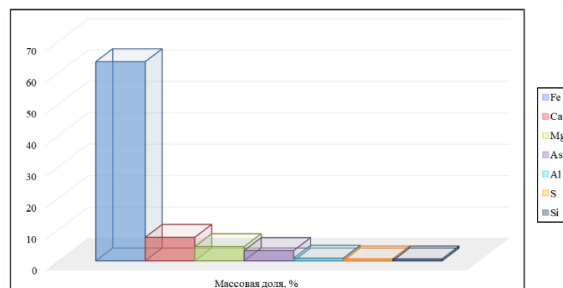


Рис.2. Массовая доля основных элементов в составе железоксидного пигмента, полученного после нейтрализации продуктов биоокисления.

Таблица 2.

Уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры для реакций между компонентами пигмента и сульфидом натрия

№	Химические реакции	Уравнение энергии Гиббса, кДж/моль
1	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{FeS} + \text{S} + 6\text{NaOH}$	$\Delta G_1 = 502,4 - 0,00238 * T$
2	$2\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{NaOH}$	$\Delta G_2 = -164 + 0,247 * T$
3	$2\text{FeAsO}_4 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{FeS} + \text{S} + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4$	$\Delta G_3 = -283,342 + 0,3277 * T$
4	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{S} = 3\text{FeS} + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4$	$\Delta G_4 = -183,0 + 0,308 * T$
5	$\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3[\text{AsS}_3]$	$\Delta G_5 = -1773,8 - 0,1664 * T$
6	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{S} = 3\text{MgS} + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4$	$\Delta G_6 = 534,86 - 0,2117 * T$
7	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{S} = 3\text{CaS} + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4$	$\Delta G_7 = -312,8 - 0,209 * T$
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{MgS} + 2\text{NaOH}$	$\Delta G_8 = 52,5 + 0,0547 * T$
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CaS} + 2\text{NaOH}$	$\Delta G_9 = -175,0 + 0,07 * T$

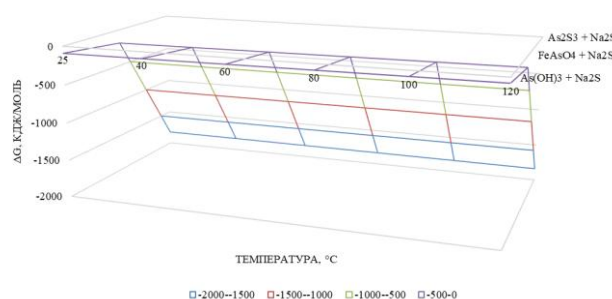


Рис.3. Температурная зависимость свободной энергии Гиббса (ΔG) исследуемых реакций взаимодействия мышьяксодержащих соединений с сульфидом натрия.

Как показано на рисунке 3, изменение свободной энергии Гиббса исследуемых реакций существенно зависит от температуры. Для реакций взаимодействия мышьяк-содержащих соединений с сульфидом натрия значения ΔG сохраняют отрицательный характер во всём исследуемом диапазоне температур 25–120 °С, что свидетельствует об их термодинамической реализуемости. Наиболее благоприятные условия процесса наблюдаются при 40–60 °С, где обеспечивается высокая селективность удаления мышьяка при минимальных потерях железа и расходе реагента. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением вероятности разложения Na_2S и выделения H_2S , что снижает технологическую эффективность процесса.

Анализ результатов показывает, что характер изменения энергии Гиббса существенно различается для соединений железа и мышьяка. Для реакции взаимодействия гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с Na_2S величина ΔG остаётся положительной во всём исследуемом температурном диапазоне 25–120 °С. Это свидетельствует о высокой термодинамической устойчивости железосодержащих соединений и отсутствии условий для их растворения или разрушения. Следовательно, использование Na_2S практически не приводит к потерям железа и обеспечивает сохранение железоксидной основы пигмента.

Совершенно иной характер наблюдается для соединений мышьяка. Для реакций образования As_2S_3 , Na_3AsO_4 и $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]$ значения свободной энергии Гиббса имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольном протекании данных процессов. Наиболее энергетически выгодной является реакция образования тиоарсенитного комплекса $\text{Na}_3[\text{AsS}_3]$, для которой величина ΔG достигает $-1773,8-0,1664T$ кДж/моль, что значительно превышает по абсолютному значению остальные исследованные реакции. Полученный результат указывает на высокую вероятность полного перевода мышьяка в растворимые соединения при обработке пигмента раствором сульфида натрия.

Сравнение термодинамического поведения соединений кальция и магния показало

различную устойчивость данных компонентов. Реакции с участием кальция характеризуются отрицательными значениями ΔG , тогда как для гидроксидов и арсенатов магния свободная энергия Гиббса остаётся положительной. Следовательно, соединения магния практически не участвуют в процессах сульфидизации, тогда как кальций способен вступать в ограниченное взаимодействие с Na_2S без существенного влияния на селективность очистки.

Для более детальной оценки технологических параметров проведён анализ влияния температуры на изменение энергии Гиббса исследуемых реакций. Установлено, что повышение температуры до 40–60 °С сопровождается увеличением скорости химических превращений при сохранении отрицательных значений ΔG для соединений мышьяка. При дальнейшем увеличении температуры возрастает вероятность гидролиза Na_2S и выделения H_2S , что приводит к увеличению расхода реагента и ухудшению экологических показателей процесса. Поэтому диапазон 40–60 °С следует считать наиболее рациональным для реализации процесса селективной очистки.

Полученные результаты хорошо согласуются с современными представлениями о механизме взаимодействия сульфидов с мышьяк-содержащими соединениями, опубликованными в работах Johnson, Bulaev, Liu и других исследователей. Аналогично литературным данным, в настоящем исследовании подтверждено, что соединения железа обладают значительно большей термодинамической устойчивостью по сравнению с соединениями мышьяка, что обеспечивает высокую селективность процесса удаления токсичного компонента.

Таким образом, выполненные исследования показали, что использование сульфида натрия позволяет эффективно разделять соединения железа и мышьяка за счёт различной термодинамической устойчивости исследуемых фаз. При содержании железа 63,5 mass.% и мышьяка 3,29 mass.% разработанный подход обеспечивает сохранение железосодержащего пигмента и перевод мышьяка в растворимые сульфидные соединения. Полученные результаты создают научную основу для разработки экологически безопасной технологии перера-

ботки техногенных растворов и получения железооксидных пигментов с пониженным содержанием токсичных примесей.

Вывод. Проведённые исследования позволили научно обосновать возможность селективного удаления мышьяка из железооксидных пигментов, полученных при нейтрализации растворов биоокисления золото-содержащих сульфидных концентратов. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что исследуемый пигмент содержит 63,5 mass.% железа и 3,29 mass.% мышьяка, что обуславливает необходимость предварительной очистки перед его промышленным использованием. Выполненный термодинамический анализ подтвердил, что взаимодействие мышьяксодержащих соединений с сульфидом натрия сопровождается отрицательными значениями свободной энергии Гиббса, тогда как соединения железа сохраняют термодинамическую устойчивость в исследуемом температурном диапазоне. Это свидетельствует о высокой селективности процесса и возможности удаления мышьяка без существенных потерь железосодержащей основы пигмента. Наиболее благоприятные условия реализации процесса установлены при темпе-

ратуре 40–60 °С, при которой достигается максимальная термодинамическая вероятность протекания реакций при минимальном расходе реагента.

Полученные результаты расширяют научные представления о механизме взаимодействия соединений мышьяка и железа с сульфидом натрия и могут служить теоретической основой для разработки экологически безопасной технологии переработки техногенных растворов, образующихся после биоокисления. Предложенный подход обеспечивает снижение содержания токсичных компонентов в железооксидных пигментах, повышает возможности их дальнейшего промышленного использования и способствует комплексной переработке металлургических отходов с получением продукции, соответствующей современным экологическим требованиям. Перспективным направлением дальнейших исследований является проведение экспериментальной проверки рассчитанных термодинамических закономерностей в лабораторных и опытно-промышленных условиях с оценкой кинетических параметров процесса и эффективности очистки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Хожиев, Ш. Т., Тошкочирова, Р. Э., & Кенжаева, С. А. (2026). Термодинамическое обоснование селективной очистки железооксидного пигмента от мышьяка, полученного из биоокислительных растворов. *Черные металлы*, (3), 85–91.
- [2] Кенжаева, С. А., & Тошкочирова, Р. Э. (2025). Исследование переработки растворов, образующихся при биологическом окислении упорных золотосодержащих руд. *Development of Science*, 2(6).
- [3] Тошкочирова, Р. Э., Кенжаева, С. А., & Учкунув, А. Т. (2026). Оптимизация параметров процесса экстракции при извлечении ионов тяжёлых металлов из растворов после биоокисления. *International Journal of Scientific Bulletin*, 3(1), 24–29.
- [4] Kuskov, V. B., Lvov, V. V., & Yushina, T. I. (2021). Increasing the recovery ratio of iron ores in the course of preparation and processing. *CIS Iron and Steel Review*, 21, 4–8.
- [5] Багилли, Г. И., & Аббазова, К. М. (2019). Биологическое выщелачивание бактериями *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus ferrooxidans*. В Структурные преобразования экономики территорий: в поиске социального и экономического равновесия: Сборник статей Международной научно-практической конференции (с. 11–15). ОмГТУ.
- [6] Johnson, D. B. (2014). Biomining: Biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology*, 30, 24–31.
- [7] Кондратьева, Т. Ф., Булаев, А. Г., & Муравьев, М. И. (2015). Микроорганизмы в биоготехнологиях переработки сульфидных руд. *Наука*.

- [8] Орехова, Н. Н., & Шадрунова, И. В. (2014). Эколого-экономические аспекты комплексной переработки техногенного гидроминерального сырья. Горный информационно-аналитический бюллетень, 161–179.
- [9] Lottermoser, B. G. (2010). Mine wastes: Characterization, treatment and environmental impacts. Springer.
- [10] Bulaev, A., Belyi, A., Panyushkina (Zhuravleva), A., Solopova, N., & Pivovarova, T. (2017). Microbial population of industrial biooxidation reactors. Solid State Phenomena, 262, 48–52.
- [11] Санакулов, К. С. (2014). Особенности технологии извлечения металла из упорных и особо упорных золотосульфидно-мышьяковистых руд. Горный вестник Узбекистана, (2), 33–36.
- [12] Митерев, Г. А., & Черкинский, С. Н. (1954). Санитарная охрана водоёмов от загрязнения промышленными сточными водами. Медгиз.
- [13] Habashi, F. (2021). Extractive metallurgy: Metallurgy of the environment. Elsevier.
- [14] Liu, Y., Wang, X., Zhang, H., & Li, J. (2022). Thermodynamic analysis of arsenic stabilization and removal during hydrometallurgical processing of metallurgical wastes. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(6), Article 108742.
- [15] Zhang, L., Qiu, G., Xia, J., & Liu, X. (2023). Recent advances in biohydrometallurgy for the treatment of arsenic-bearing sulfide concentrates and metallurgical wastes. Minerals Engineering, 202, Article 108270.

Maqolaga iqtibos keltirish | Как цитировать статью | How to cite this article

Тошкодирова, Р. Э., & Кенжаева, С. А. (2026). Термодинамические основы селективной очистки железоксидных пигментов от мышьяка, полученных из растворов биоокисления. Цифровые технологии в промышленности, 4(2). <https://doi.org/10.70769/3030-3214.SRT.4.2.2026.28>
