

УДК 662.7.662.242

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-14-26>

Научная статья

Research article



Исследование растворения золота в цианистых растворах методами циклической вольтамперометрии

А.Н. Баранов¹, В.В. Ёлшин¹, А.А. Колодин¹, Е.В. Филиппова²¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83² Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору
Россия, 125993, г. Москва, ул. Таганская, 34, стр. 1

✉ Анатолий Никитич Баранов (baranov@istu.edu)

Аннотация: Представлены результаты исследования растворения золота в цианистых растворах с применением метода циклической вольтамперометрии. Разработана методика исследования механизма выщелачивания золота в цианистых растворах путем определения зависимости силы тока от потенциала при различных концентрациях цианида натрия и кислорода. Известно, что с повышением электродного потенциала ток растворения золота возрастает до потенциала пассивации, а затем резко снижается в связи с образованием оксидной пленки, и происходит пассивация золота. Установлено, что максимальное значение тока пассивации достигается при концентрациях кислорода и цианида натрия в растворе 7,5 и 300–400 мг/дм³ соответственно. Определены математические зависимости потенциала и тока пассивации от концентраций цианида натрия и кислорода, которые описываются полиномиальными уравнениями с коэффициентами аппроксимации $R^2 > 0,7$. При смене направления поляризации полярность тока меняется, и образуется катодная кривая с максимумом при потенциале депассивации, которая связана с растворением пассивной пленки золота. Потенциал и ток депассивации слабо зависят от концентрации цианида натрия. Циклическая вольтамперная кривая заканчивается в начальной точке при том же значении тока и потенциала, что свидетельствует об удалении оксидной пленки с поверхности золота. Толщина оксидной пленки установлена расчетными методами с учетом количества пропущенного электричества и составляет 0,007 мкм. Металлографические исследования показали, что толщина пленки этим методом не определяется. Дифрактограмма поверхности золота свидетельствует о том, что образующаяся пассивная пленка после нагрева до температуры 125 °С имеет кристаллохимическую формулу $\text{Na}_{0,66}\text{Au}_{2,66}\text{O}_4$. Показана возможность повышения извлечения золота из упорных руд путем электрохимической обработки щелочи.

Ключевые слова: золото, цианирование, кислород, электрохимия, потенциостат, пассивация, депассивация, ток, потенциал, электронный микроскоп, циклическая вольтамперометрия, дифрактограммы, окислительно-восстановительный потенциал.

Для цитирования: Баранов А.Н., Ёлшин В.В., Колодин А.А., Филиппова Е.В. Исследование растворения золота в цианистых растворах методами циклической вольтамперометрии. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):14–26.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-14-26>

Investigation of gold dissolution in cyanide solutions using cyclic voltammetry methods

A.N. Baranov¹, V.V. Elshin¹, A.A. Kolodin¹, E.V. Filippova²¹ Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk 664074, Russia² Federal Service for Environmental, Industrial and Nuclear Supervision
1 Bld, 34 Taganskaya Str., Moscow 125993, Russia

✉ Anatoly N. Baranov (baranov@istu.edu)

Abstract: The study presents the results of gold dissolution in cyanide solutions using the cyclic voltammetry method. A methodology was developed to investigate the mechanism of gold leaching in cyanide solutions by determining the relationship between current and potential

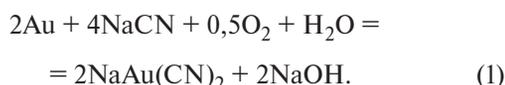
under varying cyanide and oxygen concentrations. It is known that as the electrode potential increases, the gold dissolution current rises until the passivation potential is reached, after which it sharply decreases due to the formation of an oxide film, resulting in gold passivation. It was established that the maximum passivation current is achieved at oxygen and sodium cyanide concentrations of 7.5 mg/dm³ and 300–400 mg/dm³, respectively. Mathematical relationships for the passivation potential and current as functions of sodium cyanide and oxygen concentrations were determined, described by polynomial equations with approximation coefficients $R_2 > 0.7$. When the polarization direction is reversed, the current polarity changes, producing a cathodic curve with a peak at the depassivation potential, corresponding to the dissolution of the passive gold film. The depassivation potential and current show weak dependence on sodium cyanide concentration. The cyclic voltammetric curve terminates at the initial point with the same current and potential values, indicating the complete removal of the oxide film from the gold surface. The oxide film thickness, calculated based on the amount of passed charge, was found to be 0.007 μm. Metallographic studies demonstrated that the film thickness could not be determined by this method. A gold surface diffractogram revealed that the passive film formed after heating to 125 °C has the crystallochemical formula Na_{0,66}Au_{2,66}O₄. The study highlights the potential for enhancing gold recovery from refractory ores through electrochemical treatment in alkaline conditions.

Keywords: gold, cyanidation, oxygen, electrochemistry, potentiostat, passivation, depassivation, current, potential, electron microscope, cyclic voltammetry, XRD patterns, redox potential.

For citation: Baranov A.N., Elshin V.V., Kolodin A.A., Filippova E.V. Investigation of gold dissolution in cyanide solutions using cyclic voltammetry methods. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):14–26. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-14-26>

Введение

В настоящее время основным способом извлечения золота из рудного сырья остается процесс цианирования. Он заключается в выщелачивании благородных металлов с помощью разбавленных растворов цианистых солей в присутствии кислорода воздуха по реакции [1]



Растворение золота происходит по электрохимическому механизму, при котором ионизация атомов металла зависит от электродного потенциала. Электрохимические исследования растворения золота в цианистых растворах при различных концентрациях кислорода проведены в работах [2–4]. Известно, что при повышении анодного потенциала возрастает сила тока, а значит, и растворение золота по закону Фарадея. При достижении определенного потенциала наблюдается резкое снижение силы тока в результате пассивации золота, и это значение потенциала определяется как потенциал пассивации ($E_{\text{пас}}$). Причиной возникновения пассивного состояния можно считать образование в определенных условиях защитного слоя на поверхности металла в результате взаимодействия с окружающей средой. Исследования коррозии металлов показали, что скорость растворения металлов увеличивается с ростом концентрации кислоты и резко, почти скачкообразно, снижается при достижении некоторой определенной доли окислителя, что хорошо изучено для железа, алюминия, хрома и других металлов в растворах кислот [5]. Это явление установлено для различных металлов, в том числе и золота, путем снятия потенциостатических поля-

ризации зависимостей [6]. В настоящее время для более детальных исследований механизма процессов коррозии используют циклическую вольтамперометрию (ЦВА) [7–11]. Методами ЦВА изучено электрохимическое поведение электродов из различных материалов, например стеклогуглерода, графена/стеклогуглерода с нанесенными Au-наночастицами [12], однако для процессов растворения золота в цианистых растворах эти сведения отсутствуют.

Вопрос интенсификации процесса цианирования золота имеет важное значение, для чего используются гидроакустические [12], автоклавные [13–15], электрохимические [16], фотохимические [14] и иные методы воздействия на процессы растворения золота [17–22], которые в той или иной степени сводятся к изменению электродного потенциала благородного металла. Поэтому исследование механизма электрохимического растворения золота в тех или иных условиях с применением ЦВА являются весьма актуальными. Цель настоящей работы состоит в исследовании кинетики растворения золота в цианистых растворах путем ЦВА-измерений для определения механизма растворения и образования пассивных пленок на поверхности золота при различных концентрациях кислорода и цианистого натрия.

Методика экспериментов

Проведение электрохимических исследований путем снятия ЦВА-зависимостей в цианистых растворах осуществляли с помощью потенциостат-гальваностата марки ПИ-50-PRO. Для этого использовали ячейку объемом 0,5 дм³,

в которую устанавливали рабочий золотой электрод площадью 0,567 см², вспомогательный платиновый электрод марки ЭПВ-1, сравнительный хлорсеребряный электрод ЭВП-08 и датчик концентрации растворенного кислорода WTW FDO 925. Концентрацию кислорода в ячейке регулировали путем подачи аргона или сжатого воздуха.

Для проведения опытов были подготовлены растворы с концентрацией NaCN от 20 до 500 мг/дм³ и pH = 10,0–10,5. Золотой электрод помещали на максимально возможную глубину до вращающейся магнитной мешалки. Для снижения диффузионного сопротивления растворения золота применяли высокую скорость оборотов мешалки (650 об/мин) и развертки потенциала (3,74 мВ/с). В ячейку наливали раствор 0,450 дм³ с определенной концентрацией NaCN. Исходная концентрация кислорода в растворе составляла 7,5 мг/дм³. Для изменения концентрации кислорода подавали аргон.

На потенциостате ПИ-50-PRO выставляли область поляризации от 100 до 1000 мВ в прямом и обратном направлении при скорости развертки 3,74 мВ/с. После снятия ЦВА-кривых в раствор подавали газ аргон для отвода кислорода из раствора до определенной концентрации и повторно проводили ЦВА-измерения. Таким образом, концентрация кислорода ступенчато снижалась от 7,5 до 0,01 мг/дм³. По окончании опыта раствор сливали, ячейку промывали. Перед проведением опыта и после его завершения производилось измерение концентрации NaCN методом титрования. Таким образом, для всех подготовленных растворов с различной концентрацией NaCN были получены ЦВА-кривые при разных содержаниях кислорода в растворе.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ЦВА-кривые с приведением потенциалов относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭС).

Анализ типичных зависимостей ЦВА на рис. 1 позволил установить потенциалы пассивации ($E_{\text{пас}}$), которые соответствуют максимальному анодному току ($I_{\text{пас}}$). При обратном ходе ЦВА-кривых от 1000 до 100 мВ происходит смена полярности тока, и при максимальном катодном токе депассивации ($I_{\text{деп}}$) можно определить потенциалы депассивации ($E_{\text{деп}}$).

Известно [5], что плотность тока является то-

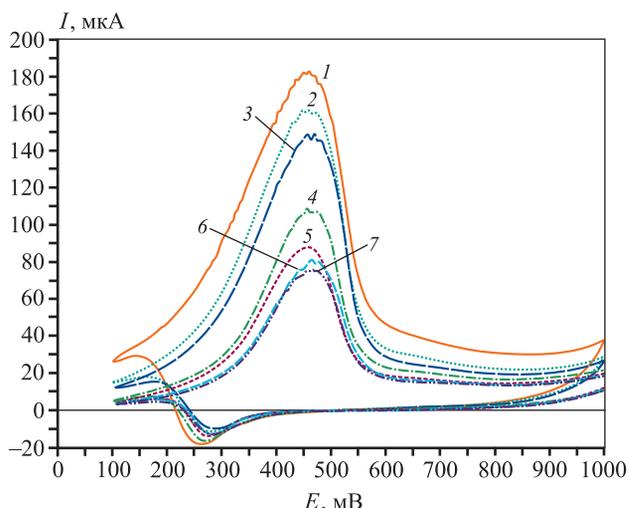


Рис. 1. Пример типичных циклических вольт-амперных зависимостей при концентрации $C_{\text{NaCN}} = 200 \text{ мг/дм}^3$

$C_{\text{O}_2}, \text{ мг/дм}^3$: 1 – 7,5; 2 – 3,0; 3 – 2,0; 4 – 1,3; 5 – 0,8; 6 – 0,4; 7 – 0,05

Fig. 1. Example of typical cyclic voltammograms at NaCN concentration of 200 mg/dm³

$C_{\text{O}_2}, \text{ mg/dm}^3$: 1 – 7.5; 2 – 3.0; 3 – 2.0; 4 – 1.3; 5 – 0.8; 6 – 0.4; 7 – 0.05

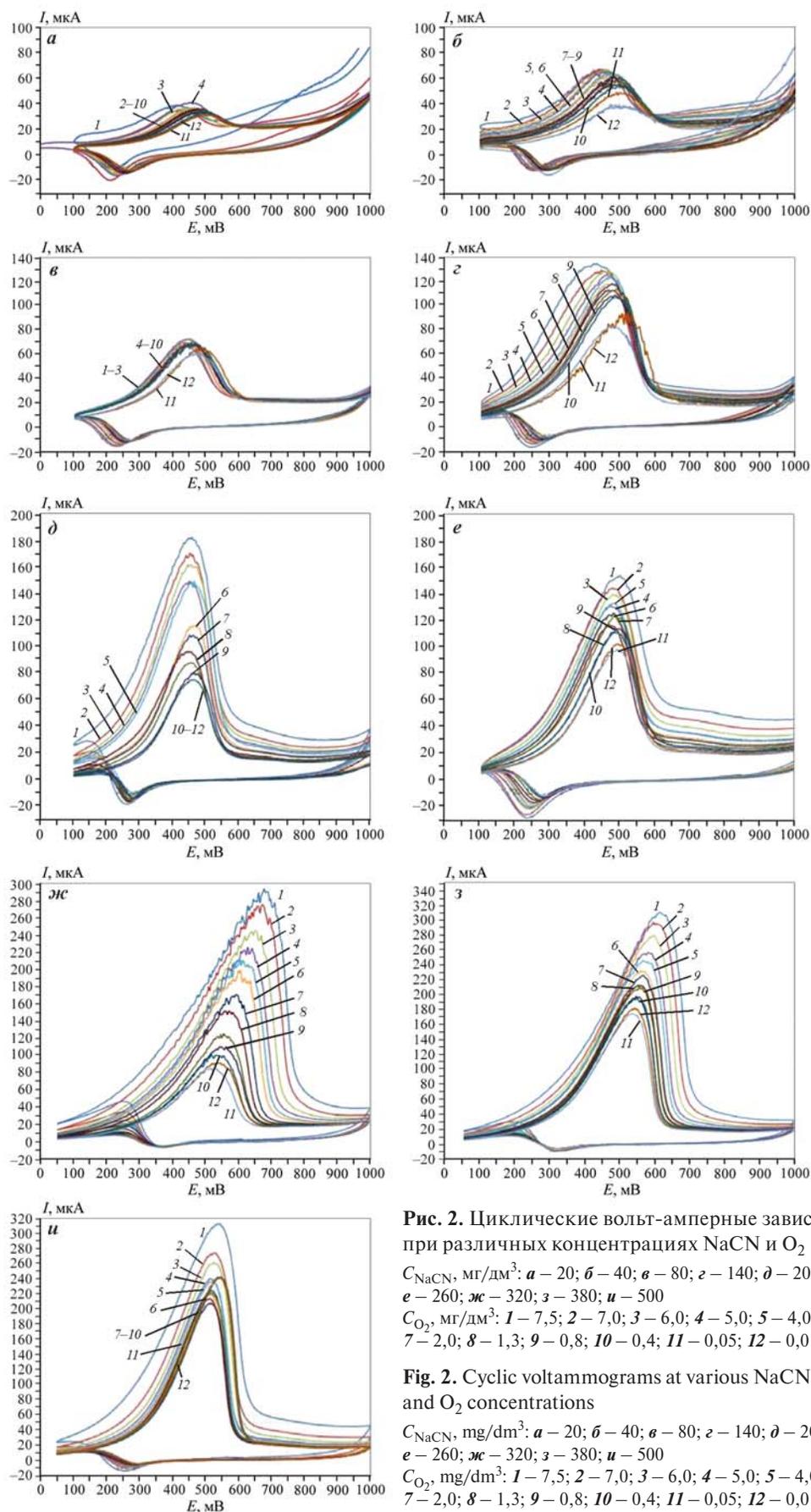
ковым показателем массовой скорости электрохимической коррозии (K_M), и это можно применить к процессу выщелачивания золота, которое также протекает самопроизвольно в цианистых растворах:

$$K_M = qIt/S. \quad (2)$$

Здесь $K_M = m/(St)$ — скорость коррозии, г/(см²·с); m — количество растворенного золота, г; $S = 0,567 \text{ см}^2$ — площадь электрода; t — время, с; $i = I/S$ — плотность тока, А/см²; q — электрохимический эквивалент золота, равный атомной массе золота (A), деленной на число электронов (n) и число Фарадея (F): $q = A/(nF) = 196,967/(1 \cdot 96500) = 0,00204 \text{ г/(А} \cdot \text{с)}$.

Скорость коррозии золота в начальный момент ЦВА-измерений (рис. 1) составляла $I/S = 29/0,567 = 51 \text{ мкА/см}^2$, а при достижении потенциала пассивации — $K_M = 180/0,567 = 317,5 \text{ мкА/см}^2$. Это свидетельствует о том, что скорость растворения золота может быть повышена в 6,2 раза при сдвиге электродного потенциала золота на 350 мВ в положительную сторону. Дальнейшее увеличение потенциала до 600 мВ приводит к снижению растворения золота в результате образования пассивной пленки.

В настоящее время известны две теории о природе пассивирующего слоя — это так называемые



фазовая и адсорбционная теории пассивности. В соответствии с фазовой теорией, пассивность является следствием образования на поверхности металла сравнительно толстой фазовой пленки, состоящей из продуктов коррозии, изолирующей металл от коррозионной среды. Определяющее влияние потенциала на возможность перехода металла в пассивное состояние фазовая теория связывает с изменением состава и кристаллической структуры продуктов коррозии, а следовательно, и защитных свойств образуемых ими пленок, при повышении потенциала электрода. Однако не всегда на поверхности металла, находящегося в пассивном состоянии, удается обнаружить самостоятельную фазовую пленку. Согласно адсорбционной теории, металл переходит в пассивное состояние в результате образования на его поверхности хемосорбированного слоя окислителя, например кислорода. Считаем, что эти теории справедливы и для процессов растворения золота, и их необходимо учитывать при выщелачивании золота.

Для установления механизма пассивации золота на рис. 2 приведены результаты ЦВА-измерений в растворах NaCN с различной концентрацией кислорода (потенциалы указаны в мВ относительно ХСЭС).

Согласно анализу ЦВА-зависимостей (см. рис. 2), при различных концентрациях цианида натрия наблюдается максимум тока, который соответствует потенциалу пассивации. При снижении потенциала от 1000 до 100 мВ ток меняет полярность, что свидетельствует о растворении пассивной пленки, и максимальный катодный ток, так называемый ток депассивации ($I_{\text{деп}}$), достигается при потенциале депассивации ($E_{\text{деп}}$). Исходя из полученных результатов (рис. 2) определены зависимости тока и потенциала пассивации и депассивации от концентрации цианида натрия при концентрации кислорода 7,5 мг/дм³, которые представлены на рис. 3. Эти зависимости (рис. 3) описываются полиномиальными уравнениями следующего вида:

$$E_{\text{пас}} = 360,93 + 1,0621C_{\text{NaCN}} - 0,0011C_{\text{NaCN}}^2, \quad R^2 = 0,6587, \quad (3)$$

$$I_{\text{пас}} = 12,637 + 0,9925C_{\text{NaCN}} - 0,0012C_{\text{NaCN}}^2, \quad R_2 = 0,7342, \quad (4)$$

$$E_{\text{деп}} = 229,9 + 0,3791C_{\text{NaCN}} + 0,00060012C_{\text{NaCN}}^2, \quad R_2 = 0,1954, \quad (5)$$

$$I_{\text{деп}} = 13,069 + 0,0723C_{\text{NaCN}} + 0,3797C_{\text{NaCN}}^2, \quad R^2 = 0,3797. \quad (6)$$

Анализ полученных зависимостей на рис. 3, а, б свидетельствует о том, что они описываются полиномиальными уравнениями с коэффициентом аппроксимации порядка 0,7 и являются значимыми, в то время как процессы депассивации ($R_2 < 0,4$) не значимы (рис. 3, в, г). Можно сделать вывод, что растворение пассивной пленки не зависит от концентрации цианида. Максимальные токи пассивации по уравнению (4) достигаются при $C_{\text{NaCN}} = 400$ мг/дм³. Однако визуально наблюдаются два максимума при концентрациях цианида 200 и 400 мг/дм³. Возможно, это связано с высокой неопределенностью определения тока пассивации, и для повышения достоверности данных требуется применение статистических методов обработки результатов.

В процессе экспериментов контролировали изменение концентрации цианида в растворе до и после снятия серии кривых ЦВА при различных концентрациях цианида. На рис. 4 приведены результаты снижения концентрации NaCN в % от начальной ее величины в ходе ЦВА-измерений при изменении кислорода от 7,5 до 0,01 мг/дм³ согласно рис. 2.

Изменение концентрации цианида натрия в зависимости от начальной его концентрации описывается полиномиальной зависимостью:

$$C_{\text{NaCN}} = 0,2776C_{\text{н NaCN}} - 0,0004C_{\text{н NaCN}}^2 - 28,584, \quad R_2 = 0,9649. \quad (7)$$

Максимальная убыль концентрации NaCN составляет 25,3 % при начальной концентрации цианистого натрия 370 мг/дм³. С учетом того, что в ячейку заливали 0,45 дм³ раствора, максимальная убыль цианида натрия составила 42 мг в процессе снятия 12 ЦВА при различных концентрациях кислорода в растворе цианистого натрия 370 мг/дм³.

Для получения более полной информации о выборе оптимальных режимов выщелачивания с учетом концентрации кислорода были построены трехмерные диаграммы, отображающие зависимость тока или потенциала от концентрации цианида натрия и кислорода.

На рис. 5 и 6 представлены трехкоординатные диаграммы зависимости тока и потенциала от концентраций цианида натрия и кислорода.

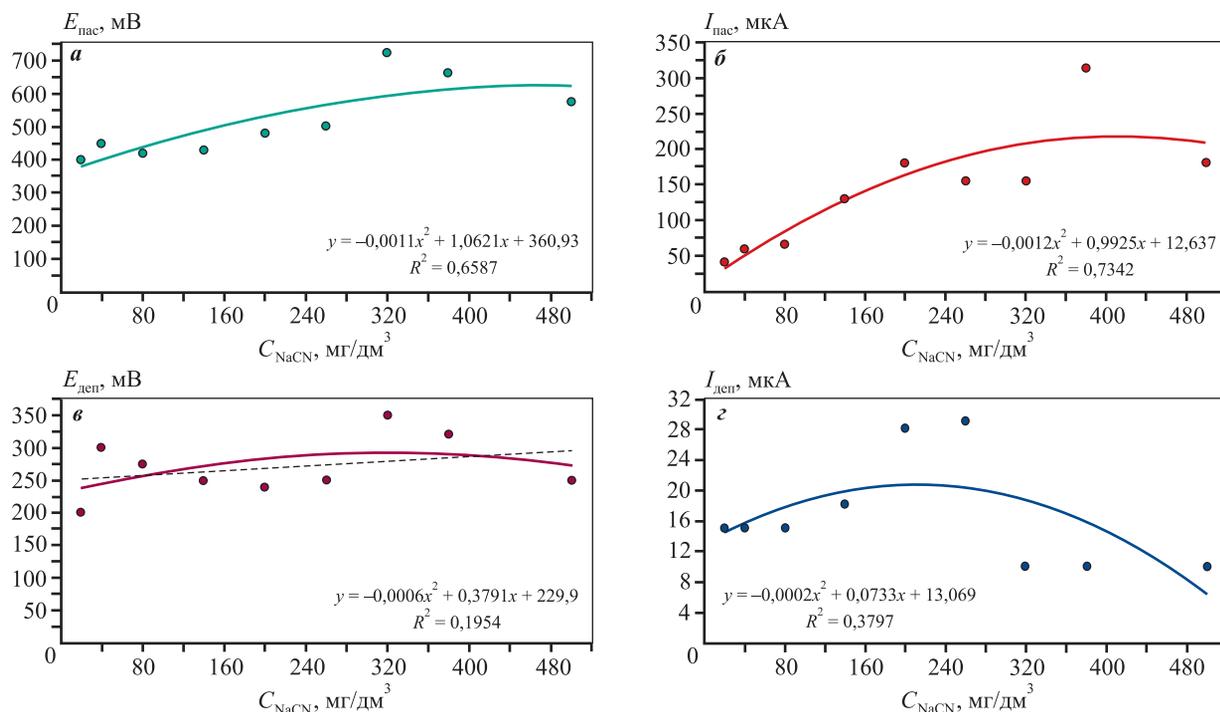


Рис. 3. Зависимость потенциала пассивации (**а**), тока пассивации (**б**), потенциала депассивации (**в**), тока депассивации (**г**) от концентрации цианида натрия

Fig. 3. Dependence of passivation potential (**a**), passivation current (**b**), depassivation potential (**v**), and depassivation current (**g**) on sodium cyanide concentration

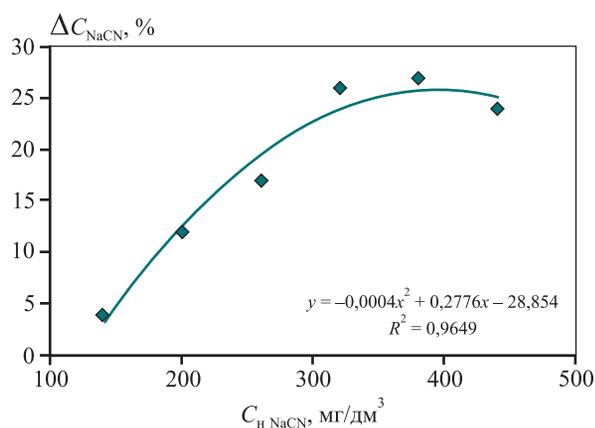
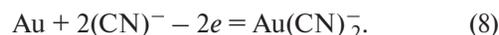


Рис. 4. Снижение концентрации цианистого натрия в зависимости от начальной его концентрации при снятии серии ЦВА с различной концентрацией кислорода

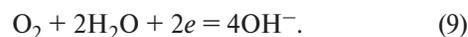
Fig. 4. Reduction in sodium cyanide concentration based on its initial concentration during CV measurements with varying oxygen levels

Согласно рис. 5, максимальный потенциал пассивации достигает 600 мВ при концентрации цианида 400 мг/дм³ и концентрации кислорода 7,5 мг/дм³.

Из данных рис. 6 следует, что максимальный ток пассивации 300 мкА наблюдается при $C_{\text{NaCN}} = 380$ мг/дм³ и $C_{\text{O}_2} = 7,5$ мг/дм³. Следует отметить, что при концентрации кислорода 0,05 мг/дм³ ток пассивации, а значит, и растворимость золота, составляет 50 мкА. Это свидетельствует о том, что при анодной поляризации золото растворяется в цианистых растворах и в отсутствие кислорода. Если кислород не участвует в растворении золота по реакции (1), то механизм анодного растворения золота можно представить следующими реакциями:



На катоде в присутствии кислорода электроны поглощаются кислородом:



В отсутствие кислорода электроны поглощаются при выделении водорода на вспомогательном платиновом электроде:



В работе [23] по такому механизму показана возможность образования цианистого золота в

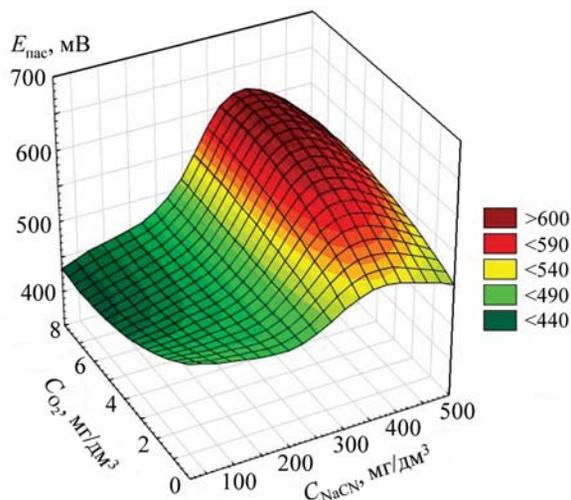


Рис. 5. Диаграмма зависимости потенциала пассивации от концентраций NaCN и O₂

Fig. 5. Dependence of passivation potential on NaCN and O₂ concentration

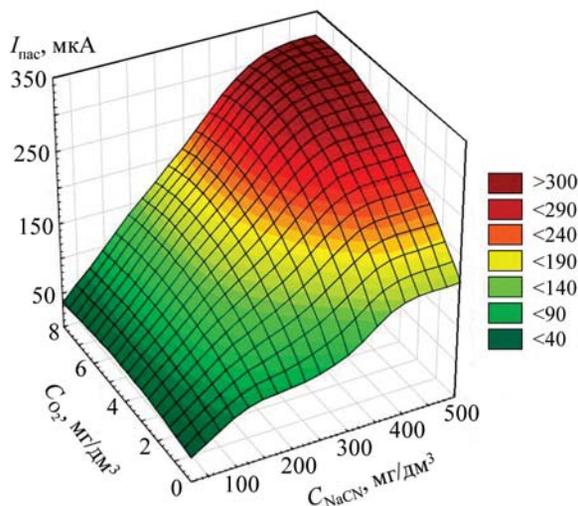


Рис. 6. Диаграмма зависимости тока пассивации от концентраций NaCN и O₂

Fig. 6. Dependence of passivation current on NaCN and O₂ concentration

процессе выщелачивания без анодной поляризации:



Это возможно, учитывая, что золото в горной породе находится в контакте с сульфидами металлов (пирит, галенит и др.), имеющими высокий положительный потенциал. Цианистое золото не растворяется, а взаимодействует с избытком цианида с образованием комплексного соедине-

ния — дицианоаурата золота, способного переходить в раствор:



Таким образом, для повышения электрохимического растворения золота рекомендуется увеличивать концентрацию кислорода и потенциал электрода до потенциала пассивации. При повышении электродного потенциала в растворе цианида 380 мг/дм³ выше потенциала пассивации 450 мВ образуется пассивная пленка, в результате чего сила тока, а следовательно, и растворение золота резко снижаются.

Для определения толщины пассивной пленки золота при снятии ЦВА-зависимостей произведены расчеты с учетом того, что на аноде протекает следующая электрохимическая реакция: $\text{Au} - e = \text{Au}^+$. Полученные ЦВА-кривые (см. рис. 2, д) свидетельствуют о том, что с ростом потенциала повышается сила тока, и количество растворенного золота (m) может быть рассчитано по закону Фарадея:

$$m = qIt, \quad (13)$$

где I — сила тока, А; t — время, с; q — электрохимический эквивалент золота, равный 0,002 г/(А·с).

Время определяем с учетом скорости разверстки потенциала $v = 3,74$ мВ/с при снятии ЦВА: $t = (E_{\text{пас}} - E_{\text{н}})/v = (450 - 100)/3,74 = 93,58$ с. Силу тока находим из зависимости $I-E$ (см. рис. 1) как среднее между начальным током и максимальным: $I = (182 - 27)/2 = 77,5$ мкА = $77,5 \cdot 10^{-6}$ А. Рассчитаем количество растворенного золота при снятии ЦВА при концентрации цианида натрия 200 мг/дм³ (см. рис. 1). При снятии одной ЦВА количество растворенного золота составит: $m = qIt = 0,002 \cdot 77,5 \cdot 10^{-6} \times 93,58 = 14,5 \cdot 10^{-6}$ г = 14,5 мкг.

При пассивации сила тока снижается до исходного состояния, и образуется пассивная пленка при протекании следующих реакций: $\text{Au} - 3e = \text{Au}^{3+}$, $\text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Au}(\text{OH})_3$. Количество растворенного золота по уравнению (13) составит $m = qIt = 0,00068 \cdot 77,5 \cdot 10^{-6} \cdot 93,58 = 4,93 \cdot 10^{-6}$ г с учетом того, что электрохимический эквивалент для Au^{3+} равен 0,00068 г/(А·с). Тогда масса пассивной пленки $\text{Au}(\text{OH})_3$ (молекулярная масса — 237) по стехиометрии составит $237 \cdot 4,93 \cdot 10^{-6} / 196,97 = 5,93 \cdot 10^{-6}$ г. Ее толщина определяется [23] как отношение массы пленки к произведению площади на плотность пленки. Плотность пленки в справочных данных отсутствует, поэтому рассчитаем ее по аддитивным свойствам удельных масс, учи-

тывая, что в $\text{Au}(\text{OH})_3$ находится 0,784 доли золота ($\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$) и 0,215 доли $(\text{OH})_3$ ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), тогда плотность пленки составит $14,9 \text{ г/см}^3$. Толщина пленки с учетом площади электрода $0,567 \text{ см}^2$ будет $h = 5,93 \cdot 10^{-6} / (0,567 \cdot 14,9) = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 0,007 \text{ мкм}$. В табл. 1 приведены результаты расчета массы растворенного золота, стехиометрического расчета расхода цианида по реакции (1) с учетом массы растворенного золота и расчетной толщины пассивной пленки на участке ЦВА с учетом образования гидроксида золота.

Расчетная толщина пассивной пленки (0,007 мкм) оказалась значительно меньше пассивных пленок, полученных, например, на алюминии (0,01–1 мкм). Вероятно, к пленкам на золоте применима адсорбционная теория пассивности, когда резкое снижение анодного тока происходит в результате образования хемосорбированного слоя кислорода, как это наблюдается на платине с 1–6 % долей монослоя кислорода [23]. По расходу цианида натрия проведенные ранее расчеты показали, что при снятии 12 ЦВА-зависимостей убыль концентрации цианида составляет 42 мг, что значительно превышает его расход на электрохимическое растворение золота, равный $66,1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$. По

всей вероятности, происходит разложение цианида натрия в ходе ЦВА-измерений.

Для определения реальной толщины пленки полученных образцов золота были проведены металлографические исследования. Съемку микроструктуры образцов осуществляли на инвертированном металлографическом микроскопе «Olympus GX-51». На рис. 7 представлены микроструктуры золота на электроде до пассивации и после.

На рис. 7, а показана чистая поверхность золота, на которой заметны полосы после шлифования и полирования. На рис. 7, б после пассивации можно видеть поверхность серого цвета и отсутствие следов шероховатости — вероятно, в результате образования пленки оксида золота, толщину которой определить данным методом не представляется возможным.

Для выяснения состава пленки предлагается фрагмент диаграммы Пурбе для золота (рис. 8) [24; 25].

Диаграмма E – pH для системы $\text{Au}-\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о том, что при $\text{pH} = 2-11$ и $E > 0,8 \text{ В}$ образуется гидроксид золота $\text{Au}(\text{OH})_3$. При $\text{pH} = 10$ и $E > 2,0 \text{ В}$ образуется AuO_2 . Таким образом,

Таблица 1. Результаты расчетов толщины пассивной пленки

Table 1. Results of passive film thickness calculations

Участок ЦВА, мВ (см. рис. 2, д)	Масса растворенного золота, мкг	Расход цианида по реакции (1), мкг	Расчетная толщина пассивной пленки мкм
100–450 (растворение золота)	4,94	2,54	–
450–700 (образование пассивной пленки)	5,96	2,97	0,007
Результаты 12 ЦВА (при различных концентрациях кислорода)	130,9	66,1	–

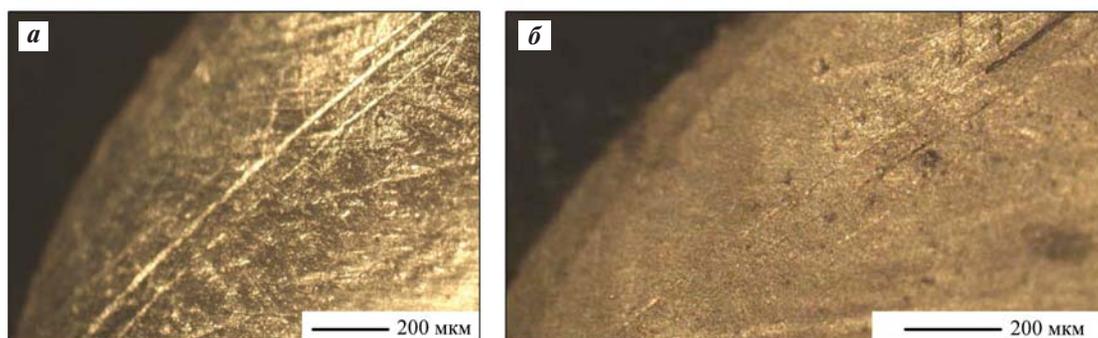


Рис. 7. Микроструктуры золота на электроде до пассивации (а) и после пассивации (б)

Fig. 7. Microstructures of the gold electrode before passivation (a) and after passivation (b)

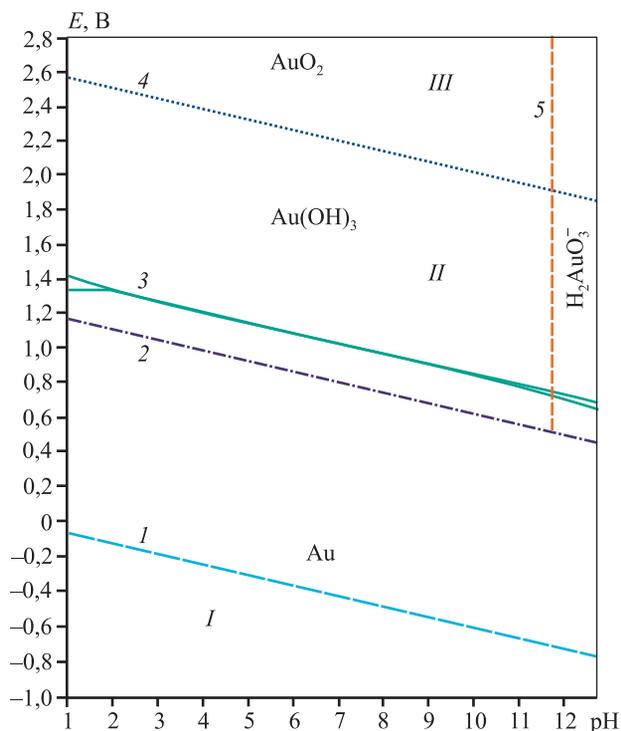


Рис. 8. Диаграмма Пурбе для системы Au–H₂O при температуре 25 °С [24; 25]

1, 2 – линии равновесия водородного и кислородного электродов; 3 – равновесная линия Au–Au(OH)₃; 4 – равновесная линия Au(OH)₃–AuO₂; 5 – равновесная линия AuO₂–H₂AuO₃[–]
 I – область термодинамической устойчивости золота; II – область образования гидроксида золота Au(OH)₃; III – область образования диоксида золота AuO₂

Fig. 8. Pourbet diagram for the Au–H₂O system at 25 °С [24; 25]

1, 2 – equilibrium lines of the hydrogen and oxygen electrodes; 3 – equilibrium line Au–Au(OH)₃; 4 – equilibrium line Au(OH)₃–AuO₂; 5 – equilibrium line AuO₂–H₂AuO₃[–]
 I – region of thermodynamic stability of gold; II – region of gold hydroxide (Au(OH)₃) formation; III – region of gold dioxide (AuO₂) formation

на снятых ЦВА-зависимостях (см. рис. 2) при pH = 10 и E > 0,8 В, вероятно, образуется Au(OH)₃, но следует учитывать, что диаграмма Пурбе приведена для водных растворов, а нами пленка получена в растворах цианистого натрия. Поэтому для подтверждения состава пассивной пленки снята дифрактограмма на автоматическом порошковом дифрактометре XRD-7000 Shimadzu. Для этого использовали образец чистого золота размером 1 см², который предварительно шлифовали, полировали, обезжировали в ацетоне, промывали в дистиллированной воде и пассивировали в растворе цианида 200 мг/дм³ при потенциале E > 650 мВ в течение 1 ч. После сушки при комнатной температуре поверхность полученного образца золота приобрела темно-коричневый цвет. На

его дифрактограмме после пассивации не было обнаружено характерных линий оксидов или гидроксидов золота, что, вероятно, связано с тем, что сформировавшаяся пассивная пленка не имеет кристаллической решетки. Согласно данным [26; 27], гидроксид золота при нагревании до 125 °С дегидратируется с образованием сначала AuO(OH), а затем сесквиоксида Au₂O₃, который разлагается на Au и O₂ при температуре выше 160 °С. Поэтому на втором этапе для идентификации состава пассивной пленки, перед снятием дифрактограммы, образец золота подвергали нагреву в течение 1 ч при температуре 125 °С.

На рис. 9 приведена дифрактограмма образца золота, подвергнутого пассивации и прогреву, на которой определены следующие соединения и их содержание (в скобках): Au (83 %); Au(CN) (0,05 %); Na_{0,66}Au_{2,66}O₄ (14 %); Cu (3 %). Таким образом, установлено, что в формировании пассивной пленки на золоте принимают участие натрий, цианид и кислород. Впервые обнаружено вещество с кристаллохимической формулой Na_{0,66}Au_{2,66}O₄, которое можно представить как двойную соль вида m(Na₂O)n(Au₂O₃). Вероятно, именно это соединение мы получили в результате нагрева образца золота. Следовательно, в растворе цианида натрия пассивная пленка представлена в виде гидроксидного соединения mNa(OH)nAu(OH)₃, которое не имеет кристаллической фазы (находится в аморфной фазе) и не определяется на дифрактограмме. Можно сделать вывод, что пассивация золота объясняется адсорбционной теорией пассивности.

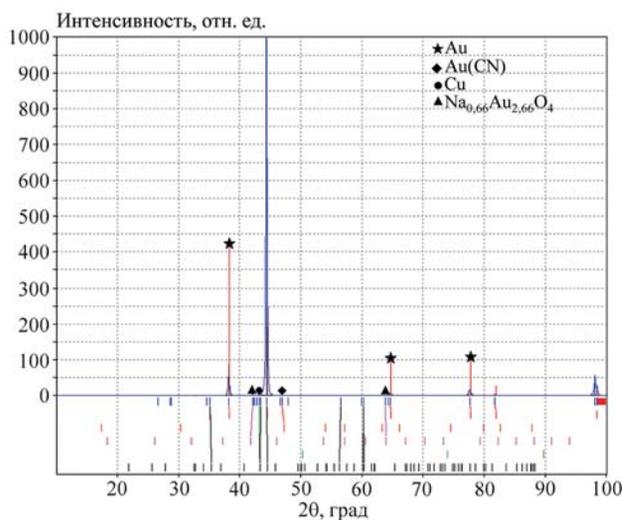


Рис. 9. Дифрактограмма образца золота, подвергнутого пассивации и нагреву при температуре 125 °С

Fig. 9. XRD pattern of the gold sample after passivation and heating at 125 °С

Таблица 2. Результаты исследований выщелачивания золота в цианистых растворах с добавкой электрохимически обработанной щелочи

Table 2. Results of gold leaching in cyanide solutions with electrochemically treated alkali

Добавка щелочи	Доля, мкг/л		Содержание, мг/л						
	Ag	Au	S	As	Cu	Fe	Mn	Ni	Co
Без обработки	0,28	2,2	115,0	0,29	<0,001	<0,05	0,013	0,040	0,023
Электрохимически обработанная (10 мин)	0,31	2,8	130,0	0,34	<0,001	<0,05	0,0043	0,059	0,021

Анализируя полученные ЦВА-результаты на золоте, можно представить следующий механизм растворения золота. При установившемся начальном потенциале 100 мВ ток растворения золота находится в пределах 5–25 мкА в зависимости от концентрации кислорода в растворе. В процессе анодной поляризации золота ток возрастает по экспоненте до 70–180 мкА, растворимость золота повышается в 7–14 раз в зависимости от концентрации кислорода. При достижении потенциала 400–450 мВ рост тока прекращается, в результате образования оксидной пленки $m\text{Na}(\text{OH})_n\text{Au}(\text{OH})_3$ наблюдается его снижение до 5–25 мкА (в зависимости от концентрации кислорода) при потенциале полной пассивации 600 мВ. Это известное свойство пассивации металлов, как правило, связано с образованием оксидной пленки. Явление пассивации — известный факт, оно связано не только с поляризацией электрода, но и с окислительными свойствами среды. Так, например, железо очень хорошо растворяется в растворах серной кислоты, но практически не растворяется в концентрированной серной кислоте. Этот фактор следует учитывать и для золота. В процессе выщелачивания на золотоизвлекательных фабриках установить электродный потенциал на золоте 400 мВ электрохимическим путем сложно, однако такие испытания проводились в работе [16], когда пульпу подвергали электрохимической обработке на нерастворимых электродах. При этом контроль за изменением потенциала золота не проводили, что не позволило теоретически обосновать оптимальную силу тока и потенциал при обработке пульпы, однако наблюдалось повышение извлечения золота.

Возможен другой подход к изменению потенциала золота путем применения окислителей или восстановителей, что способствует смещению результирующего потенциала растворения золота в область пассивации и депассивации. Повышение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) пульпы возможно путем подачи окисли-

телей: кислорода, озона или перекиси водорода. Можно проводить электрохимическую обработку реагентов, например раствора щелочи, в результате чего возрастает ОВП раствора, а использование такого обработанного раствора щелочи при выщелачивании в цианистом растворе повышает извлечение золота. Проведенные лабораторные исследования по электрохимической обработке щелочи в электролизере показали возможность повышения ОВП [28]. График зависимости ОВП от времени обработки раствора представлен на рис. 10.

Обработка щелочи при оптимальных значениях тока и потенциала в течение 10 мин повышает ОВП в 8 раз.

В табл. 2 приведены результаты выщелачивания золота из упорных руд в цианистых растворах при подаче щелочи, обработанной электрохимическим путем [28].

Из табл. 2 видно, что извлечение золота и серебра в раствор с применением электрохимической

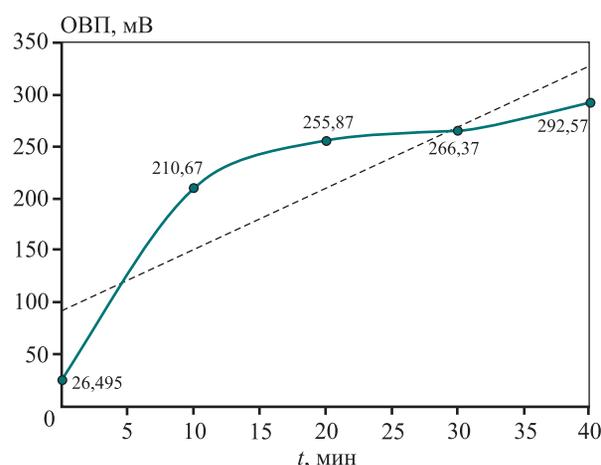


Рис. 10. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала раствора 0,2 % щелочи от времени его обработки на никелевых электродах при плотности тока 0,1 А/см²

Fig. 10. Dependence of the redox potential of a 0.2 % alkali solution on treatment time on nickel electrodes at a current density of 0.1 A/cm²

обработки щелочи повышается до 18 и 15 % соответственно. Таким образом, для интенсификации выщелачивания золота на золотоизвлекательных фабриках необходимо контролировать электродный потенциал золота и регулировать его путем подачи различных окислителей, восстановителей или проводя электрохимическую обработку пульпы или реагентов.

Заключение

Проведенные циклические вольт-амперные измерения на золотом электроде в цианистых растворах при различной концентрации кислорода позволили определить зависимость тока и потенциала пассивации от концентрации цианида натрия. Установлено, что при увеличении потенциала золотого электрода повышается сила тока, а при достижении потенциала пассивации формируется пассивная пленка, при этом сила тока, а значит, и растворение золота резко снижаются. Рассчитанная толщина пассивной пленки с учетом количества пропущенного электричества при снятии ЦВА-кривых составляет 0,007 мкм. Дифрактограмма поверхности образца золота показала, что полученная пассивная пленка после нагрева до 125 °С имеет кристаллохимическую формулу $\text{Na}_{0,66}\text{Au}_{2,66}\text{O}_4$. Вероятно, ее образование происходит при прогреве пассивной пленки гидроксида золота вида $n\text{Na}(\text{OH})m\text{Au}(\text{OH})_3$, которая имеет аморфную структуру и на дифрактограмме отсутствует. Показана возможность повышения извлечения золота из упорных руд при использовании щелочи, подвергнутой электрохимической обработке.

Список литературы/References

- Leonov S.B., Bubeev P.P., Elshin V.V. Dissolution peculiarities of gold in alkaline oxygen-bearing sodium cyanide solutions. In: *Proc. 5th Southern Hemi-Sphere Meeting Technology*. Buenos Aires, Argentina, 1997. P. 205.
- Баранов А.Н., Елшин В.В., Колодин А.А. Электрохимические исследования растворения золота в цианистых растворах при различных концентрациях кислорода. *Теория и технология металлургического производства*. 2023;(1):11–17.
Baranov A.N., Elshin V.V., Kolodin A.A. Electrochemical studies of gold dissolution in cyanide solutions at various oxygen concentrations. *Theory and Process Engineering of Metallurgical Production*. 2023;(1):11–17. (In Russ.).
- Елшин В.В., Колодин А.А. Оптимальное управление процессом растворения золота в цикле измельчения золотосодержащих руд. *Автоматизация в промышленности*. 2023;(6):8–13.
<https://doi.org/10.25728/avtprom.2023.06.03>
Elshin V.V., Kolodin A.A. Optimal control of the gold dissolution process in the gold ore grinding cycle. *Automation in Industry*. 2023;(6):8–13. (In Russ.).
<https://doi.org/10.25728/avtprom.2023.06.03>
- Александров А.Л., Баранов А.Н. Коррозионные исследования поведения золота в цианистых растворах. В сб.: *Переработка природного и техногенного сырья*. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. С. 72–75.
- Bastidas D.M. Corrosion and protection of metals. *Metals*. 2020;10(4):458. <https://doi.org/10.3390/met10040458>
- Azizi A., Petre C.F., Olsen C., Larachi F. Electrochemical behavior of gold cyanidation in the presence of a sulfide-rich industrial ore versus its major constitutive sulfide minerals. *Hydrometallurgy*. 2010;101:108–119.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.12.004>
- Frankenthal R.P., Thompson D.E. The anodic behavior of gold in sulfuric acid solutions. Effect of chloride and electrode potential. *Journal of the Electrochemical Society*. 1976;123(66):799.
- Нгуен В.Ч., Астафьева Н.А., Балановский А.Е., Баранов А.Н. Исследование коррозионной стойкости легированного поверхностного слоя составом $\text{CuSn-Cr}_x\text{C}_y$ после плазменного упрочнения. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2021;17(5):215–220.
Nguyen V.Ch., Astafeva N.A., Balanovsky A.E., Baranov A.N. Study of corrosion resistance of doped surface layer with $\text{CuSn-Cr}_x\text{C}_y$ composition after plasma hardening. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2021;17(5):215–220. (In Russ.).
- Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Оценка скорости коррозии стали AISI 1016 анализом поляризационных кривых и методом измерения омического сопротивления. *Электрохимия*. 2021;57(1):19–24. <https://doi.org/10.31857/S0424857021010096>
Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Estimation of AISI 1016 steel corrosion rate by polarization curves analysis and ohmic resistance measurement. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021;57(1):19–24. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0424857021010096>
- Бекетаева Л.А., Рыбалка К.В., Давыдов А.Д. Оценка скорости коррозии кобальт-хромового сплава Starbond-CoS в растворе NaCl. *Электрохимия*. 2021;57(5):309–315.
<https://doi.org/10.31857/S0424857021040034>
Beketaeva L.A., Rybalka K.V., Davydov A.D. Estimation of corrosion rate of cobalt-chromium alloy Starbond-CoS in NaCl solution. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021;57(5):309–315. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0424857021040034>
- Лиу М., Лао Ж., Ван Х., Су З., Лиу Ж., Вен Л., Йин З., Луо К., Пен Х. Электрохимическое определение тирозина на стеклоуглеродном электроде, модифи-

- цированном композитом графена и наночастицами золота. *Электрохимия*. 2021;57(1):47–58.
<https://doi.org/10.31857/S0424857020110067>
- Liu M., Lao J., Wang H., Su Z., Liu J., Wen L., Yin Z., Luo K., Peng H. Electrochemical determination of tyrosine on glassy carbon electrode modified with graphene composite and gold nanoparticles. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021;57(1):47–58. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0424857020110067>
12. Стрижко Л.С., Бобозода Ш.К., Новаковская А.О., Бобоев И.Р. Управление процессом и прогнозирование выщелачивания сырья с применением гидроакустического излучателя. *Системы. Методы. Технологии*. 2014;(4):115–122.
Strizhko L.S., Bobozoda Sh.K., Novakovskaya A.O., Boboev I.R. Process control and prediction of raw material leaching using a hydroacoustic emitter. *Systems. Methods. Technologies*. 2014;(4):115–122. (In Russ.).
 13. Елшин В.В., Колодин А.А., Овсюков А.Е. Мальчихин А.С. Особенности цианистого выщелачивания золота в цикле измельчения. *Металлург*. 2013;(7):86–90.
Elshin V.V., Kolodin A.A., Ovsyukov A.E., Malchikhin A.S. Features of cyanide leaching of gold in the grinding cycle. *Metallurg*. 2013;(7):86–90. (In Russ.).
 14. Conway M.H., Gale D.C. Sulfur's impact on the size of pressure oxidation autoclaves. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 1990;42:19–22.
<https://doi.org/10.1007/BF03221072>
 15. Mason P.G. Energy requirements for the pressure oxidation of gold-bearing sulfides. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 1990;42(9):15–18.
 16. Лавров А.Ю. Повышение эффективности освоения рудных месторождений на основе использования инновационных геотехнологий с фотоэлектрохимической активацией компонентов технологических систем. *Вестник Забайкальского государственного университета*. 2013;(2):31–37.
Lavrov A.Yu. The effectiveness rise of developing ore deposits on the basis of innovative geocological technologies with photo-electrochemical components' activity of technological systems. *Vestnik Zabaikal'skogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2013;(2):31–37. (In Russ.).
 17. Bellec S., Hodouin D., Bazin C., Khalesi M.R., Duchesne C. Modelling and simulation of gold ore leaching. In: *World Gold Conference 2009*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009. P. 51–59.
 18. Nikoloski A.N., Nicol M.J. The electrochemistry of the leaching reactions in the Caron process. II. Cathodic processes. *Hydrometallurgy*. 2010;(105):54–59.
 19. Robertson S., Jeffrey M., Zhang H., Ho E. An introductory electrochemical approach to studying hydrometallurgical reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2005;36:313–325.
 20. Щадов И.М., Филиппова Е.В. Перспективы применения новой экологозащитной технологии при переработке золотосодержащих техногенных образований. *Экология и промышленность России*. 2017;21(12):24–27.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-12-24-27>
Shchadov I.M., Filippova E.V. Prospects for the use of new environmental protection technology in the processing of gold-bearing technogenic formations. *Ecology and Industry of Russia*. 2017;21(12):24–27. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-12-24-27>
 21. Филиппова Е.В. Новая комплексная технология обработки техногенных отходов, позволяющая повысить экологическую безопасность. *Системы. Методы. Технологии*. 2016;(3):192–197.
<https://doi.org/10.18324/2077-5415-2016-3-192-197>
Filippova E.V. New integrated technology for processing industrial wastes which allows to increase ecological safety. *Systems. Methods. Technologies*. 2016;(3):192–197. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18324/2077-5415-2016-3-192-197>
 22. Syed S. Recovery of gold from secondary sources. *Hydrometallurgy*. 2012;115:31–51.
 23. Баранов А.Н. Коррозия и защита металлов: Учеб. пос. Иркутск: ИРНИТУ, 2015. 178 с.
 24. Справочник химика. 2-е изд. Т. 3. М.: Химия, 1964. 1025 с.
 25. Химическая энциклопедия в 5 т. Т. 2. Под ред. И.А. Киуянц. М.: Советская энциклопедия, 1990. 617 с.
 26. Takeno Naoto. Atlas of Eh–pH diagrams (Intercomparison of thermodynamic databases): Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. Tsukuba, Ibaraki, Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, 2005.
 27. Fenge Lin, David Vera Anaya, Shu Gong, Lim Wei Yap, Yan Lu, Zijun Yong, Wenlong Cheng. Gold nanowire sponge electrochemistry for permeable wearable sweat analysis comfortably and wirelessly. *ACS Sensors*. 2024;9(10):5414–5424.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.4c01635>
 28. Сидоров Д.С., Баранов А.Н. Интенсификация выщелачивания цветных металлов с применением электрохимической обработки щелочи. В сб.: *Перспективы развития технологии переработки углеводородных минеральных ресурсов*: Материалы X Всерос. науч.-практ. конференции с междунар. участием. Иркутск: ИРНИТУ, 2020. С. 51–53.

Информация об авторах

Анатолий Никитич Баранов – д.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ).

<https://orcid.org/0000-0001-5336-6522>

E-mail: baranov@istu.edu

Виктор Владимирович Ёлшин – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой автоматизации и управления ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-04447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Алексей Александрович Колодин – ст. преподаватель кафедры автоматизации и управления ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0000-0003-4451-4014>

E-mail: kolodin@istu.edu

Елена Владимировна Филиппова – к.т.н., доцент, зам. начальника отдела оценок, лицензирования и инспекций объектов ядерного топливного цикла Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору.

<https://orcid.org/0009-0003-0872-314X>

E-mail: filena78@mail.ru

Information about the authors

Anatoly N. Baranov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (INRTU).

<https://orcid.org/0000-0001-5336-6522>

E-mail: baranov@istu.edu

Viktor V. Elshin – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of automation and control, INRTU.

<https://orcid.org/0000-0002-04447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Alexey A. Kolodin – Senior Lecturer, Department of automation and control, INRTU.

<https://orcid.org/0000-0003-4451-4014>

E-mail: kolodin@istu.edu

Elena V. Filippova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Deputy Head of the Department of assessments, licensing and inspections of nuclear fuel cycle facilities, Federal Service for Environmental, Industrial and Nuclear Supervision.

<https://orcid.org/0009-0003-0872-314X>

E-mail: filena78@mail.ru

Вклад авторов

А.Н. Баранов – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

В.В. Ёлшин – научное руководство, обеспечение ресурсами, корректировка текста статьи, корректировка выводов.

А.А. Колодин – осуществление расчетов, проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Е.В. Филиппова – подготовка экспериментов и их проведение, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

Contribution of the authors

A.N. Baranov – development of the main concept, formulation of the study's goal and objectives, preparation of the manuscript, and formulation of conclusions.

V.V. Elshin – scientific supervision, provision of resources, text revision, and refinement of conclusions.

A.A. Kolodin – calculations, sample testing, and manuscript preparation.

E.V. Filippova – experiment preparation, conducting experiments, manuscript drafting, and conclusion formulation.

Статья поступила в редакцию 20.02.2024, доработана 06.09.2024, подписана в печать 19.09.2024

The article was submitted 20.02.2024, revised 06.09.2024, accepted for publication 19.09.2024