

SORPTION ACTIVITY OF NANODIAMOND COMPOSITES TOWARD GOLD(I) CYANIDE COMPLEXES

Gordeev S.K.,* Ibragimova R.I.⁽¹⁾, Korchagina S.B., Vorobjev-Desjatovsky N.V.⁽¹⁾

FSUE «Central research institute for materials», 8, Paradnaja str., St-Petersburg, 191014, Russia

⁽¹⁾JSC «Polymetall», 2 Narodnogo opolchenija av., St-Petersburg, 198216, Russia

Introduction

In last years hydrometallurgy processes are active used for gold extraction. The technology includes sorption of gold substances by means of organic and inorganic adsorbents. For this purpose active carbons are often used. In the case a sorption of gold are carried out from cyanide solution, i.e. dicyanidaurate complexes ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) are adsorbed. Notwithstanding the fact that active carbons are used in technology a relationship of sorption activity and carbon adsorbent structure is scanty known.

Carbon nanocomposite material produced from nanodiamond (NDC) is appropriate model object for study of different effects on carbon nanomaterials [1]. NDC is a bulk material with a relatively high strength. In NDC the individual nanodiamond particles of sizes 4-5 nm are bonded by pyrocarbon matrix. It should be noted that the pyrocarbon matrix has a graphite-like structure, i.e. the atoms in sp^2 hybridization mostly form it. The pyrocarbon layer thickness is very small (less than 1 nm). Besides, a high open porosity is kept in the material [1].

The NDC is a group of products, which differ by the ratio of diamond and graphite-like phases (table 1). We have given a marking to them, the indexes of which correspond to the mass ratio of graphite-like (sp^2) and diamond (sp^3) phases, expressed in percents. A specific area of NDC is 220 – 350 sq. m/g. Because of that surface states exert a great effect on material properties. Surface modification processing can change the properties.

Experiment

Sorption activity of NDC was assessed by static sorption capacity measured in aqueous solution of gold concentration 40,4 mg/l (concentration of NaCN – 0,5 g/l, pH=10,29). Experiments were carried out at ratio solid:liquid = 1:1000, time – 72 hours.

Results and discussion

Experimental results of sorption activity of different nanocomposites are presented in table 2. One can see that materials without graphite-like matrix are non-active to adsorb gold cyanide complexes. Presence of graphite-like matrix forms activity of NDC. Sorption capacity depends on content of the materials. It tends to diminish in the line from NDC-10 to NDC-40. But the reason of the decrease could be a changing of specific area. Sorption capacities calculated per unit square are almost the same (tabl.2). It should be noted that landing area of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ complex is in our case 550 \AA^2 that is 10 times more than that for theoretical monolayer. The fact suggests a selective type of adsorption process, which take place on specify surface centers.

To study an effect of surface chemical structure on sorption activity modified NDC were used. Surface modifying by oxygen groups (oxidation by HNO_3 , 80°C) leads to total inactivation of O-NDC toward gold complexes adsorption. The reason of the inactivation is a blocking of active surface states by oxygen groups.

The same result was got after surface modifying of chlorine groups (Cl_2 , 350°C). However a replacement of chlorine groups to methyl-groups (CH_4 , 500°C) restores sorption activity in great part (tabl.2).

Conclusion

Presented results allow to suggest that a prerequisite to active adsorption of gold(I) cyanide complexes is a graphite-like structure of adsorbent surface contained hydrogen surface groups.

It should be prevented a presence of oxygen and chlorine surface group to ensure a high adsorption activity of carbon nanomaterials.

* Fax: +7(812)274 4639 E-mail: carbid@pop3.rcom.ru

As a result of the study novel carbon nanocomposites contained gold were prepared. The materials are of interest for investigation of their physical properties, for instant heat and electrical transport. .

References

1. S.K.Gordeev “Nanoporous and nanofragmental carbon composite materials” in G.Benedek et.al. (Eds.) Nanostructured carbon for advance applications, Kluwer Acad. Pub. 2001, p.71-88.

Table.1. Composition of different NDC types

Type of material	NDC-10	NDC-20	NDC-30	NDC-40
Nanodiamond content, vol. %	28	28	28	28
Pyrocarbon matrix content, vol. %.	5	10	15	20
Specific area, sq. m/g	350	280	240	220
Average pyrocarbon layer on surface of nanodiamond, Å	2	4	6	8
Porosity of material, vol. %	67	62	57	52

Table 2 Adsorption capacity of nanocomposites toward gold(I) dicianidaurate complexes (mg Au/g NDC)

Type of material	Material index				
	0	10	20	30	40
NDC ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	0	15 (43)	11 (39)	10 (42)	7 (32)
O-NDC	-	0	0	0	0
Cl-NDC	-	0	0	0	1
CH ₃ -NDC	-	12	7	6	4

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОАЛМАЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦИАНИДНЫМ КОМПЛЕКСАМ ЗОЛОТА (I)

Гордеев С.К.*, Ибрагимова Р.И.⁽¹⁾, Корчагина С.Б., Воробьев-Десятовский Н.В.⁽¹⁾

ФГУП «ЦНИИМатериалов», ул.Парадная 8, Санкт-Петербург, 191014, Россия

⁽¹⁾ОАО МНПО «Полиметалл», пр.Народного ополчения 2, Санкт-Петербург, 198216, Россия

Введение

В технологии добычи золота в последние годы все более активно применяются гидрометаллургические процессы, включающие сорбцию соединений золота на органических и неорганических сорбентах. В качестве последних часто используются активные угли, а сорбцию золота осуществляют из цианидных растворов, т.е. сорбируют дицианоауратные комплексы золота(I) ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$). Несмотря на использование активных углей в таких технологических процессах, в литературе мало отражено влияние структуры углеродных материалов на их активность при адсорбции золота из цианидных растворов.

Углеродные нанокпозиционные материалы на основе наноалмаза (NDC) [1] представляют собой удачный модельный объект для изучения многих явлений в углеродных наноматериалах. NDC представляет собой компактный, прочный материал, из которого могут быть изготовлены изделия различных форм. В NDC частицы наноалмаза с размером 4-5 нм связаны в единый композит углеродной графитоподобной матрицей, толщина слоя которой на поверхности частиц – менее 1 нм. Кроме того, в материале сохраняется большая открытая пористость [1]. NDC представляет собой группу материалов, различающихся по соотношению алмазной и графитоподобной фаз (табл.1). Эта величина отмечена в индексе (коде) материала, который соответствует массовому соотношению графитоподобной и алмазной фаз, выраженному в процентах. NDC имеют удельные поверхности от 220 до 350 м²/г. За счет этого роль состояния поверхности материалов существенно сказывается на их свойствах. Поэтому дальнейшее управление свойствами материалов возможно за счет модифицирования поверхности NDC.

Эксперимент

Сорбционную активность NDC оценивали по статической емкости, которую определяли в растворе с концентрацией золота 40,4 мг/л (концентрация NaCN – 0,5 г/л, pH=10,29). Эксперименты проводили в следующих условиях: т:ж=1:1000, время – 72 часа.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты по сорбционной емкости нанокпозиционных различных типов представлены в табл.2. Как видно из таблицы, наноматериалы, в которых отсутствует графитоподобная матрица (NDC-0), неактивны к адсорбции цианидных комплексов золота. Наличие в материале графитоподобного углерода делает их активными, при этом сорбционная емкость материалов снижается с увеличением содержания графитоподобного углерода (от NDC-10 к NDC-40). Однако наблюдаемое снижение связано, по-видимому, прежде всего с уменьшением удельной поверхности материалов в этом ряду. Сорбционные емкости, рассчитанные на единицу поверхности (мкг/м²), оказываются практически одинаковыми. Заметим, что посадочная площадка комплекса $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ в этом случае составляет 550 Å², что более, чем в 10 раз превышает ее размеры при гипотетическом плотнейшем заполнении поверхности. Это позволяет предположить селективный характер адсорбции комплексов, происходящей на определенных по химическому строению центрах поверхности.

Для изучения влияния химического состава поверхности NDC на сорбционные процессы в работе были использованы модифицированные NDC. Модифицирование поверхности окси-функциональными (окисление HNO_3 , 80°C) приводит к полной дезактивации NDC к адсорбции золота.

* Факс: +7(812)274 4639 E-mail: carbid@pop3.rcom.ru

.Наблюдаемая дезактивация, по-видимому, связана с блокировкой центров адсорбции окси-группами.

К такому же результату приводит и модифицирование поверхности хлор-функциональными группами (Cl₂, 350°C). Однако замещение хлор-групп на метил-функциональные группы (CH₃, 500°C) в значительной степени восстанавливает сорбционную активность материалов.

Выводы

Полученные результаты позволяют считать, что одним из условий активной сорбции золота из его цианидных растворов является графитоподобная структура поверхности, содержащая гидрид-функциональные группы.

Для обеспечения высокой сорбционной активности по золоту следует избегать присутствия на поверхности окси- и хлор-функциональных групп.

Следует заметить, что в результате выполненного исследования синтезированы новые типы наноалмазных композитов, содержащие золото. Эти материалы представляют интерес для исследования их физических свойств, в частности транспорта тепла и электричества.

Литература

1. S.K.Gordeev "Nanoporous and nanofragmental carbon composite materials" in G.Benedek et.al. (eds.) Nanostructured carbon for advance applications, Kluwer Acad. Pub. 2001, p.71-88.

Табл.1. Состав и свойства NDC различных типов.

Тип материала	NDC-10	NDC-20	NDC-30	NDC-40
Содержание наноалмаза, %об.	28	28	28	28
Содержание пироуглеродной матрицы, %об.	5	10	15	20
Удельная поверхность, м ² /г	350	280	240	220
Средняя толщина слоя матрицы на поверхности наноалмаза, Å	2	4	6	8
Пористость материала, %об.	67	62	57	52

Табл. 2 Сорбционная емкость нанокомпозитов по дицианаурату(I) (мг Au/г NDC)

Тип материала	Код материала				
	0	10	20	30	40
NDC (мкг/м ²)	0	15 (43)	11 (39)	10 (42)	7 (32)
O-NDC	-	0	0	0	0
Cl-NDC	-	0	0	0	1
CH ₃ -NDC	-	12	7	6	4