

И. И. Волобаев, З. Р. Ульберг

## Нанобиофлокулянты, используемые для извлечения ультрадисперсного золота

*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. М. Уваровым)*

*Рассмотрена проблема извлечения ультрадисперсного золота при помощи специальных методов обогащения. Исследования проводились на техногенных отложениях, вмещающих в своем составе частицы золота крупностью 80–100 нм, с использованием биофлокулянтов на основе клеток микроводорослей *Chlorella vulgaris* и наночастиц оксидов железа. Определена флотационная активность биокомпозита путем измерения равновесных краевых углов смачивания. Установлено наиболее подходящее для флотации золота содержание железа в биофлокулянте. Методом ИК спектроскопии изучен механизм формирования биоагрегатов. При помощи комбинации гравитационно-флотационного обогащения, а также флотации и магнитной сепарации с применением нанобиофлокулянтов значительно улучшены показатели извлечения золота. Доказано, что при использовании нанобиофлокулянтов в процессе обогащения упорных золотосодержащих руд в лабораторных условиях существенно повысилась эффективность обогащения за счет извлечения в концентрат ультрадисперсных частиц, неизвлекаемых традиционными методами.*

В последние годы появляется все большее количество данных, свидетельствующих о том, что в процессы добычи золота включены россыпные месторождения [1–3]. Например, в России с конца прошлого века соотношение объемов добычи золота из россыпных и рудных месторождений составляет 4 : 1. Средняя крупность золота в россыпях за этот период уменьшилась в 2,5–3 раза, что естественно вызвало увеличение доли высокодисперсного золота до 40%, а в отдельных россыпях до 94% [1]. Разработка россыпных месторождений по запасу металла (100–400 мг/т) и крупности его частиц приравнивается к месторождениям с техногенными образованиями — отходами золотоизвлекательных фабрик. Лишь при наличии современных технологий эти, по сути, новые виды сырья могут комплексно перерабатываться. Ранее [4] в рудах различного минералогического состава были обнаружены частицы золота размером 50–500 нм, для их извлечения в качестве флокулянтов в процессах флотации использовались металлофильные интактные клетки бактерий и микроводорослей. С применением метода биофлокулярной флотации оказалось возможным перевести наноразмерные частицы золота в концентрат [4]. Дальнейшее развитие этой идеи состояло в введении в структуру клетки, или образуемый ими агрегат, наноразмерных частиц железа. При этом предполагалось использовать два обстоятельства: повышенное геохимическое сродство железа к золоту способствует взаимодействию последнего с клеткой и формируемым биокомпозитом, а также извлечение образующихся при этом биокосных агрегатов может быть оптимизировано использованием магнитного поля в процессах флотации и седиментации.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов формирования биофлокулянта с магнитными свойствами на основе клеток микроводорослей, содержащих ультрадисперсные частицы соединений железа, и возможности использования его для извлечения золота.

---

© И. И. Волобаев, З. Р. Ульберг, 2013

**Экспериментальная часть.** Объектами исследования служили приготовленные по принятой методике [5] золи золота размером частиц 40–80 нм. В экспериментах использовали микроводоросли *Chlorella vulgaris* Lag 3, выращенные на среде Тамия [6], из коллекции Института биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины. В качестве золотосодержащего сырья брали отходы после первичного обогащения методом амальгамирования руд месторождения Мара (Танзания). Процесс реализовался путем извлечения золота из исходной руды ртутью. После такой обработки в остаточной минеральной дисперсии с содержанием 1000 мг/т остается высокодисперсное золото (70–100 нм), что составляет 25% всего золота.

Количество аккумулированного клетками железа определяли методом титрования, содержание золота — методом пробирного анализа. В качестве электролита для восстановления в клетках частиц железа использовали раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Величину флотиремости вычисляли путем измерения краевых углов смачивания капли флотационного биокомпозиата на полированной поверхности исследуемых сульфидных минералов. Измерение равновесных краевых углов смачивания проводилось путем фотографирования капель биокомпозиата на поверхности минерала с последующей компьютерной обработкой снимков. В процессе исследования была дана сравнительная оценка смачиваемости минеральной поверхности биокомпозиатами с различным содержанием железа, при этом явлением гистерезиса пренебрегали. Показатель флотиремости ( $F$ ,  $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ), характеризующий изменение поверхностной энергии системы при элементарном акте флотации, отнесенной к площади контакта поверхности твердое тело — газ, определяли по формуле:

$$F = \sigma_{\text{г-ж}}(1 - \cos \theta_{\text{р}}),$$

где  $\sigma_{\text{г-ж}}$  — удельная поверхностная энергия на границе раздела газ — жидкость (для воды 72,8),  $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $\theta_{\text{р}}$  — равновесный краевой угол смачивания, град.

Инфракрасные спектры продуктов взаимодействия клеток микроводорослей *Chlorella vulg.* с частицами железа, восстанавливаемыми в их внутренних структурах, получали с помощью однолучевого сканирующего ИК спектрометра с преобразованием Фурье “Spectrum В FT-IR” фирмы “Perkin Elmer”.

**Результаты и их обсуждение.** Биокомпозиаты, содержащие клетки микроводорослей и ультрадисперсные частицы железа различных концентраций, формировали методом восстановительной сорбции с использованием диффузионных и сорбционных свойств клеточной стенки, а также восстановительных свойств органических соединений — аминокислот, белков, ферментов для выделения дисперсной фазы [7]. Было показано, что в процессе сорбции имеет место восстановление металла с накоплением ультрадисперсных частиц внутри клетки и на ее поверхности [3, 8]. При этом отмечалась достаточно высокая адсорбционная активность клеток исследуемых микроводорослей в отношении ионов Fe. Так, величина сорбции достигала 107 мг/г сухой биомассы, эту величину можно увеличить до 163,3 мг/г при наложении слабого электрического поля 5 В/см в течение 30 мин контакта.

Для выяснения механизма связывания и последующего восстановления ионов Fe с формированием коллоидных частиц клетками микроводорослей были проведены спектроскопические исследования (рис. 1). В ИК-спектрах выделены полосы валентных колебаний, характеризующие исключительно исходные клетки, среди них: полосы СН в области частот 2800–3000  $\text{см}^{-1}$ ; колебания пептидной группы Амид А (около 3300  $\text{см}^{-1}$ ); ОН-групп углеводов и NH-групп аминокислот. Пептидные группы в белках характеризуются полосами Амид I (1670  $\text{см}^{-1}$ ), Амид II (1540  $\text{см}^{-1}$ ) и Амид III (1240  $\text{см}^{-1}$ ) [9]. Высокое содержание

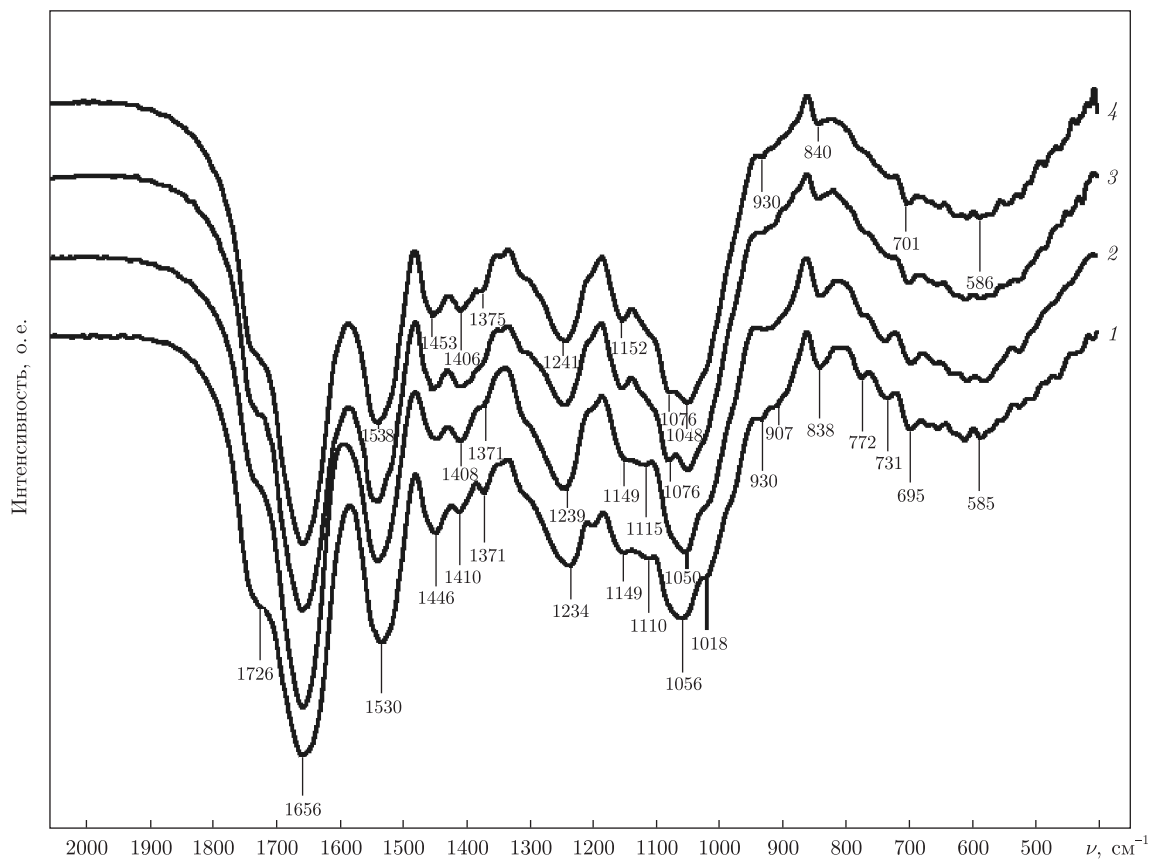


Рис. 1. ИК-спектры клеток *Chlorella Vulgaris* с различной концентрацией железа, %: 1 — 0,75; 2 — 0,47; 3 — 0,21; 4 — 0,0051

аминокислотных остатков в наружных белковых оболочках *Chlorella vulg.* дает основание предполагать наличие в этих структурах водородных связей нескольких типов в основном O...NHR и OH...NR. Широкая полоса в области  $1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$  характерна для нуклеиновых кислот и углеводов (колебания P—P—C, C—C, C—OH).

В процессе сорбции клеткой ионов Fe происходит сдвиг полосы  $3300\text{ см}^{-1}$  в область  $3374\text{ см}^{-1}$ , при этом ее интенсивность снижается с повышением содержания в клетках металла. Такое изменение может быть обусловлено перераспределением типов водородных связей, вызванным взаимодействием катионов Fe с аминокислотными остатками. В области  $2900\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  лежат поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{C—H})$  ароматических и сопряженных систем. Положение этих полос в образцах 1–4 несколько изменяется, в частности наблюдается сдвиг полосы  $2925\text{ см}^{-1}$  в область  $2920\text{ см}^{-1}$  для образца с максимальным содержанием железа 0,75%. Более четко выраженным для этого образца становится плечо полосы  $1726\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса соответствует валентным колебаниям  $\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=N})$ . Интенсивная полоса  $1670\text{ см}^{-1}$  характерна для колебаний ионизированных карбоксильных групп ( $\text{COO}^-$ ) и карбонильных групп ( $\text{—CO—NH}$ ). Ее интенсивность снижается в ряду исследуемых образцов по мере повышения в них содержания металла.

Как было показано нами ранее, взаимодействие ионов Fe с карбоксильными группами есть основной процесс связывания металла клеткой, который сопровождается восстановлением последнего с формированием ультрадисперсных частиц на поверхности клетки и

в отдельных ее компартаментах [10]. Это положение подтверждают обнаруженные изменения полосы валентных колебаний  $1540 \text{ см}^{-1}$ . При введении в клетки частиц железа имеет место ее сдвиг в низкочастотную область  $1530 \text{ см}^{-1}$ . Дополнительно полоса  $1453 \text{ см}^{-1}$  смещается в область  $1446 \text{ см}^{-1}$ , полоса  $1375 \text{ см}^{-1}$  — в область  $1370 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно в области поглощают колебания: деформационные (C–H) и валентные  $\nu(\text{O–NO})$ . Полоса при  $1241 \text{ см}^{-1}$  в спектре исходного образца сдвигается при взаимодействии с частицами железа в область  $1239 \text{ см}^{-1}$  при содержании железа  $0,47\%$  и в область  $1234 \text{ см}^{-1}$  при его содержании  $0,75\%$  соответственно. Эта область соответствует поглощению валентных колебаний одинарных связей  $\nu(\text{C–O})$ ,  $\nu(\text{S–O})$ ,  $\nu(\text{C–N})$ . Полоса при  $1150 \text{ см}^{-1}$  уширяется и смещает свой максимум в низкочастотную область за счет появления новой полосы при  $1115 \text{ см}^{-1}$  в образце с содержанием металла  $0,47\%$  или же в области  $1110 \text{ см}^{-1}$  для образца с содержанием железа  $0,76\%$ . Область  $1150\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  характерна для нуклеиновых кислот и углеводов (колебания P–O–C, C–OH). И, наконец, полоса при  $1076 \text{ см}^{-1}$ , присутствующая в образцах с содержанием металла  $0,005$  и  $0,21\%$ , исчезает при переходе к образцам, включающих  $0,47$  и  $0,75\%$  металла. Это происходит за счет ее уширения и перекрывания с соседней полосой при  $1048 \text{ см}^{-1}$ , для которой, в свою очередь, наблюдается значительный высокочастотный сдвиг с увеличением содержания железа в клетке. Данное поглощение характерно для валентных колебаний  $\nu(\text{P=O})$ , в тех случаях, когда фосфорильная группа участвует в водородных связях или координирована к катиону *Me*. С увеличением содержания металла в области ниже  $800 \text{ см}^{-1}$  появляются полосы поглощения  $838$ ,  $695$  и  $585 \text{ см}^{-1}$ , при этом проявляются колебания связей *Me–O*, *Me–N*, *Me–C* и *Me–S*. Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что сорбция ионов *Me* и его восстановление внутри и на поверхности клетки имеет своим последствием взаимодействие ионов Fe с функциональными группами аминокислотных остатков наружных белковых оболочек, а также с находящимися в биологической среде анионными группами — карбоксильными, амидными, фосфатными, сульфгидрильными с образованием связей *Me–OOC*, *Me–N*, *Me–C*, *Me–S*. Это хорошо коррелирует с ранее полученными данными для серебра, ванадия, золота, восстанавливаемого клетками бактерий и микроводорослей из соответствующих растворов [10], согласно Н. Фридману (1957).

Возможность и эффективность использования полученных биокомпозитов на основе клеток *Chlorella vulg.* и ультрадисперсных частиц железа в процессах флотации золота определяются, главным образом, величиной  $\zeta$ -потенциала и гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности. Ранее было показано, что минимальные значения  $\zeta$ -потенциала ( $-37 \text{ мВ}$ ) получены для образцов с содержанием железа  $0,47\%$  [7]. Гидрофильно-гидрофобные свойства исследуемых минералов по отношению к биокомпозитам с различным содержанием частиц железа нами характеризовались как величины краевых углов смачивания. На их основе рассчитаны показатели флотиремости *F*. В табл. 1 представлены эти данные, согласно которым следует, что максимальному значению показателя флотиремости

Таблица 1

Содержание Fe в клетках, %	$\zeta$ -потенциал, мВ	$\cos \theta_p$	<i>F</i> , мН · м <sup>-1</sup>
0,0051	40	0,77	17,09
0,21	55	0,93	4,73
0,47	35	0,74	18,80
0,75	40	0,75	18,14

Таблица 2

Стадия	Показатель извлечения золота, %	Реагент	Расход реагента, г/м
Гравитационное обогащение	55,3	—	—
Флотационное обогащение	73,7	Ксантогенат Т-66	200
Биофлокулярная флотация	79,2	Биокомпозит	75
Биомагнитная сепарация	84,6		150

соответствуют минимальные значения электрокинетического потенциала частиц биофлокулянта на основе клеток микроводоросли *Chlorella vulg.* и строго определенной концентрации железа в его составе (0,47%), а также минимальные значения краевого угла смачивания.

Формирование биофлокулянта, соответствующего сочетанию указанных оптимальных параметров, позволило получить достаточно высокие показатели процесса обогащения выбранной нами в качестве примера золотосодержащей руды. Эти данные с указанием реагентов и их используемых концентраций демонстрирует табл. 2.

Многостадийный процесс исследования включал: на первом этапе — гравитационное выделение крупного золота: после отделения концентрата руда подвергалась флотации с использованием промышленного флотореагента бутилового ксантогената калия, при этом степень извлечения суммарно составила 73,7%; оставшуюся после очередного удаления концентрата руду подвергали биофлокулярной флотации, что позволило увеличить степень экстракции металла до 79,2%; применение в магнитной сепарации биоконъюгата, содержащего частицы железа и адгезированные частицы золота, из руды (после двух процессов основной и контрольной флотации) позволило довести процесс обогащения до 84,6%.

Таким образом, применение комплекса “биофлокулярная флотация–магнитная сепарация”, реализуемого в результате использования в качестве флотореагента биоконъюгата на основе клеток микроводоросли *Chlorella vulg.* и наночастиц соединений железа, позволило повысить извлечение высокодисперсного металла из труднообогатимой руды с содержанием высокодисперсного золота 1 г/т, представляющей собой отходы после предварительной экстракции основной массы золота амальгамированием, на 10,9%. Такой показатель свидетельствует о высокой перспективности разрабатываемых процессов.

1. Кармазин В. В. Повышение извлечения мелкого и тонкого золота – основа золотодобычи в России в ближайшем будущем // Золотодобывающая пром-сть. – 2009. – № 6(36). – С. 29–33.
2. Пискунова Н., Камашев Д. Познание глуби минерального наномира // Весн. Ин-та геологии Коми ДВО РАН. – 2009. – № 6. – С. 1–6.
3. Овчаренко Ф. Д., Ульберг З. Р., Перцов Н. В. и др. Механизмы биогенного концентрирования металлов в шельфовых зонах дефицита насосов // Докл. АН УССР. Сер. геол., хим., биол. науки. – 1989. – № 1. – С. 19–22.
4. Ващенко А. А., Марочко Л. Г., Ульберг З. Р. Извлечение тонкодисперсного золота из руд методом биофлокулярной флотации // Коллоид. журн. – 2006. – № 4. – С. 455–452.
5. Лавров И. С. Практикум по коллоидной химии. – Москва: Высш. шк. – 1983. – 315 с.
6. Гузев В. С., Жарлекова Г. Г., Звягинев Д. Г. Изучение поверхности микробных клеток методом микроэлектрофореза // Микробиология. – 1972. – 41, № 4. – С. 723–728.
7. Волобаев И. И., Марочко Л. Г., Ульберг З. Р. Высокоселективные флокулянты для извлечения ультрадисперсных частиц золота // Коллоид. журн. – 2012. – 74. – С. 454–459.
8. Овчаренко Ф. Д., Ульберг З. Р., Перцов Н. В. и др. Избирательная металлофильность микроорганизмов // Докл. АН СССР. – 1987. – 292, № 1. – С. 199–203.
9. Чиргадзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полимеров и белков. – Москва: Наука, 1965. – 135 с.

10. Ульберг З. Р. Марочко Л. Г. Полищук Т. А. и др. Коллоиднохимический механизм связывания металлов миктоорганизмами // Коллоид. журн. – 1994. – 56, № 4. – С. 583–587.

Институт биологической химии  
им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 14.08.2012

**І. І. Волобаєв, З. Р. Ульберг**

### **Нанобіофлокулянти, використовувані для вилучення ультрадисперсного золота**

*Розглянуто проблему вилучення ультрадисперсного золота за допомогою спеціальних методів збагачення. Дослідження проводилися на техногенних покладах, які містили в своєму складі частинки золота крупністю 80–100 нм, з використанням біофлокулянтів на основі клітин мікроводоростей *Chlorella Vulgaris* та наночастинок оксидів заліза. Визначено флотаційну активність біокомпозита шляхом вимірювання рівноважних крайових кутів змочування. Встановлено найбільш оптимальний для флотації золота вміст заліза в біофлокулянті. Методом ІЧ спектроскопії вивчено механізм формування біоагрегатів. За допомогою комбінації гравітаційно-флотаційного збагачення, а також флотації та магнітної сепарації з використанням нанобіофлокулянтів значно покращено показники вилучення золота. Доведено, що при використанні нанобіофлокулянтів у процесі збагачення упорних золотовмісних руд у лабораторних умовах істотно підвищена ефективність збагачення за рахунок вилучення в концентрат ультрадисперсних частинок, які традиційними методами добути неможливо.*

**I. I. Volobaiev, Z. R. Ulberg**

### **Nanobiofloculants used for the extraction of ultradispersed gold**

*The paper considers the problem of extraction of ultradispered gold without special methods of enrichment. Studies were carried out on technogenic deposits, which had gold particles 80–100 nm in size in its composition, with the use of cell-based flocculants such as algae *Chlorella vulgaris* and iron oxide nanoparticles. The flotation biocomposite activity was determined by measuring the equilibrium wetting angles. The iron content in biocomposite that is the most suitable for the flotation of gold is found. By IR spectrometry, the mechanism of formation of bioaggregates is studied. Using a combination of gravity-flotation, as well as flotation and magnetic separation with the use of nanobiofloculants, could significantly improve the performance of the gold extraction. As a result, the studies have shown that the use of nanobiofloculants in the enrichment of refractory gold ores can significantly improve the effectiveness of enrichment, by extracting ultrafine particles into the concentrate that is not attained by conventional methods.*