

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.-k, 82.45.Tv, 82.70.Dd, 83.80.Hj, 87.80.Rb, 87.83.+a

## **Биоколлоидная химия, биофлотационное извлечение нано- и коллоидного золота из растворов и минеральных дисперсий**

З. Р. Ульберг, А. А. Ващенко

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 42,  
03142 Киев, Украина*

Показана возможность селективной гетерокоагуляции клеток *Bacillus cereus* и наночастиц золота в присутствии других минералов. Установлено, что клетка является базовым элементом, определяющим заряд образующихся биоминеральных флокул и состав связанных с ней минеральных компонентов. Показана высокая эффективность использования биофлокулярной флотации в процессах извлечения золота из разбавленных суспензий и золотосодержащих руд.

Показано можливість селективної гетерокоагуляції клітин *Bacillus cereus* та наночастинок золота в присутності інших мінералів. Встановлено, що клітина являє собою базовий елемент, який визначає заряд біомінеральних флюкуль та склад пов'язаних з нею мінеральних компонентів. Показано високу ефективність використання біофлюкулярної флюотації в процесах вилучення золота з розведених суспензій та золотовмісних руд.

The possibility of selective heterocoagulation of *Bacillus cereus* cells and nanosize gold particles in the presence of other minerals is shown. As revealed, the cell is the base element determining the charge of forming biomineral floccule and the composition of relevant mineral components. High efficiency of bioflotation in the processes of gold extraction from the dilute suspensions of gold-containing ores is shown.

**Ключевые слова:** ультрадисперсное золото, биофлотация, золотосодержащие руды.

*(Получено 8 декабря 2006 г.)*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

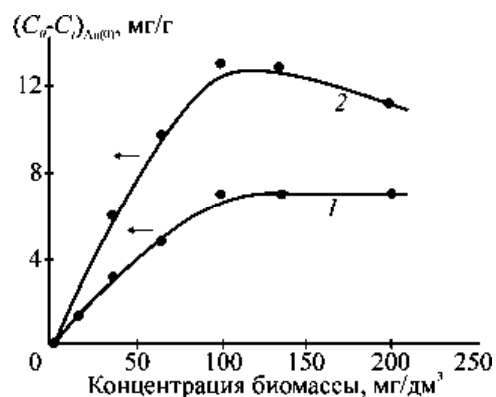
Извлечение ультрадисперсного (наноразмерного) золота из раство-

ров и минеральных суспензий, концентрирование и стабилизация его дисперсий проблема большой важности, которая помимо прямой утилитарной задачи получения этого металла из руд, имеет уникальное значение и все более широкое применение при получении лекарственных препаратов, косметических средств, медицинского оборудования, а также используется в оптической и электронной технике. Обогащение золотосодержащих руд, имеющих в своем составе тонкодисперсное золото, остается задачей, не решенной до настоящего времени и острота её состоит в том, при использовании классических схем обогащения этого металла, в частности флотации и гравитации, существует определенный предел размерности, например, золото с размером частиц  $< 70$  мкм, которые теряются в процессе переработки. Что же касается возможного использования для этих целей процесса цианирования руды или даже ее части в виде концентрата после флотации, то этот вопрос становится все менее реализуемым, так как известные месторождения золота находятся в регионах урбанизированных территорий или в рекреационных зонах, что, кстати, в полной мере имеет место на Украине [1]. Так, по данным [2] процентное содержание золота от 70 мкм до 10 нм может колебаться от следовых до 80% запасов. Золоторудные объекты, в которых металл сосредоточен в тонкодисперсной фазе, известны давно. В некоторых промышленных объектах США до 85% запасов представлено частицами 0,2–0,0005 мкм. К труднообогатимым рудам тонкодисперсного золота относится месторождение Берегово. (Украина, Закарпатье). Эта же проблема становится критической при переработке пирит-арсенопиритных руд золота, часть месторождений которых находится на консервации (Россия, ЮАР, Украина) из-за отсутствия рентабельных технологий, Основными параметрами таких технологий являются: высокая селективность, экологическая чистота и малые энергетические затраты.

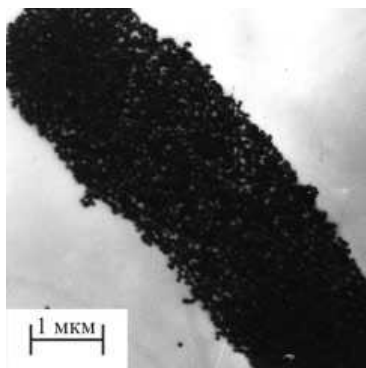
Одной из возможностей реализации процесса с такими параметрами является использование биотехнологий и, в частности, биофлотации, где основными элементами, селективно аккумулирующими ультрадисперсные частицы золота и содержащими его соединения, являются клетки специальных штаммов металлофильных микроорганизмов [3]. При этом нижнего предельного размера золотых частиц по дисперсности практически не существует. Процессы биосорбции и биоадгезии на клетках позволяют аккумулировать на их поверхности металлы в пределах от ионного и ультрадисперсного состояния до десятков микрометров. Научные основы этой технологии базируются на обнаруженном ранее явлении избирательной гетерокоагуляции коллоидных металлов (в частности, золота) с микроорганизмами, которое было зарегистрировано в виде открытия [4]. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали, что избирательная металлофильность микроорганизмов проявляется в ряде

специфических механизмов, которые, как правило, присущи им в комплексе и проявляются только как результат их жизнедеятельности. Их выражением являются следующие процессы.

**Способность клеток аккумулировать частицы металлов, в частности золота,** и осуществлять этот процесс достаточно селективно из водных растворов и смесей с другими металлами и минералами. На рисунке 1 представлена зависимость количества коллоидного золота с размером частиц 10–40 нм, извлекаемого из золя золота, на поверхности клеток *Bacillus cereus* в зависимости от концентрации клеток в этой дисперсии. Здесь же на рис. 2 показана клетка после взаимодействия с частицами золота, на снимке видно, что вся ее поверхность равномерно покрыта частицами металла.



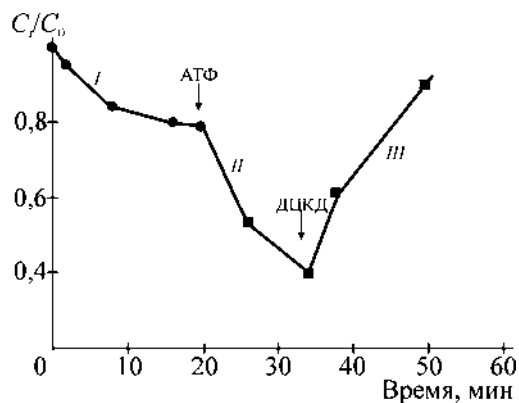
**Рис. 1.** Агрегирование частиц золя золота клетками *Bacillus cereus*.  $C_0$  — исходная концентрация частиц золя золота;  $C_t$  — концентрация частиц золя золота в момент времени  $t$ : 1 — при низкой концентрации золота; 2 — при высокой концентрации золота.



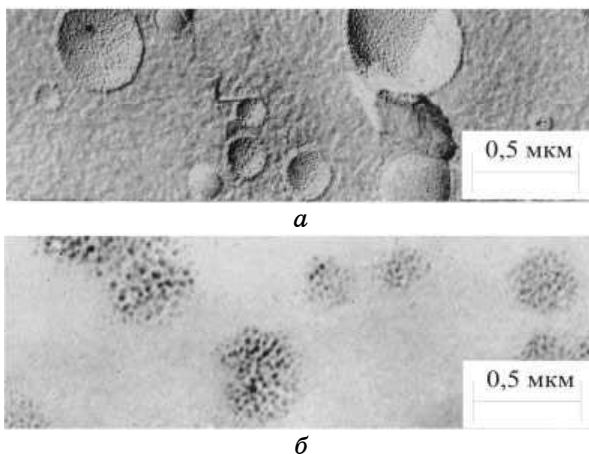
**Рис. 2.** Электронно-микроскопический снимок клетки *Bacillus cereus* после взаимодействия с частицами золя золота (Ч10000).

В ряду механизмов, определяющих эффективность накопления золота на поверхности клеток, в качестве основных, по нашим данным, можно выделить функциональный и структурный [5, 6].

Так, взаимодействие частицы металла с клеткой определяется функционированием ферментов, связанных с клеточной мембраной, и в случае золота, главным образом, с активностью АТФазы. В связи с этим, процесс адгезии частиц на поверхности клетки или обратной их пептизации в раствор может соответственно регулироваться путем введения в раствор аденозинтрифосфата (АТФ) или ингибиторов этого фермента, например, дициклогексилкарбодимида.



**Рис. 3.** Агрегирование везикул плазматических мембран с частицами коллоидного золота.  $C_0$  — исходная концентрация частиц золя золота;  $C_t$  — концентрация частиц золя золота не связанных клетками в момент времени  $t$ .



**Рис. 4.** Везикулы плазматических мембран (а) и с наночастицами золота (б) под электронным микроскопом.

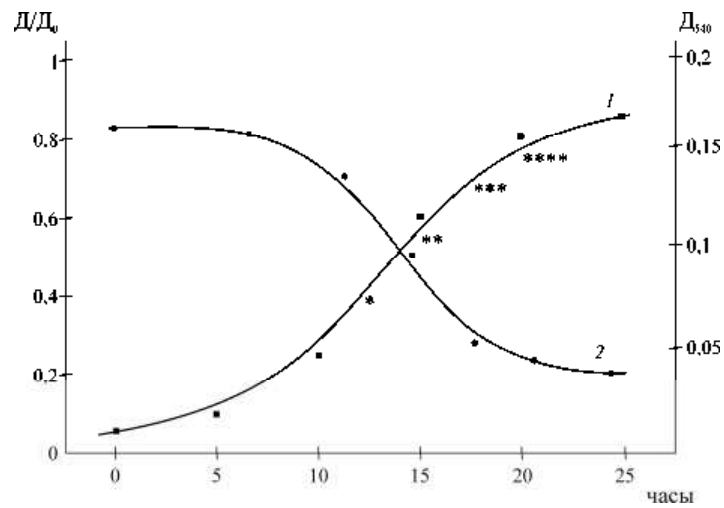
На рисунке 3 показан процесс гетерокоагуляции частиц золота с клетками *Bacillus cereus*, который реализуется на участке кривой (I), затем он ускоряется при добавлении АТФ на участке (II) и, наконец, становится обратным с переходом частиц золота в раствор на стадии (III). Функционирование мембранных ферментов определяет функциональную гетерогенность и локальное изменение физических свойств (в частности, временное перераспределение заряда) клеточной поверхности и прилегающей среды. Проведенные теоретические расчеты показывают возможность не только гетерокоагуляции, но и избирательности такого процесса на клеточной поверхности с мозаичным распределением заряда [7]. Одной из причин такой мозаичности является энергетический метаболизм клетки.

С другой стороны, специфичность такого взаимодействия обусловлена химической структурой клеточной поверхности и особенностями метаболизма микроорганизмов. В мембране клеток, способных аккумулировать частицы золота, обнаружен водорастворимый фактор, также связывающий последние и являющийся по своей природе гликопротеидом. Его молекулярная масса 50 кДа [8]. На рисунке 4 приведены электронно-микроскопические снимки, характеризующие процесс гетерокоагуляции везикул, сформированных из мембран клеток, сорбирующих золото, и его наноразмерные частицы.

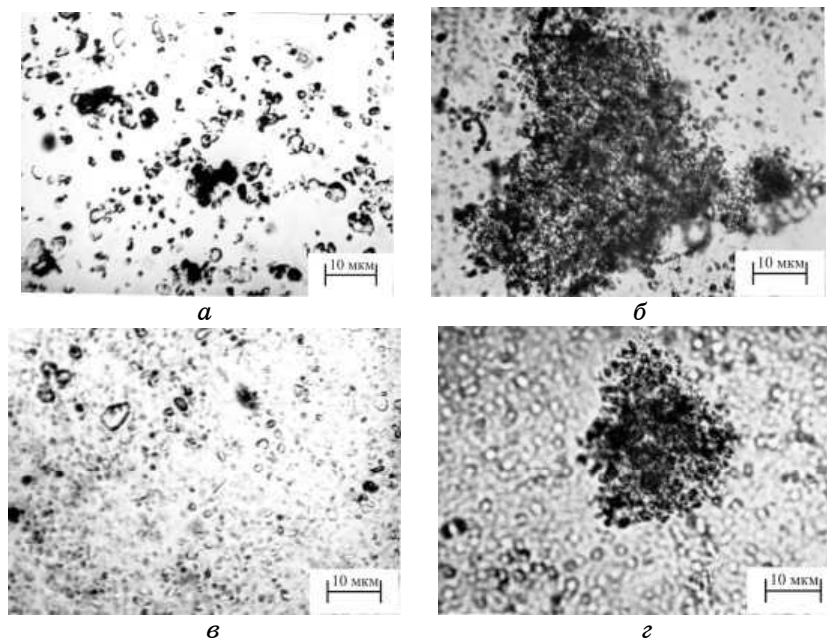
Как видно из этих рисунков, процесс взаимодействия в системе протекает достаточно активно, поверхность сферических везикул покрыта частицами золота. Обнаружена прямая зависимость между наличием гликопротеида в клеточной мембране и способностью аккумулировать частицы золота клетками бактерий [9]. Полученные данные суммированы на рис. 5, из которого следует, что аккумулирующие свойства культуры *Bacillus cereus* максимально выражены при использовании клеток, культивируемых не менее 15 часов, то есть тогда, когда культура находилась в фазе роста, близкой к стационарной и когда наблюдалось появление в мембране гликопротеинового комплекса.

Обнаружение и исследование природы такого фактора сыграло свою роль не только в плане выяснения механизмов взаимодействия микробных клеток с наноразмерными частицами золота, но и решении прикладной задачи получения новых высокоселективных биофлокулянтов для минеральных дисперсий.

**Флокуляция микроорганизмов и ультрадисперсных частиц золота в минеральных дисперсиях.** Специфическая флокуляция частиц металлов и минералов клетками микроорганизмов является одной из основных стадий технологии биофлокулярной флотации. Установлено, что при взаимодействии с частицами золота бактериальные клетки образуют крупные флокулы-биоагрегаты, которые затем подвергаются флотационному переносу в концентрат.



**Рис. 5.** Аккумуляция коллоидного золота клетками *Bacillus cereus* (1): (\*) — начальный и (\*\*\*\*) — наиболее интенсивный процесс аккумуляции; (2) — корреляция с появлением гликопротеинового комплекса.



**Рис. 6.** Фотографии, характеризующие образование биоагрегатов в присутствии клеток *Bacillus cereus*: а — дисперсия руды месторождения Берегово (Украина); б — то же в присутствии биомассы; в — дисперсия руды Тасеевского месторождения (Россия); г — то же в присутствии биомассы [9].

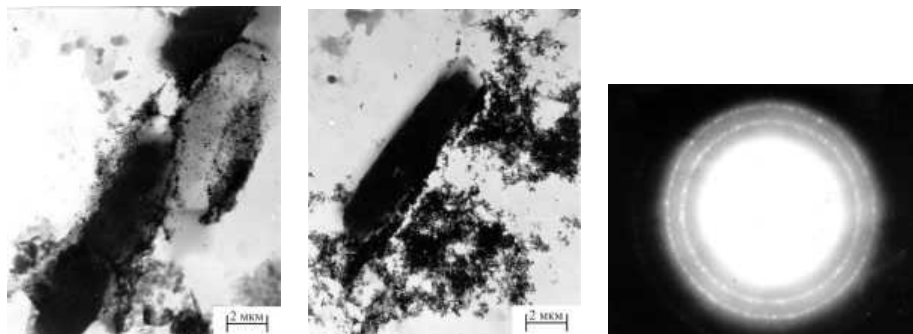
Этот феномен позволил значительно расширить диапазон частиц золота до наноразмерных коллоидов.

Размеры образующихся агрегатов достигали 60–70 мкм, что обеспечивало их практически полную экстракцию из минеральной среды. На рисунке 6 представлены электронно-микроскопические фотографии, характеризующие образование агрегатов, состоящих из клеток *Bacillus Sacred Spirit cereus* и частиц золота в золотосодержащих рудах. На рисунке 6, а представлены частицы золотосодержащей породы месторождения Берегово, а на рис. 6, б те же частицы в присутствии биомассы. Аналогичные данные представлены на рис. 6, в, г для тонкодисперсной (иловой) фракции руды Тасеевского месторождения (Россия, Сибирь). Отчетливо на обоих снимках можно проследить формирование биокосных агрегатов различного состава. По данным рентгеновского дифракционного анализатора биофлокулы, полученные в результате контакта микроорганизмов с частицами золотосодержащей руды, как правило, на 2 порядка обогащены золотом по сравнению с исходным содержанием его в руде. Важно отметить, что подобные биоагрегаты образовывались, как в минеральных золотосодержащих дисперсиях, содержащих высокие концентрации металла 5–18 г/т (Берегово), так и достаточно низкие 1,5–2 г/т (Тасеевское). Это значительно расширяет возможность использования биофлотационного обогащения.

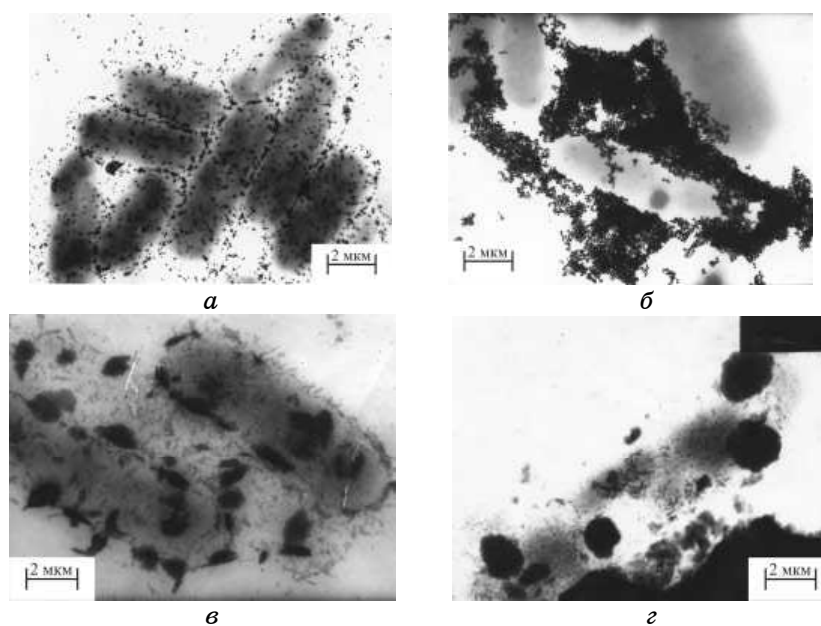
Важным преимуществом биофлотационного обогащения золота из руд различного минералогического состава является возможность переводить во флотоконцентрат очень тонкое золото, которое может быть экстрагированным только растворами цианистого калия и натрия. Как показали наши исследования, их размеры 40–50 нм. На рисунке 7 представлены выделенные впервые из руд с помощью биофлотации фракции золота с такими размерами (рис. 7, а, б), на них представлены клетки, на поверхности которых находятся частицы золота. На рисунке 7, в приведена рентгенограмма, удостоверяющая наличие в них золота в металлической форме.

***Перекристаллизация коллоидного золота на поверхности живой клетки с укрупнением их первоначального размера.*** Окислительно-восстановительные процессы, осуществляемые клетками при взаимодействии последних с золотом, обуславливают их способность переводить его ионные формы в коллоидные и наоборот. Последовательность стадий такого сложного процесса показана на электронно-микроскопических снимках, приведенных на рис. 8. При смешивании суспензии живых клеток с суспензией частиц золота (размер 20–50 нм) поверхность отдельных клеток покрывалась слоем частиц металла (рис. 8, а). Усиленная адгезия их наблюдалась в местах соприкосновения бактериальных клеток. С течением времени поверхность клеток освобождалась от дисперсных частиц, при этом в ассоциатах клеток происходило дополнительное стяги-

вание частиц в местах контакта между ними, сопровождающееся последующим укрупнением (рис. 8, б).



**Рис. 7.** Электронно-микроскопические снимки, характеризующие извлеченные тонкодисперсного золота клетками микроорганизмов; а, б — клетки *Bacillus cereus*, выделенные из биоагрегата с частицами золота (Ч20000); в — электронограмма, снятая с частиц этого золота [9].

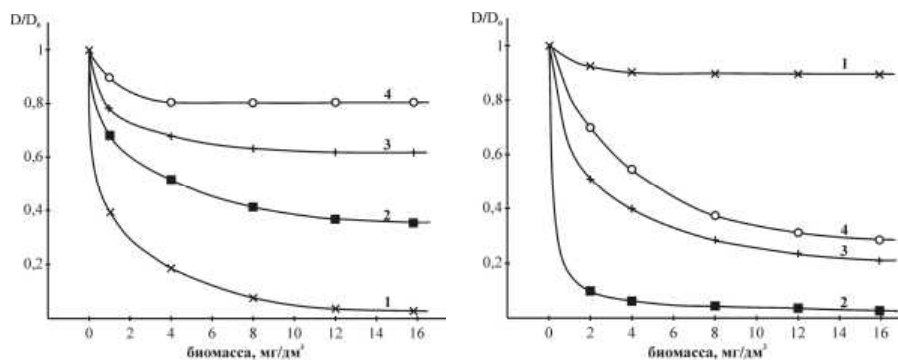


**Рис. 8.** Электронно-микроскопические снимки, характеризующие взаимодействие клеток *Bacillus cereus*: а — клетки в первые минуты контакта (Ч18000); б — укрупнение и отторжение агрегатов золота через 4 суток контакта (Ч18000); в, з — изменение золя золота на поверхности клеток через 1,5 месяца контакта (Ч20000) [9].



В течение 5 суток контакта с живыми микроорганизмами происходило увеличение размеров частиц от 30–40 нм в исходном золе до 300–400 мкм, то есть масса частиц увеличивалась на три порядка величины. Образующиеся при стяжении крупные агрегаты частиц или отдельные укрупнившиеся частицы могли отторгаться от поверхности клетки и переходить в раствор. Наблюдаемая перекристаллизация частиц (рис. 8, в, г) связана с воздействием на них продуктов метаболизма клеток, приводящих к растворению золота аминокислотами и белками, содержащимися в этих продуктах [10]. Последующее восстановление частиц на второй стадии, выделение их в коллоидном состоянии, укрупнение и кристаллизация осуществляются, согласно проведенным нами исследованиям, в условиях подкисления или защелачивания среды в диффузионном слое клетки также компонентами продуктов метаболизма — полисахаридами, альдегидами, спиртами. Процесс укрупнения ультрадисперсных частиц, осуществляемый в результате перекристаллизации, происходит за счет разности химических потенциалов малых и больших частиц. Он возможен только при наличии достаточно интенсивного потока ионов, что в свою очередь, обусловлено растворением золота. Наши данные показали, что оба эти процесса реализуются в пределах одной клетки. Для использованных в наших экспериментах клеток *Bacillus cereus*, ответственными за растворение клеток (то есть окисление) являются группы  $\text{NH}^{3+}$ . Последующее восстановление из образующейся на первой стадии растворенной формы осуществляется при участии анионных групп, карбоксилатных и фосфор-ангидрильных.

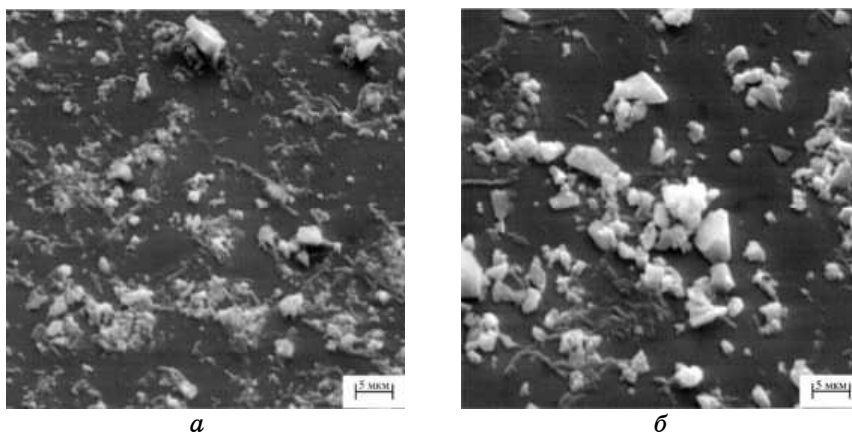
**Коллоидно-химические свойства клеток и минеральных частиц во многом определяют селективный процесс формирования биоминерального агрегата и биофлокулярной флотации на следующей стадии.** Результаты проведенного исследования показали, что клетки способны селективно взаимодействовать с частицами определенного металла или содержащего его минерала, модифицировать их поверхность, обуславливая при этом последующую флотацию ценного компонента или подавляя её. По своей способности агрегировать с клетками культуры *Bacillus cereus* изученные минералы располагаются в ряд: золото > пирит > галенит > арсенопирит > > сфалерит (рис. 9, а). При этом взаимодействие с последним минералом практически отсутствует. В случае клеток *Thiobacillus ferrooxidans* имеем другой ряд: пирит > галенит > арсенопирит > золото (рис. 9, б). Важно отметить два момента. Во-первых, наблюдаемые закономерности имеют место только при использовании интактных клеток, причем эффективность агрегации существенно зависит от физиологической активности клеток. Во-вторых, агрегирование частиц дисперсной фазы происходит при невысоких концентрациях обоих компонентов (рис. 9, а, б), в частности, при кон-



**Рис. 9.** Зависимость относительной остаточной оптической плотности ( $D/D_0$ ) клеточной суспензии *Bacillus cereus* (а) и *Thiobacillus ferrooxidans* (б) после взаимодействия с частицами: 1 — золя золота; 2 — пирита; 3 — галенита; 4 — арсенопирита. Содержание частиц твердой фазы  $3,5 \text{ мг/дм}^3$ .

центрации биомассы  $2\text{--}8 \text{ мг/дм}^3$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что клетки *Bacillus cereus* вступают в активное взаимодействие с частицами золота и содержащих его минералов, а клетки *Thiobacillus ferrooxidans* — с частицами сульфидных минералов. Взаимодействие клеток *Thiobacillus ferrooxidans* с сульфидными минералами сопровождается выщелачиванием металлов и протеканием окислительно-восстановительных реакций с выделением элементарной серы и окислением её до сульфата под действием клеточных метаболитов [11, 12]. Изменение поверхностного заряда связывают также с адсорбцией выделяемых клеткой полисахаридов.



**Рис. 10.** Электронно-микроскопические снимки, включающие клетки *Bacillus cereus* и частицы галенита (а) и кварца (б).

Предпочтительное связывание клетками *Bacillus cereus* частиц золота, по сравнению с частицами других исследованных минералов, как показано выше, обеспечивается белково-углеводным комплексом с молекулярной массой 50 кДа, присутствующим в клеточной мембране [13]. Приведенные на рис. 10 данные сканирующей электронной микроскопии демонстрируют существование биоминеральных агрегатов в смеси золотосодержащего галенита и клеток *Bacillus cereus* (поле фотографии на рис. 10, а покрыто частицами галенита, которые окружены плотным слоем клеток). В случае кварца (рис. 10, б) частицы минерала, не связаны с клетками.

Электроповерхностные характеристики образующихся биоминеральных агрегатов и их гидрофильность в значительной степени зависят от заряда клетки и соотношения концентраций биологических и минеральных частиц. На рисунке 11 представлены значения электрокинетического потенциала двух видов исследуемых клеток в зависимости от pH среды. Видно, что значения  $\xi$ -потенциала клеток *Bacillus cereus* достигают максимума 40–45 мВ при pH 5–7, а затем в кислой области уменьшается по мере приближения к изоэлектрической точке (pH 2–2,5). Максимальное значение  $\xi$ -потенциала клеток *Thiobacillus ferrooxidans* (25 мВ) наблюдается при pH 3,75, небольшие отклонения pH среды от этого значения вызывают сильные изменения  $\xi$ -потенциала клеток (рис. 11).

Отрицательный заряд клеток обусловлен, главным образом, диссоциацией на поверхности ее мембраны карбоксилатных групп, а

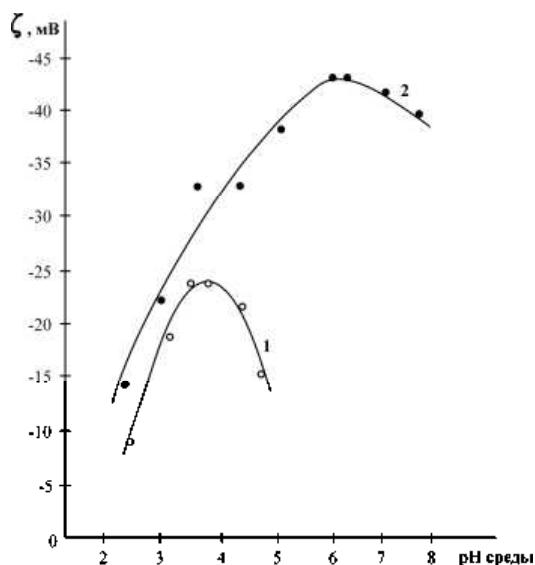


Рис. 11. Зависимость  $\xi$ -потенциала клеток *Thiobacillus ferrooxidans* (1) и *Bacillus cereus* (2) от pH среды.

отрицательный заряд минералов, в частности галенита, — диссоциацией гидроксидов. Введение частиц золя золота в дисперсию клеток *Bacillus cereus* приводит к повышению отрицательных значений электрокинетического потенциала во всей исследованной области рН (рис. 12).

Этот факт свидетельствует о том, что гетерокоагуляция имеет место практически при любых значениях рН. Введение в дисперсию клеток галенита, также содержащего золото, приводит к понижению величины  $\xi$ -потенциала клеток. И, наконец, промежуточное положение занимает система, в которой клетки смешаны с частицами золя золота и галенита. Таким образом, клетка является базовым элементом, определяющим заряд образующегося биомине-

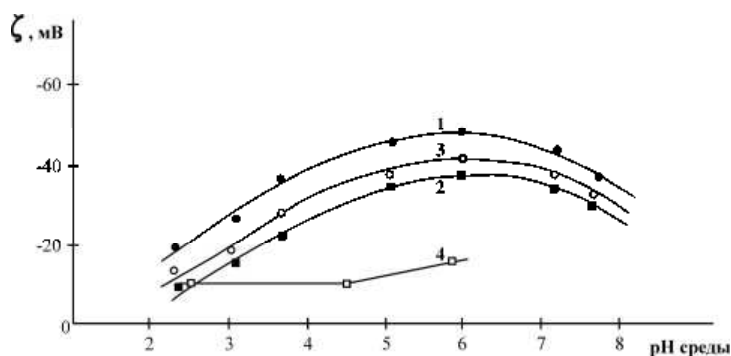


Рис. 12. Влияние рН среды на  $\xi$ -потенциал клеток *Bacillus cereus* после их контакта с: 1 — золем золота (концентрация золя золота  $3,54 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>); 2 — частицами галенита (концентрация частиц галенита 0,02 г/дм<sup>3</sup>); 3 — с частицами золя золота и галенита; 4 —  $\xi$ -потенциал частиц галенита.

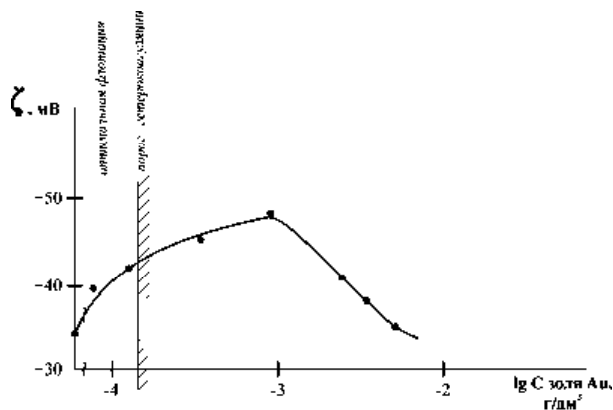


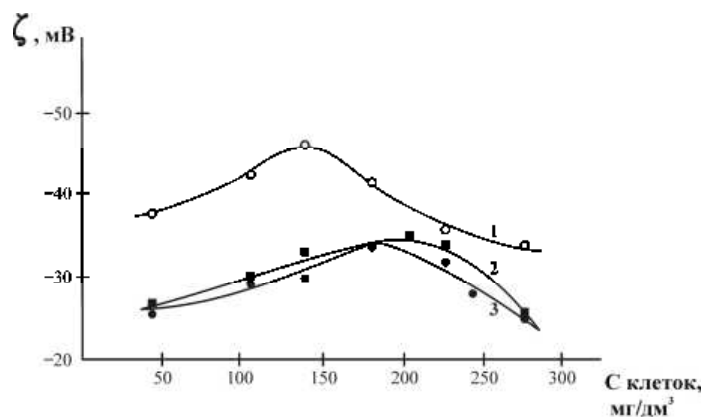
Рис. 13. Зависимость  $\xi$ -потенциала клеток *Bacillus cereus* от концентрации частиц золя золота.

рального агрегата и избирательность взаимодействия с различными минеральными компонентами.

В фосфатном буфере  $\xi$ -потенциал клетки *Bacillus cereus* равен  $-34$  мВ (рис. 13). Близкую величину  $\xi$ -потенциала ( $-35$  мВ) имеют в этих условиях и частицы золота. При их смешении величина  $\xi$ -потенциала клеток достигает  $-50$  мВ при концентрации золя золота  $10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, а при дальнейшем увеличении содержания золота стремится к значениям, соответствующим  $\xi$ -потенциалу исходных клеток. Как показали ранее проведенные исследования [14, 15], наблюдаемые изменения  $\xi$ -потенциала при смешении суспензий с практически равными по величине и знаку заряда частицами, связано с физиологической активностью клеток. Полученные данные подтверждают этот обнаруженный ранее аномальный эффект.

Добавление в систему частиц кварца и галенита несколько меняет картину (рис. 14). Однако во всех рассматриваемых случаях при введении в суспензию клеток дисперсий минералов сохраняется вид зависимости, с экстремумом, который имеет место при концентрации клеток  $100-180$  мг/дм<sup>3</sup>. Экстремальные величины оказываются близкими:  $-33$  мВ в случае кварца и  $-35$  мВ в случае галенита. При этом  $\xi$ -потенциалы частиц исходных минералов равны  $-10-15$  мВ. Полученные результаты в значительной степени моделируют многокомпонентную минеральную систему и свидетельствуют о протекании в ней процессов гетерокоагуляции и флокуляции.

Эти данные указывают на то, что клетки микроорганизмов могут быть использованы в качестве селективного собирателя-флокулянта в технологических процессах концентрирования высокодис-



**Рис. 14.** Зависимость  $\xi$ -потенциала клеток *Bacillus cereus* B5039 от их концентрации в дисперсии с: 1 — частицами золя золота; 2 — частицами золя золота и галенита; 3 — частицами золя золота и кварца (исходная концентрация частиц минералов  $0,02$  г/дм<sup>3</sup>, исходная концентрация золота  $3,54 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>).

персного золота путем флотации. Преимущество интактных клеток с размерами 1–5 мкм по сравнению с традиционными ПАВ, например, бутиловым ксантогенатом калия, состоит в возможности аккумуляции ультрадисперсных частиц золота. Не менее важен и тот факт, что интактные клетки способны взаимодействовать с частицами золота при их достаточно малом содержании, как в золе, так и в минеральной дисперсии.

**Биофлокулярная флотация наноразмерных частиц золота из**

**ТАБЛИЦА 1.** Зависимость эффективности биофлокулярной флотации тонкодисперсного золота от концентрации биомассы *Bacillus cereus* в присутствии бутилового ксантогената калия (БКК).

Количество биомассы, мг/г	Время агитации, мин.	Концентрация БКК, мг/дм <sup>3</sup>	Содержание золота, %		
			пенный концентрат	фильтр	остаточная суспензия
—	2	20	0	0	100
2	2	—	7,4	18,2	74,4
2	2	20	36,2	8,5	55,3
5	2	20	61,4	6,7	31,9
10	2	20	80,8	6,4	12,8
30	2	20	89,3	5,1	5,6
60	2	—	44,9	50,7	4,4
60	2	20	92,8	3,7	3,5
120	2	20	83,2	15,6	1,2

**ТАБЛИЦА 2.** Зависимость эффективности биофлокулярной флотации тонкодисперсного золота из смеси с тонкодисперсным галенитом и кварцем от концентрации биомассы (концентрация золя золота —  $2,4 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>; концентрация БКК — 20 мг/дм<sup>3</sup>; время агитации — 10 мин).

Количество биомассы, мг/г (по сухому весу)	Содержание золота, %		
	пенный концентрат	фильтр	остаточная суспензия
2	38,3	4,1	58,6
5	45,3	8,6	46,1
10	64,3	10,2	25,5
20	78,8	8,9	12,3
30	89,6	3,6	6,8
45	87,4	4,6	8,0
60	85,4	5,2	9,4
100	79,6	8,4	12,0
120	71,3	15,8	12,9

**ТАБЛИЦА 3.** Зависимость эффективности биофлокулярной флотации тонкодисперсного золота из смеси с тонкодисперсным галенитом и кварцем от времени агитации (концентрация золя золота —  $2,4 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>; концентрация биомассы — 30 мг/г; концентрация БКК — 20 мг/дм<sup>3</sup>).

Время агитации, мин	Содержание золота, %		
	пенный концентрат	фильтр	Остаточная суспензия
2	64,8	5,8	29,4
5	68,9	7,8	23,3
10	78,4	6,1	15,5
12	94,8	3,1	2,1
15	93,1	2,6	4,3
20	87,4	4,2	8,4
25	73,8	9,0	17,2
30	62,2	15,8	21,5

*растворов.* Результаты исследования процесса флотации модельных систем частиц высокодисперсного золя золота и его смесей с частицами рудных минералов в присутствии клеток и бутилового ксантогената калия представлены в табл. 1–2. Флотацию проводили, варьируя концентрацию биомассы и время контакта биологических и минеральных компонентов. Суспензию, остающуюся после удаления пенного концентрата, фильтровали через фильтр с размером пор 4 мкм, превышающим размер частиц дисперсной фазы. Это позволило разделить золото, сфлокулированное клетками, на две части. Первая представлена достаточно крупными флоотируемыми биоагрегатами. Вторая часть, связанная с агрегатами размером менее 4 мкм, определяется в осадке после фильтрации. Согласно полученным данным, флокулирование и флотация тонкодисперсного золота наблюдается только при добавлении биомассы, и усиливаются с повышением концентрации клеток. При этом оптимальные условия флотации достигаются при определенном соотношении между концентрациями клеток и золота. Когда образуются очень крупные флокулы, их флотация оказывается не столь эффективной.

Следующий важный для технологии момент состоит в том, что наилучшие условия для перевода золота в концентрат реализуются при совместном использовании биомассы и бутилового ксантогената калия (при определенном их соотношении). По нашим данным максимальное содержание золота в пенном концентрате (92,8%) наблюдается, когда 60 мг клеток (по сухому весу) приходится на 1 г золота, а концентрация бутилового ксантогената калия составляет 20 мг/дм<sup>3</sup>. В таких условиях на фильтре остается 3,7% золота, а в остаточной суспензии — 3,5%. В том случае, когда в суспензию золота вводили только биомассу, 50,7% золота оставалось на фильтре, 4,4%

— в фильтруемой дисперсии, и только 44,9% оказывалось в пенном продукте. Таким образом, бутиловый ксантогенат калия является, по-видимому, эффективным гидрофобизирующим агентом для флокулы золото–клетка, но не для высокодисперсных частиц золота.

Высокие показатели флотации с переходом 94,8% и 93,1% тонкодисперсного золота в концентрат были отмечены при временах контакта 12 и 15 минут соответственно. Такой временной интервал перемешивания минеральной дисперсии с флотореагентами вполне соответствует технологическому регламенту промышленного процесса флотации.

**Биофлотационное обогащение золотосодержащих руд.** Схема биотехнологического процесса извлечения золота из руд с использованием биофлокулярной флотации включает несколько стадий: накопление биомассы технологического штамма бактерий; традиционную реагентную флотацию для извлечения крупных частиц золота и, наконец, контрольную флотацию с введением клеток в пульпу в виде биомассы с целью формирования в ней биоминеральных агрегатов. Специальное диспергирование и перемешивание суспензии, содержащей клетки, осуществляется между стадиями флотации в присутствии гексаметафосфата натрия, введение кото-

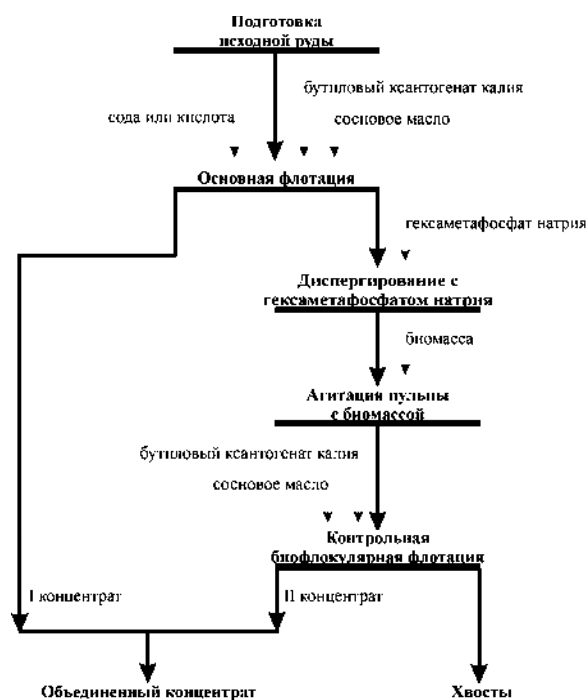


Рис. 15. Схема проведения комплексного процесса флотация–биофлотация при обогащении золотосодержащих руд.



рого в биоминеральную дисперсию, как показали наши исследования, способствует вскрытию золота, связанного с другими минеральными формами. Промышленная схема реализации полного технологического цикла приведена на рис. 15. Также было установлено, что положительные результаты от ее использования имеют место для руд различного минералогического состава. Так, в табл. 4 приведены данные, полученные при обогащении с двумя операциями флотации тонкодисперсных руд с большим содержанием глинистого компонента месторождения Берегово.

Во всех проведенных экспериментах в качестве вспенивающего агента применяли сосновое масло Т-80. Для данного типа руд, содержащего достаточно высокие его содержания в виде свободного самородного коллоидного металла извлечение его увеличивается от 35,9 до 87,5%, и этот эффект находится в прямой зависимости от концентрации клеток в перерабатываемой дисперсии. Установлены оптимальные режимы биофлотации: рН = 6–9; время биофлотации 15 минут; концентрация биомассы 20–40 г/т (сухого продукта). Положительные результаты с применением стадии биофлокулярной флотации были получены при переработке кварцевых пород. В таблице 5 приведены данные по обогащению руд месторождения Сауляк (Украина, Закарпатье). В качестве биомассы использовались в этих опытах металлофильные клетки микроводоросли *Chlorella vulgaris*, предварительно адаптированные к золоту. В этом случае применение процесса биофлокулярной флотации привело к повышению извлечения золота в среднем на 10–15%.

Важным технологическим показателем процесса биофлокулярной флотации является дисперсность флотируемой руды, что важно для руд легко переизмельчающихся в процессе переработки. К рудам такого типа относятся сульфидные минералы. Как видно из табл. 6 на примере золотокварцевой убогосульфидной руды Майского месторождения (Украина), значительный эффект в повышении степени извлечения золота также может быть достигнут при введении микроорганизмов, в частности *Chlorella vulgaris*, в процессе контрольной флотации (от 81,82 до 86,2%), а также в сочетании со специальным режимом измельчения (от 81,82 до 89,8%).

Таким образом, клетки микроорганизмов являются высокоселективным флокулянтом-собирателем высокодисперсного золота и могут использоваться при флотационном обогащении золотосодержащих руд. Активность культуры *Thiobacillus ferrooxidans* проявляется только при низких значениях рН, поэтому она не может применяться в технологии флотации золота. Однако высокая эффективность ее взаимодействия с сульфидными минералами, а также активность в кислых средах позволяет рекомендовать эту культуру в качестве флокулянта при разделении сульфидов, молибденатов, вольфраматов и других минералов.

ТАБЛИЦА 4. Результаты флотации тонкодисперсных руд месторождения Берегово с использованием микроорганизмов *Vacillus cereus*.

№ п/п	Продукты	Выход, %	Содержание, г/т		Извлечение, %		Условия флотации
			Au	Ag	Au	Ag	
1	Объединенный концентрат	6,50	3,39	7,92	35,9	50,5	Т:Ж = 1:5 бутлиловый ксантогенат калия — 100 г/т Т-80 — 60 г/т без микроорганизмов общее время флотации — 30 мин
	Хвосты	93,50	0,42	0,54			
	Исходная руда	100	0,61	1,02			
2	Объединенный концентрат	9,44	3,98	7,41	48,0	62,2	Т:Ж = 1:5 бутлиловый ксантогенат калия — 100 г/т Т-80 — 60 г/т микроорганизмы — 25 г/т общее время флотации — 30 мин
	Хвосты	90,56	0,45	0,47			
	Исходная руда	100	0,78	1,12			
3	Объединенный концентрат	6,10	9,61	10,87	59,2	58,5	Т:Ж = 1:5 бутлиловый ксантогенат калия — 100 г/т Т-80 — 60 г/т микроорганизмы — 50 г/т общее время флотации — 30 мин
	Хвосты	93,90	0,43	0,50			
	Исходная руда	100	0,99	1,13			
4	Объединенный концентрат	5,4	1,68	1,93	87,5	89,1	Т:Ж = 1:5 бутлиловый ксантогенат калия — 100 г/т Т-80 — 60 г/т микроорганизмы — 65 г/т общее время флотации — 30 мин
	Хвосты	94,6	0,16	0,25			
	Исходная руда	100	0,71	0,78			

**ТАБЛИЦА 5.** Флотация золотосодержащих руд с использованием микроорганизмов *Chlorella vulgaris*.

№ п/п	Продукты	Выход, %	Содержание золота, г/т	Извлечение золота, %	Условия флотации
<b>Месторождение Сауляк</b>					
1	Объединенный концентрат*	7,91	18,50	55,0	бутиловый ксантогенат калия — 100 г/т сосновое масло — 40 г/т без микроорганизмов
	Хвосты	92,09	1,30		
	Исходная руда	100	2,66		
2	Объединенный концентрат	8,51	20,10	64,0	бутиловый ксантогенат калия — 100 г/т сосновое масло — 40 г/т микроорганизмы — 25 г/т
	Хвосты	91,49	1,05		
	Исходная руда	100	2,67		
3	Объединенный концентрат	8,71	27,80	86,9	бутиловый ксантогенат калия — 100 г/т сосновое масло — 40 г/т микроорганизмы — 50 г/т
	Хвосты	91,29	0,40		
	Исходная руда	100	2,79		
4	Объединенный концентрат	9,43	19,20	69,0	бутиловый ксантогенат калия — 100 г/т сосновое масло — 40 г/т микроорганизмы — 75 г/т
	Хвосты	90,57	0,90		
	Исходная руда	100	2,62		

Примечания: \* — объединенный концентрат — это суммарный продукт флотации и биофлотации;

\*\* — общее время флотации — это суммарное время флотации и биофлотации. В нашем примере 20 и 15 мин соответственно.

**ТАБЛИЦА 6.** Результаты исследования руды месторождения Майское с использованием биофлукляурной флотации.

№ п/п	Продукты	Показатели обогащения			Условия проведения экспериментов
		Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %	
1	Концентрат флотации	6,10	27,00	40,90	бутиловый ксантогенат калия — 120 г/т Т-80 — 40 г/т без микроорганизмов общее время флотации — 30 мин
	Промпродукт флотации	4,74	16,15	19,10	
	Хвосты флотации	50,80	0,58	7,30	
	Общие хвосты	86,50	0,84	18,15	
	Общий концентрат	13,50	25,90	81,82	
2	Исходная руда	100	4,01	100	бутиловый ксантогенат калия — 20 г/т Т-80 — 40 г/т микроводоросли <i>Chlorella vulgaris</i> — 20 г/т общее время флотации — 30 мин
	Концентрат флотации	5,80	26,90	38,90	
	Промпродукт I	4,50	16,80	18,85	
	Промпродукт II	2,73	16,33	6,61	
	Хвосты флотации	49,20	0,34	4,17	
	Общие хвосты	85,03	0,70	13,80	
	Общий концентрат	15,70	22,00	86,20	
3	Исходная руда	100	4,01	100	Исходная руда измельчена до крупности -0,074 мм бутиловый ксантогенат калия — 120 г/т Т-80 — 40 г/т микроорганизмы <i>Chlorella vulgaris</i> — 20 г/т общее время флотации — 30 мин
	Концентрат флотации	8,00	34,90	74,50	
	Промпродукт	6,50	8,80	15,25	
	Общий концентрат	14,50	23,95	89,80	
	Общие хвосты	86,50	0,45	10,20	
	Исходная руда	100	3,75	100	

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ярощук, А. В. Вайло, *Савранское золоторудное поле гнейсо-гранулитовой зоны Украинского щита* (Киев: 1998).
2. A. Foo Kevin, D. Bath Murray, A. Ismay, and John H. Canterford, *Proc. of Joint Int'l Meeting Between SME and Aus IMW 'Gold Forum Technology and Practice—World Gold-89' (Reno—Littleton, CO, Nov. 5–8, 1989)*, p. 233.
3. Ф. Д. Овчаренко, З. Р. Ульберг, Н. В. Перцов и др., *Доклады АН СССР*, **292**, № 1: 199 (1987).
4. Ф. Д. Овчаренко, Н. В. Перцов, З. Р. Ульберг, Б. С. Коган, В. Р. Эстрела-Льопис, *Явление избирательной гетерокоагуляции минеральных коллоидных частиц к микроорганизмам*, Диплом на открытие № 361 (Патентно-лицензионная работа: **5**, № 12: 11) (1989).
5. В. И. Карамушка, З. Р. Ульберг, Т. Г. Грузина, Л. Г. Степура, *Коллоидный журнал*, **60**, № 3: 331 (1998).
6. V. I. Karamushka, Z. R. Ulberg, T. G. Gruzina, and A. S. Dukhin, *Acta Biotechnologica*, **3**, No. 11: 197 (1991).
7. В. В. Дудник, *Коллоидный журнал*, **54**, № 3: 38 (1992).
8. З. Р. Ульберг, В. И. Карамушка, Т. Г. Грузина и др., *Биотехнология*, **1**: 109 (1986).
9. Л. Г. Степура, *Биофлотационное обогащение золотосодержащих руд* (Дис. ... канд. техн. наук) (Киев: 1995).
10. Т. В. Аристовская, *Микробиология процессов почвообразования* (Москва: Наука: 1980).
11. L. C. Bryner and R. Anderson, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **49**, No. 10: 1721 (1957).
12. В. И. Подольская, А. И. Ермоленко, Л. Н. Якубенко и др., *Коллоидный журнал*, **65**, № 4: 524 (2003).
13. Ф. Д. Овчаренко, З. Р. Ульберг, В. И. Карамушка и др., *Доклады АН СССР*, **287**, № 4: 1009 (1986).
14. Ф. Д. Овчаренко, Н. В. Перцов, З. Р. Ульберг и др., *Доклады АН СССР*, **287**, № 3: 711 (1985).
15. Ф. Д. Овчаренко, З. Р. Ульберг, Н. В. Перцов и др., *Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева*, **34**, № 2: 159 (1989).