

DOI: 10.15593/2224-9400/2017.1.07

УДК 661.832.321

М.В. Черепанова, В.З. Пойлов, С.В. ПровковаПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**А.М. Безводинских**

ООО «Пермьстройпуть», Пермь, Россия

**ПЕРСПЕКТИВА ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЕСТИНОВЫХ РУД
МАЗУЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Изучена перспектива переработки целестиновых руд Мазуевского месторождения. Определены области применения стронция, его сплавов и соединений в России, США и странах Европы. Изучена информация по технологиям концентрирования и переработки целестиновых руд Мазуевского месторождения.

Установлены различные отрасли применения соединений стронция, которые могут быть получены при переработке целестиновых руд Мазуевского месторождения. На сегодняшний день открываются все новые области использования $SrSO_4$, часто он используется в специфических и новых направлениях, однако существуют и достаточно известные сферы применения. Выявлена большая перспектива использования при изготовлении фасонных изделий из высокотемпературного сверхпроводника, в изделиях из сверхпроводящего материала с повышенной токонесущей способностью, радиоэлектронной технике и энергетике при изготовлении керамических материалов с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Определено, что целестиновые руды обогащают механическим путем за счет высокой плотности минерала целестина и низкой плотности осадочных глинистых пород, получаемые при этом концентраты содержат не менее 95 % $SrSO_4$. Основными промышленными способами переработки целестиновых концентратов являются карботермический и содовый. Известна переработка стронцианитовых концентратов, основанная на переводе нии карбоната в гидроксид. Используется либо обжиг $SrCO_3$ при 1200 °С с последующим выщелачиванием окиси стронция водой, либо разложение $SrCO_3$ перегретым (500–600 °С) паром. Применяют также обработку $SrCO_3$ соляной кислотой с последующим выделением гидроксиды щелочью.

На основании проведенных информационных исследований установлено, что переработка целестиновых руд имеет перспек-

тиву, рекомендована стратегия развития переработки целестиновых руд Мазуевского месторождения.

Ключевые слова: *область применения, стронций, целестиновые руды, карбонат стронция, нитрат стронция, сульфат стронция, концентрирование, переработка, перспектива, Мазуевское месторождение.*

M.V. Cherepenova, V.Z. Poilov, S.V. Provkova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

A.M. Bezvodinskih

ООО «Permstojput», Perm, Russian Federation

PERSPECTIVE OF REPROCESSING OF MAZUEVSKII DEPOSIT CELESTINE ORE

This work is devoted to studying the prospects for processing celestine ore Mazuevskogo field. Definition of the scope of strontium alloys and compounds in Russia, the United States and Europe. The study of information technology concentration and processing of celestine ore Mazuevskogo field.

Established various industry applications strontium compounds which may be obtained by processing Mazuevskogo celestine ore deposits. Today open new fields of use SrSO_4 , often used in new and specific direction, but there are enough known applications. Revealed very promising use in the manufacture of molded products from high-temperature superconductor, in the products of a superconducting material with high current-carrying capacity, electronic engineering, and energy in the manufacture of ceramic materials with high transition temperature to the superconducting state.

It determined that the enriched ore celestin mechanically due to the high density of the mineral celestite and low density clay sedimentary rocks, thus obtained concentrates contain at least 95 % SrSO_4 . The main industrial methods of processing of celestine concentrate are carbothermic and soda. Known processing strontianitovyh concentrates, based on converted into carbonate hydroxide. Used or SrCO_3 calcination at 1200 °C followed by water leaching strontium oxide or decomposition with superheated SrCO_3 (500–600 °C) with steam. SrCO_3 used as treatment with hydrochloric acid followed by isolation of the alkali hydroxide.

On the basis of information studies found that the processing of celestine ores is perspective recommended strategy for the development of processing Mazuevskogo celestine ore deposits.

Keywords: *application area, strontium, ores of celestine, strontium carbonate, strontium nitrate, strontium sulfate, concentration, recycling, perspective, field of Mazuevskoe.*

Мазуевское месторождение целестиновых руд, открытое А.А. Болотовым и А.Я. Конопаткиным в 1996–1997 гг., является наиболее крупным в России и расположено в Кишертском районе Пермского края, в 15 км на юг от пос. Усть-Кишерть. В тектоническом отношении оно расположено на Башкирском своде в зоне сочленения Русской плиты с Предуральским краевым прогибом. Месторождение представлено пологозалегающими пластообразными телами целестиновых руд. Имеет общую площадь около 20 км² и расположено на пяти обособленных участках, отстоящих друг от друга на 0,5–1,0 км. Утвержденные запасы верхнего рудоносного горизонта по категории С2 составляют 15,2 млн т руды. На месторождении выявлены два стронциеносных горизонта. Верхний (глубина залегания до 50 м) сложен глинистой пачкой с прослоями песчаника с рассеянной целестиновой минерализацией. Содержание окиси стронция составляет от 1,1 до 31,3 %. Нижний рудоносный горизонт находится на глубине около 100 м и представлен карбонатными породами, содержащими тонкую вкрапленность, гнезда и прожилки целестина [1].

Структура спроса соединений стронция в США и странах Европы представлена на рисунке.



Рис. Отраслевая структура спроса на соединения стронция в США и странах Европы

Основными областями применения стронция, его сплавов и соединений в России являются:

- ◆ пиротехника;
- ◆ радиоэлектроника;
- ◆ металлургическая;

- ◆ химическая промышленность;
- ◆ керамическая промышленность.

На основе анализа патентной и научно-исследовательской литературы установлено, что соединения стронция применяются в различных отраслях промышленности для разнообразных целей, поэтому имеет смысл рассмотреть области их применения более подробно.

Карбонат стронция SrCO_3 является сырьем для производства многих химических соединений стронция различного назначения, используется для очистки высокосортных сталей от серы и фосфора. Добавление карбоната стронция в стекло делает его стойким к радиации и действию рентгеновских лучей, что используют для производства электронно-лучевых трубок. В электротехнике карбонат стронция применяют для производства высококачественных ферритов – керамических магнитов, необходимых в электротехнике для производства портативных электромоторов. Стронциевые глазури не только безвредны, но и доступны (карбонат стронция в 3,5 раза дешевле свинцового сурика). Все положительные свойства свинцовых глазурей есть и у них. Более того, изделия, покрытые такими глазурями, приобретают дополнительную твердость, термостойкость, химическую стойкость [2–4].

Нитрат стронция, азотнокислый стронций – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, стронциевая соль азотной кислоты в РФ выпускается в соответствии с требованиями ГОСТ 2820–73 [5]. Его получают взаимодействием металлического стронция, оксида, гидроксида или карбоната стронция с азотной кислотой.

Нитрат стронция – компонент пиротехнических составов для сигнальных, осветительных и зажигательных ракет. Его используют при производстве других соединений стронция и при получении взрывчатых веществ, боеприпасов и устройствах, сочетающих ударное и световое действие [6, 7].

Сульфат стронция SrSO_4 – стронциевая соль серной кислоты, встречается в природе в виде минерала целестина. На сегодняшний день открываются все новые области использования этого соединения. Часто SrSO_4 используется в специфических и новых направлениях, однако существуют и достаточно известные сферы применения. Сульфат стронция применяется:

- ◆ В изготовлении фасонных изделий из высокотемпературного сверхпроводника, в изделиях из сверхпроводящего материала с повышенной токонесущей способностью. В радиоэлектронной технике

и энергетике при изготовлении керамических материалов с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние (RU 2 104 256, RU 94035650, RU 2 044 369).

◆ В гальваностегии, в частности в электролитическом осаждении хромовых покрытий на медные и стальные изделия (RU 2 110 621), в электролитическом хромировании (RU 98 102 322, RU 2 125 126, RU 2001 102 496), в гальванотехнике (RU 2 187 587).

◆ В строительстве: при производстве пеностекла, абразивных синтетических камней в качестве вспенивателя (RU 94 046 393), для износостойкой плитки (RU 2 372 310, RU 2402505, RU 2 372 309, RU 2 433 983), в цементных смесях (RU 2 213 070), для морозостойкости глазурей (RU 2 526 091).

◆ Для катализаторов-накопителей оксидов азота (RU 99 121 651). В качестве удобрений (RU 2 315 709, RU 2012 134 943).

◆ В качестве кормовой микродобавки для животных (RU 2 141 230).

◆ Для огнезащиты (RU 2001 126 057).

◆ В металлургии, а именно при получении комплексных ферросплавов, содержащих щелочно-земельные металлы, для рафинирования и модифицирования стали и чугуна (RU 2 414 519, RU2588932), износостойкой стали (RU 2 102 518), во внепечной обработке расплавов стали, чугуна и цветных металлов (RU 2 502 808), в порошковой металлургии для изготовления деталей машин, например, втулок (RU 2 347 001).

◆ В качестве керамического радиационно-защитного материала (RU 2008 127 341).

◆ В пиротехнике (RU 1 777 320, RU 2 203 259, RU 2 046 120).

◆ В качестве адсорбентов (RU 2 168 465).

◆ В оптическом стекловарении и волоконной оптике (RU 2 412 116).

Известно, что обеспеченность России подтвержденными запасами стронция по уровню потребности превышает 100 лет. Однако ни одно из стронциевых месторождений до настоящего времени не осваивается, что объясняется рядом геологических, технологических и экономических факторов. Развитие в последние годы новых методов добычи и переработки руд, а также расширение областей применения стронция и его соединений позволяют по-новому подойти к анализу материально-сырьевой базы стронция в России [8].

Поиск информации по технологиям концентрирования и переработки целестиновых руд Мазуевского месторождения показал, что стронциевые целестиновые руды обогащают механическим путем за

счет высокой плотности минерала целестина и низкой плотности осадочных глинистых пород, получаемые при этом концентраты содержат не менее 95 % SrSO₄. По другой технологии целестиновые руды, содержащие 20,87 % сульфата стронция, обрабатывают содовым раствором, производят отделение карбонатного продукта и его обработку азотной кислотой с концентрацией 3,0–3,5 % мас., взятой при соотношении эквивалентов HNO₃: SrCO₃ = (1,5–1,8): 1 с получением раствора нитрата стронция. Способ позволяет достичь степени извлечения стронция 85,5 % из обедненной по стронцию руды [9]. Целестиновые и стронцианитовые руды обогащают, получаемые при этом концентраты содержат не менее 95 % SrSO₄ и около 85 % SrCO₃.

Основными промышленными способами переработки целестиновых концентратов являются карботермический и содовый.

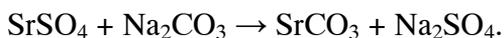
Карботермический способ основан на переводе сульфата стронция в растворимый в воде сульфид путем нагревания с углем при 1100 °С с последующим выщелачиванием его и выделением из раствора солей стронция [10].

Для получения гидроокиси стронция сульфид обрабатывают горячей водой, при этом происходит гидролиз сульфида [10]. При охлаждении из раствора выпадает гидроокись, которую отделяют центрифугированием. Из оставшегося гидросульфидного раствора путем обменной реакции можно выделить различные соли стронция. Для выделения карбоната стронция через гидросульфидный раствор пропускают углекислый газ:



Извлечение стронция составляет 80–85 %. При этом извлечение стронция составляет 80–85 %. Недостатком способа является токсичность образующихся газов сероводорода. Образующийся попутно сероводород перерабатывают в серную кислоту или элементарную серу.

Содовый способ вскрытия целестина [10] основан на взаимодействии сульфата стронция и углекислого натрия по реакции:



Образующийся карбонат стронция отфильтровывают, промывают горячей водой до удаления сульфат-ионов и растворяют в HNO₃. Из раствора осаждают гидроокиси железа и алюминия действием NH₄OH. Раствор упаривают на 80 %, выпавший осадок соединения стронция отде-

ляют от маточного раствора. Извлечение стронция составляет около 80 %. Недостатком способа является более высокая стоимость соды (по сравнению с углем) и образование сульфата натрия, требующего переработки в более ценный продукт.

Переработка стронцианитовых концентратов [10] основана на переводе карбоната в гидроксид. Используется либо обжиг SrCO_3 при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим выщелачиванием окиси стронция водой, либо разложение SrCO_3 перегретым ($500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) паром. Применяют также обработку SrCO_3 соляной кислотой с последующим выделением гидроокиси щелочью. Стронцианит вскрывают и азотной кислотой, образующийся при этом азотнокислый стронций выделяют из раствора либо кристаллизацией, либо высаливанием избытком концентрированной HNO_3 .

Получаемый технический карбонат стронция путем термообработки или обработки паром переводят в оксид стронция, при обработке щелочью – в гидроксид стронция, а при обработке прокаленного карбоната стронция кислотами: азотной кислотой – в нитрат стронция, соляной кислотой – в хлорид стронция. Хлорид и нитрат стронция являются очень хорошо растворимыми в воде соединениями, из которых можно получить соединения стронция высокой чистоты, используемые для изготовления оптоволокна.

Переработка соединений стронция в металлический стронций является очень энергоемким процессом. Стронций получают электролизом расплава SrCl_2 и KCl с катодом. Из-за малого выхода по току и загрязненности катодного стронция солями, нитридами и окисью этот способ не получил широкого применения. Электролизом такого расплава на жидком катоде получают сплавы стронция, например с оловом. Практическое значение имеет лишь алюмотермическое восстановление окиси стронция. Реакция восстановления при этом способе схематически изображается уравнением



Продуктами реакции являются пары стронция, отводимые в конденсатор, и моноалюминат стронция в виде твердого остатка. Реакция начинается при $850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием сплава стронция с алюминием. Дальнейшее нагревание в вакууме при давлении порядка $1\text{--}2\cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и температуре $1100\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к возгонке стронция. Стронций получают в печах с верхней и нижней конденсацией металла.

На основании проведенных информационных исследований установлено, что переработка целестиновых руд имеет перспективу, рекомендована стратегия развития переработки целестиновых руд Мазуевского месторождения.

Список литературы

1. Геологические памятники Пермского края: энцикл. / под общ. ред. И.И. Чайковского; Горный ин-т УрО РАН. – Пермь, 2009. – 616 с.
2. ГОСТ 2821–75. Стронций углекислый. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 34 с.
3. Пат. 200712384 Рос. Федерация, МПК С21С 7/00. Состав для модифицирования и рафинирования железоуглеродистых расплавов / Попов С.И. – № 2007123849/02, заявл. 5.06.2007; опубл. 27.12.2008.
4. Пат. 9404519 Рос. Федерация, МПК С22С 38/16. Сталь / Черняк С.С., Ивакин В.Л., Габов С.С., Ромен Б.М. – № 94045199/02; заявл. 27.12.1994; опубл. 27.02.1997.
5. ГОСТ 2820–73. Стронций азотнокислый. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 9 с.
6. Пат. 2550390 Рос. Федерация, МПК С06В 33/04. Искрофорсовый состав красного огня для фейерверка / Ваганов С.Н., Букин Н.Г. – № 2014108217/05, заявл. 05.03.2014; опубл. 10.05.2015
7. Пат. 2540626 Рос. Федерация, МПК С06В 31/02. Пиротехнический состав красного сигнального огня / Резников М.С., Сидоров А.И. – № 2013139256/05, заявл. 26.08.2013; опубл. 10.02.2015.
8. Минерально-сырьевая база стронция России: проблемы и пути их решения / Е.Н. Левченко, Л.П. Тигунов, Т.Ю. Усова // Разведка и охрана недр. – 2006. – № 9–10. – С. 29–36.
9. Пат. 2050323 Рос. Федерация, МПК С01F 11/36. Способ извлечения стронция из целестиновых руд / Евжанов Х., Андриясова Г.М., Караматова Л.В., Виноградов Д.Л. – № 4694695/26, заявл. 25.05.1989; опубл. 20.12.1995.
10. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова. – М.: Наука, 1975. – 224 с.

References

1. Geologicheskie pamiatniki Permskogo kraia. Entsiklopediia [Geological monuments of the Perm region. Encyclopedia]. Ed. by I.I. Chaikovskogo. Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, 2009, 616 p.

2. GOST 2821–75. Strontsii uglekislyi. Tekhnicheskie usloviia [Strontium carbonate. Technical conditions]. – Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1976. 34 p.

3. Popov S.I. Sostav dlia modifitsirovaniia i rafinirovaniia zhelezouglerodistykh rasplavov [Ingredients for modifying and refining iron-carbon melts]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 200712384 (2008).

4. Cherniak S.S., Ivakin V.L., Gabov S.S., Romen B.M. Stal [Steel]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 9404519 (1997).

5. GOST 2820-73. Strontsii azotnokislyi. Tekhnicheskie usloviia [Strontium nitrate. technical conditions]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1975. 9 p.

6. Vaganov S.N., Bukin N.G. Iskroforsovyi sostav krasnogo ognia dlia feierverka [Iskroforsovy composition of red fire fireworks]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2550390 (2015).

7. Reznikov M.S., Sidorov A.I. Pirotekhnicheskii sostav krasnogo signal'nogo ognia [Pyrotechnic composition red signal light]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2540626 (2015).

8. Levchenko E.N., Tiginov L.P., Usova T.Iu. Mineralno-syrevaia baza strontsiia Rossii: problemy i puti ikh resheniia [Mineral resources base of strontium Russia: Problems and Solutions]. *Razvedka i okhrana nedr*, 2006, pp. 29–36.

9. Evzhanov Kh., Andriiasova G.M., Karamatova L.V., Vinogradov D.L. Sposob izvlecheniia strontsiia iz tselestinovykh rud [The method of extraction of strontium celestine ore]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2050323 (1995).

10. Poluektov N.S., Mishchenko V.T., Kononenko L.I., Bel'tiukova S.V. Analiticheskaia khimiia strontsiia [Analytical chemistry of strontium]. Moscow, Nauka, 1975, 224 p.

Получено 10.02.2017

Об авторах

Черепанова Мария Владимировна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического уни-

верситета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vladimir-poilov@mail.ru).

Безводинских Алексей Михайлович (Пермь, Россия) – коммерческий директор, ООО «Пермьстройпуть», (614006, г. Пермь, ул. Куйбышева, д. 3, оф. 12, e-mail: aleksey.bezvodinskih@mail.ru).

About the authors

Maria V. Cherepanova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Vladimir Z. Poilov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

Aleksej M. Bezvodinskih (Perm, Russian Federation) – Commercial director, ООО «Permstojput» (3, of. 12, Kujbysheva str., Perm, 614006, Russian Federation, e-mail: aleksey.bezvodinskih@mail.ru).