

CONTENT OF IRON IN THE NATURAL PORCELAIN STONE FROM THE “DJANY-DJOL” FIELD SUITABLE FOR ORTHOPEDIC STOMATOLOGY

Amiraev U.¹, Dautova A.², Zhekisheva S.³

СОДЕРЖАНИЕ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНОМ ФАРФОРОВОМ КАМНЕ, С МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ДЖАНЫ-ДЖОЛ», ПРИГОДНОГО ДЛЯ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ

Амираев У. А.¹, Даутова А. И.², Жекишева С. Ж.³

¹Амираев Убайдилла Амираевич / Amiraev Ubaidilla – доктор медицинских наук, профессор, кафедра ортопедической стоматологии,

Кыргызская Государственная медицинская академия им. И. К. Ахунбаева;

²Даутова Амина Ильдаровна / Dautova Amina – ординатор,

специальность: стоматология;

³Жекишева Сагын Жекишевна / Zhekisheva Sagyn – доктор технических наук, профессор,

кафедра архитектуры промышленных и гражданских зданий Кыргызской Республики,

Кыргызско-Российский Славянский университет им. Б. Н. Ельцина, г. Бишкек, Кыргызская Республика

Аннотация: в статье описаны методики очистки и обогащения фарфоровой массы, с применением химического выщелачивания, а также используемая аппаратура. Предложена наиболее эффективная технология обогащения природного фарфорового камня месторождения «Джаны-Джол» для получения природного концентрата, пригодного в стоматологии.

Abstract: this article describes a technique of cleaning and enrichment of porcelain mass, the use of chemical leaching, as well as used equipment. A most effective technology of enrichment "Jany-Jol" natural porcelain stone field for natural concentrate suitable in stomatology.

Ключевые слова: природный фарфоровый камень, ортопедическая стоматология, химический анализ, магнитная сепарация.

Abstract: porcelain natural stone, orthopedic stomatology, chemical analysis, magnetic separation.

Актуальность: Металлокерамические конструкции несъемных зубных протезов являются наиболее распространенным видом ортопедического лечения, несмотря на возросшую популярность безметалловых технологий, они составляют золотой стандарт в восстановительной стоматологии [5]. Прочность и надежность протезов обеспечиваются свойствами, как металла, так и самой керамики, что в целом характеризует конструкцию зубного протеза как наиболее полно отвечающую клиническим требованиям, предъявляемым к лечению стоматологических заболеваний, связанных с утратой зубов [3].

Целью наших исследований является сравнительный анализ содержания железа при проведении комплекса исследовательских работ по технологии обогащения природного фарфорового камня и химического выщелачивания для получения продукта, используемого в ортопедической стоматологии.

Фарфоровые материалы по химическому составу и физическим свойствам должны соответствовать нормам. В нашем случае оценка качества природного фарфорового камня проводилась в соответствии с требованиями, предъявляемыми к сырью, пригодному в стоматологии (таблица 1).

Таблица 1. Основные компоненты керамических масс

Основные компоненты	Количество (вес, %)
SiO ₂	44-65
Al ₂ O ₃	9-18
K ₂ O	6-14
Na ₂ O	4-9
TiO ₂	0-1
CeO ₂	0-1
SnO ₂	0-1
BaO	0-4
B ₂ O ₃	0-1
CaO	0-3,5
Керамические пигменты	+

В процессе исследования природного фарфорового камня необходимо провести изучение распределения железа по минеральным составляющим, также был проведен рациональный анализ железа. Рациональный анализ выполнен на материале, крупностью 1,0 мм. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты рационального анализа железа

Формы нахождения оксида железа	Оксид железа, %	
	Содержание	Распределение
В виде свободных железосодержащих минералов	0,03	3,8
В виде гидроокислов железа	0,05	7,6
В виде вростков рудных минералов и в кальците	0,10	15,4
В виде включений железосодержащих минералов в кварце	0,10	15,4
В виде изоморфной примеси железа в кристаллической решетке кварца	0,13	19,3
В шламах (класс менее 0,1 мм)	0,25	38,5
В исходном материале	0,66	100

Анализ приведенных данных (таблица 2) показывает, что при крупности материала -1,0 мм в пробе 38,5% оксида железа связано со шламами (-0,1 мм). Это железо можно удалить отмывкой, причем, совместно с глинисто-слюдистыми частицами.

Оксидов железа, находящихся в виде свободных железосодержащих минералов, в пробе до 11,4%. Для удаления свободных зерен железосодержащих минералов могут быть применены магнитная и электромагнитная сепарации.

Для удаления пленочных примазок и тонких включений железа в кальците и кварце (доля которых в пробе 50,1%), применимы механическая оттирка и химическое выщелачивание.

При этом, полученные данные в совокупности с минералогическими данными позволили выбрать необходимые методы обогащения и определить предел обогатимости исследуемого материала по содержанию вредных примесей (железа, алюминия, бор) в обогащенном фарфоровом материале. Результаты обогащения оценивались по выходам и результатам анализов (химического) продуктов обогащения.

Эксперименты по технологическому тестированию проводились на представительных навесках, крупностью материала – 1,0 мм. Механическая оттирка проводилась в лабораторной флотомашине марки ФМ-1. Магнитная сепарация выполнялась ручным магнитом марки РЧ, электромагнитная сепарация - на универсальном электромагнитном сепараторе УЭМ-1. Химическое выщелачивание выполнено на материале, крупностью - 0,05 мм, в емкостях из термостойкого стекла при постоянной агитации. Истирание проб и продуктов обогащения для аналитических работ проводилось в механической агатовой ступке или вручную – в фарфоровой ступке [1].

Методика исследования. Анализ результатов, полученных при изучении вещественного состава представленного фарфорового камня месторождения «Джаны-Джол», показал, что использовать их в природном состоянии, в качестве сырья в стоматологии, невозможно. Для этого требуется провести ряд технологических операций, с целью улучшения их качества: повысить содержание оксида кремния и снизить содержание оксидов железа и алюминия.

1. Механическая оттирка и отделение шламистой части. Механическая оттирка исходного материала, крупностью 1,0 мм, проводилась во флотомашине в водной среде при отношении Ж : Т = 3 : 1, с последующей мокрой классификацией по классу 0,1 мм. Время проведения механической оттирки составило 30 минут. При этом преследовались цели – разрыхление (дезинтеграция) глинисто-слюдистого материала и механическая оттирка пленок гидроокислов железа за счет абразивного воздействия, при перетирании зерен друг о друга, в процессе перемешивания. Результаты механической оттирки приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты механической оттирки

Наименование продуктов	Выход, %	Оксид кремния (SiO ₂)		Оксид железа (Fe ₂ O ₃)		Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	
		Содержание	Распределение	Содержание	Распределение	Содержание	Распределение
Время оттирки 30 минут							
Исходная навеска	100,00	83,3	100,00	0,66	100,00	10,86	100,00
Шламы (-0,1 мм)	21,2	78,58	20,0	2,2	70,6	34,68	67,7
Зернистая часть (+0,1)	78,8	84,57	80,0	0,25	29,4	4,45	32,3

При тридцатиминутной механической оттирке и дальнейшей классификации по классу 0,1 мм, содержание оксида кремния в зернистом продукте повысилось с 83,3% до 84,57%; содержание оксида железа снизилось с 0,66 до 0,25%, а содержание оксида алюминия – с 10,86 до 4,45%.

2. Обогащение фарфорового камня по схеме «механическая оттирка – магнитная сепарация – электромагнитная сепарация». В составе природного фарфорового камня находятся минералы-носители железосодержащих вредных примесей (гематит, лимонит, турмалин и др.), обладают положительными значениями удельной магнитной восприимчивостью в отличие от фарфора, обладающего диамагнитными свойствами. Этот фактор обусловил возможность применения магнитной и электромагнитной сепараций для дальнейшей очистки полученного зернистого обогащенного продукта от железосодержащих минералов.

Электромагнитная сепарация проводилась при максимально возможной напряженности магнитного поля в 7000 эрстед. Результаты обогащения природного фарфорового камня по схеме «механическая оттирка – магнитная сепарация – электромагнитная сепарация» приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты обогащения природного фарфорового камня по схеме «механическая оттирка – магнитная сепарация - электромагнитная сепарация»

Наименование продуктов	Выход, %	Оксид кремния (SiO ₂), %		Оксид железа (Fe ₂ O ₃), %		Оксид алюминия (Al ₂ O ₃), %	
		Содержание	Распределение	Содержание	Распределение	Содержание	Распределение
Исходная навеска	100,00	83,3	100,00	0,66	100,00	10,86	100,00
Немагнитная фракция – обогащенные кварциты	77,0	86,0	79,5	0,12	14,2	0,95	6,7
Магнитная фракция – железосодержащий продукт	1,8	23,1	0,5	4,66	12,7	18,1	15,6
Шламы	21,2	78,58	20,0	2,2	70,6	34,68	67,7

Как видно из таблицы 4, доочистка зернистого кварцевого продукта магнитной и электромагнитной сепарацией позволяет снизить содержание оксида железа с 0,25% до 0,12%, оксида алюминия – с 4,45% до 0,95%. При этом содержание оксида кремния улучшилось до 86,0% [1]. В магнитной фракции содержание железа составило - 4,66%, оксида алюминия- 18,1%, оксида кремния составило- 23,1%.

3. Применение химического выщелачивания для обезжелезнения материала. Для наиболее полного удаления образований с внешней поверхности зерен фарфора и частично из микротрещин была испытана химическая доводка.

Для химической очистки применяют горячие растворы серной, соляной, щавелевой и фтористоводородной кислот. Нами были опробованы растворы щавелевой и соляной кислот. Условия выщелачивания показаны в таблице 5, результаты доводки фарфорового камня с применением химического выщелачивания приведены в таблице 6.

Таблица 5. Условия выщелачивания измельченного фарфорового продукта

Наименование параметра	Единица измерения	Величина параметра
Продолжительность процесса выщелачивания	минут	30
Температура пульпы	Градус (°C)	60-65
Отношение жидкого к твердому	Ж : Т	5 : 1
Концентрация щавелевой кислоты	%	15,0
Концентрация соляной кислоты	%	15,0

Пульпа (от лат. *pulpa* — мякоть) — смесь твёрдых частиц и жидкости, в которой они взвешены.

Таблица 6. Результаты доводки фарфорового камня с применением химического выщелачивания

Наименование продуктов	Выход, %	Оксид кремния (SiO ₂), %		Содержание, %			
		Содержание	Распределение	Fe ₂ O ₃ +FeO (общ. железо)	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅ ; В
Не обработанный продукт (исходный)	100	82,67	100,0	0,66	10,86	0,4	0,03
Зернистая часть	78,8	84,57	80,0	0,25	4,45	0,2	0,01
Немагнитная фракция - обогащенные кварциты	77,0	86,0	79,5	0,12	0,95	0,1	н/о

Концентрат после обработки 5% щавелевой кислоты	77,8	99,4	93,6 или 74,4 от руды	Не обнаружены	<0,1	Не обнаружены	Не обнаружены
Концентрат после обработки 15% соляной кислоты	78,4	99,7	94,6 или 75,2 от руды	Не обнаружены	<0,1	Не обнаружены	Не обнаружены

В таблице 7 приведены результаты полного химического анализа, на продуктах после кислотного выщелачивания.

Таблица 7. Результаты химического анализа проб после кислотного выщелачивания

Наименование элементов и соединений	Содержание после обработки, %	
	Щавелевой кислотой	Соляной кислотой
Оксид кремния	99,4	96,1
Оксид алюминия	<0,1	<0,1
Оксид железа (III)	0,0	0,0
Оксид железа (II)	0,0	0,0
Оксид титана	0,0	0,0
Оксид кальция	0,0	0,0
Оксид магния	0,0	0,0
Оксид марганца	0,0	0,0
Оксид натрия	0,0	0,0
Оксид калия	0,0	0,0
Оксид фосфора	0,0	0,0
Потери при прокаливании	0,0	0,0
Сера общая	0,0	0,0

Результаты исследований.

При проведении нами мокрой классификации дробленого материала (-1,0 мм) может быть получен продукт, по содержанию оксида кремния 98,56%, соответствующий техническим требованиям. Но по содержанию лимитируемых примесей (оксидов железа – 0,32%, алюминия – 0,92%, магния, кальция, фосфора, свинца и бора) фракция крупности -1,0 мм не отвечает техническим условиям, предъявляемым к сырью для стоматологии.

Основные испытания проведены на материале, крупностью -1,0 мм. Обязательной операцией в начале схемы является механическая оттирка мелко дробленого (до -1,0 мм) фарфорового продукта с последующим отделением от зернистой части глинисто-слюдисто-шламистого продукта, содержащегося в дробленном исходном материале. При этом удаляется значительная часть лимитируемых соединений, а содержание кремнезема повышается до 98,75% против 83,3% в исходном сырье. Дальнейшее повышение обогащенного фарфорового продукта зависит в основном от содержания примесей в них. С целью последующего обезжелезнения фарфорового продукта были опробованы ряд технологий, включающих сочетание механической оттирки с другими методами обогащения.

Наиболее эффективной технологией обогащения природного фарфорового камня месторождения «Джаны-Джол» явилась технология, включающая дробление природного материала до крупности - 1,0 мм, механическая оттирка, дешламация по классу -0,1мм, магнитная и электромагнитная сепарации зерновой части, и химическое выщелачивание немагнитной фракции, измельченной в фарфоровой ступке до 100% - 0,074 мм.

Нами был получен следующий результат: после механической оттирки содержание оксида железа составило - 0,25%, при использовании магнитной сепарации и электромагнитной сепарации содержание железа снизилось до 0,12%. При применении химического выщелачивания горячим 15%-ным раствором соляной кислоты и 5% раствором щавелевой кислоты содержание оксида алюминия <0,1%, оксиды железа, кальция, фосфора и бор или минералы, их содержащие, спектральным и минералогическим анализом не обнаружены. По вещественному составу и технологическим свойствам природный фарфоровый камень месторождения «Джаны-Джол» является перспективным сырьем для получения природного концентрата, пригодного в стоматологии.

Литература

1. Амираев У. А., Даутова А. И., Жекишева С. Ж. Возможность использования природного фарфорового камня месторождения «Джаны-Джол» (Учкурт) в ортопедической стоматологии (после обогащения). // Проблемы современной науки и образования. Иваново, 2016. № 26 (68). С. 100-108.

2. *Жекишева С. Ж., Амираев У. А., Даутова А. И., Глубоков В. А.* Петрогенетика фарфорового камня месторождения Джаны-Джол (Учкурт) Кыргызской Республики. // Проблемы современной науки и образования. Иваново, 2016. № 8 (50). С. 157-161.
3. *Карретти Р.* Фронтальная эстетика с помощью металлокерамики / Р. Карретти // Зубной техник, 2011. № 4. С. 30-32.
4. *Масленникова Г. Н., Жекишева С. Ж., Кудряшов Н. И.* Керамическое сырье Центральной Азии. Б.: изд-во «Технология», 2002. 231 с.
5. *Setch R.* Металлокерамика – золотой стандарт часть 1/ R. Setch // Новое в стоматологии, 2011. № 8. С. 94-99.