

УДК 666.297

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.175922

## Розробка складу ангобу з використанням фармацевтичних скловідходів для глазурованого керамограніту

Н. М. Самойленко, Л. П. Щукіна, А. О. Баранова

*Представлені результати досліджень застосування фармацевтичних відходів зі скла, що являють собою суміш використаних медичних ампул, у виробництві керамічної плитки. Утилізація таких відходів зменшує негативний вплив на довкілля та сприяє збереженню мінеральної сировини. При цьому екологічно безпечне поводження з ампульними формами фармацевтичних відходів зі скла на стадії утилізації передбачає вилучення з них залишків лікарських препаратів.*

*Експериментально та теоретично обґрунтовується доцільність використання очищених від залишків лікарського препарату скляних ампул у якості флюсуючого компоненту ангобних покриттів для глазурованого керамограніту.*

*Проведено порівняльний аналіз шихтового складу ангобів різних виробників та хімічних складів флюсуючих матеріалів, що є компонентами даних ангобів. Визначено, що хімічний склад фармацевтичних скловідходів дозволяє припустити схожість основних властивостей розплавів цих відходів та ангобних склофритт.*

*Розглянуто залежність в'язкості розплавів ангобних склофритт від температури. Встановлено, що за розрахунковими значеннями в'язкості розплавів та експериментально визначеними характеристиками плавкості скловідходи можуть служити заміниками коштовних ангобних фритт при їх використанні з іншими традиційними компонентами ангобів.*

*Методом рентгенівської спектрометрії визначено хімічний склад відходів та базової ангобної фритти. За допомогою термомікроскопа MISURA досліджено характеристики плавкості. Визначено dilatометром DIL402PC температурний коефіцієнт лінійного розширення скломатеріалів*

*Проведено дослідження по розробці ангобних покриттів з використанням фармацевтичних відходів зі скла для технології глазурованого керамограніту з температурою випалу 1185 °С. Визначено раціональний шихтовий склад глянцевого ангобу з білизною 76 %, що містить 30 мас. % скловідходів. Отримана ангобована плитка з водопоглинанням 0,3–0,4 % і границею міцності при згині 52–54 МПа*

*Ключові слова: фармацевтичні відходи зі скла, глазурований керамограніт, ангоб, шихтовий склад*

### 1. Вступ

Утворення та накопичення відходів виробництва і споживання, а також особливості поводження з небезпечними відходами, є сучасною екологічною проблемою для більшості країн світу. В найбільшій мірі ця проблема вирішу-

ється розробкою досконалих технологій утилізації відходів, до яких, в першу чергу, відносяться ресурсоцінні.

Лікарські засоби займають виключне місце у забезпеченні здоров'я людей та у ветеринарії. У всьому світі існує чітка тенденція збільшення випуску ліків, а значить, і утворення відходів після використання лікарського препарату.

Серед фармацевтичних відходів зі скла (ФВС) найбільшу ресурсну цінність мають відходи, що представляються ампулами, флаконами, пляшками. Але одним із найбільш поширених видів таких відходів є скляні ампули, що утворюються після проведення медичних процедур та містять залишки лікарського препарату. Такі ампульні скловідходи є факторами ризику для навколишнього природного середовища та здоров'я людини і вимагають екологічно безпечного поводження. Тому всі стадії утилізації даних відходів повинні здійснюватись з урахуванням попередження негативного впливу на довкілля.

Медичне скло, з якого виготовлені ампули, є цінним вторинним ресурсом, що при використанні у виробництві певних будівельних матеріалів може сприяти збереженню мінеральної сировини та поліпшенню характеристик ведення технологічного процесу.

Виготовлення керамограніту відноситься до галузі найбільш сучасних технологій керамічного виробництва, що у теперішній час активно розвивається. При цьому передбачається використання енергозберігаючих технологічних процесів та залучення ресурсоцінних відходів.

Виробництво керамограніту здійснюється за технологією однократного нетривалого за часом випалу за температур  $\sim 1200$  °С, а декорування плиток проходить у два етапи з ангобуванням, глазуруванням і декоруванням. Серед цих покриттів надважливу функцію поєднання між собою керамічної основи і наступних покривних шарів виконують саме ангобні покриття, забезпечуючи функціонування всієї системи «кераміка – покриття»

До ангобного покриття, як проміжного шару між керамікою і поливним покриттям, висувається цілий ряд складних вимог. Такі вимоги включають гарну покриваність, оскільки цей шар повинен повністю приховати невеликі дефекти лицьової поверхні та небажаний колір керамічного черепка. Крім того, необхідна висока білизна та рівність поверхні, високий ступінь адгезії з керамічним черепком і поливним покриттям, узгодженість характеристик плавкості та коефіцієнту теплового розширення кераміки, ангобу і поливи. До того ж, з урахуванням економічних та екологічних вимог сьогодення, склади ангобів мають бути ресурсощадними та безпечними в екологічному відношенні. Тому опрацювання нових складів ангобів з використанням відходів промисловості та побуту для різних видів керамічних плиток, завжди є актуальною задачею, зокрема і в технології керамограніту.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Фармацевтичні скловідходи входять у склад медичних і включають ліки з вичерпаним терміном дії, частково використані флакони, ампули і т. д. З екологічної точки зору фармацевтичні відходи зі скла розглядають як небезпечні, що негативно впливають на здоров'я людей, природні водні об'єкти та наземні

екосистеми [1, 2]. Шкідлива дія таких відходів обумовлюється знаходженням у них залишків фармацевтичних речовин та мікроорганізмів [2, 3]. Наявність у ФВС залишків ліків та забруднення патогенною флорою ускладнюють поводження з відходами та утилізацію. При цьому особливого поводження потребують інфіковані відходи, які у медичних закладах складають 10–15 % від загальної кількості відходів [4].

Досить поширеним у країнах світу методом утилізації небезпечних, в першу чергу, інфікованих фармацевтичних відходів є спалювання. Автори [5] розглядають еколого-економічні аспекти утилізації медичних відходів, що у тому числі містять скло.

Посилаючись на [6] підкреслюється, що висока вартість утилізації приводить до того, що у Китаї дві третини інфікованих відходів утилізуються небезпечними способами. Зазначається, що на підприємстві по переробці медичних відходів зібрані відходи з вмістом 10 % скла піддаються піролізу при температурі 900–1100 °С. Технологія піролізу у більшості випадків надає можливості використовувати певний відсоток рідких фракцій. Але при такому способі медичне скло корисно не використовується, а також формуються шкідливі викиди, які потребують високого ступеню очистки та ретельного моніторингу. Крім того, виникають і технічні труднощі. Як зазначається [7], медичне скло, що попадає у печі спалювання, плавиться та перетворюється у шлак, який прилипає до внутрішніх стінок обладнання.

Фармацевтичні відходи також спалюються у цементних печах [8]. При цьому органічні речовини розпадаються та можуть контактувати з клінкером, а також утворювати небезпечний викид, що є негативними явищами.

У огляді [1] приводяться дані щодо поводження із золою, яка утворюється при спалюванні фармацевтичних відходів. Зола накопичується на полігоні і це стає небезпечним для ґрунтових вод. Таку золу пропонується використати у виробництві цегли, що дозволить зменшити використання природних ресурсів при виготовленні цієї продукції.

Джерелами утворення та накопичення відходів є медичні заклади, фармацевтичні виробництва, аптечні мережі, населення та ін. [9]. У літературних джерелах, як правило, наводяться статистичні дані щодо загального обсягу утворення медичних відходів. Проте відомо [10], що у великих лікарнях скляні медичні відходи утворюються в об'ємі більше ніж 40 кг/день. Автори [3] з посиланням на розрахунки [11] щодо прогнозу утворення медичних відходів за рік вказують, що 11,0 % від загальної маси відходів обсягом в 1 млн т припадає на скляні флакони. Зважаючи на те, що при проведенні медичних процедур використовується більше лікарських препаратів у ампульній формі ніж у флаконах, можливо вважати, що відсоток ампульних скловідходів буде ще більшим. Зазначене дає підставу стверджувати, що обсяги утворених та накопичених ФВС можуть бути достатніми для утилізації у промисловому виробництві.

Відходи склобою відносяться до цінної вторинної сировини, що при утилізації може сприяти економії мінеральних ресурсів та зменшенню негативного впливу відходів на довкілля. Крім того, позитивним ефектом при цьому може бути потенційна можливість економії енергоресурсів та зниження викидів пар-

никових газів. Цей факт обумовлюється тим, що склОбій при плавленні має більш низькі вимоги до споживання енергії ніж мінеральна сировина (наприклад, при виробництві скла) [12].

В роботах [13, 14] досліджено використання вторинного скла для ангобів: повна заміна скляної фритти переробленим склом у ангобових композиціях [13], а також керамічного шламу та вторинного скла для одержання ангобів для керамічної плитки [14]. Проведені дослідження вказують на можливість введення скловідходів у склад покриттів для керамічної плитки, але не стосуються використання тих відходів, що являють суміш різних марок медичного скла, забрудненого органічними речовинами.

Разом з тим, в роботі [3] приводяться результати експериментів щодо утилізації скляних флаконів, які містять залишки пеніциліну. Показано, що такі відходи є небезпечними та важко утилізуються. Запропонований процес вилучення наноскла з використаних флаконів передбачає подрібнення, при якому може досягатись температура 476 °С та мікроорганізми знищуються. Але даний підхід до знешкодження рідинних лікарських препаратів, що залишились у ампульних скловідходах, у операціях утилізації медичного скла у керамічному виробництві не може бути використаним. На відміну від флаконів, що містять тільки порошок бензилпеніциліну натрієвої солі, у ампульних відходах знаходяться залишки фармацевтичних речовин широкого спектру органічних сполук. При вивільненні з ампул та у процесі подрібнення відходів речовини змішуються, взаємодіють між собою, утворюють похідні сполуки, що у подальшому може негативно впливати на процеси одержання якісного виробу та екологічність процесу.

Таким чином, у науковій літературі недостатньо представлені дослідження щодо утилізації фармацевтичних відходів зі скла, забруднених залишками лікарських препаратів, що ускладнюють екологічно безпечну промислову переробку. Тому потребує вирішення проблема пошуку еколого-економічних та технологічно доступних шляхів утилізації даних відходів, зокрема через розробку складу ангобу для глазуrowаного керамограніту.

### **3. Мета і завдання дослідження**

Метою дослідження є розроблення ангобних покриттів з використанням звільнених від залишків лікарського препарату фармацевтичних відходів зі скла для технології глазуrowаного керамограніту з прийнятою у промисловості температурою випалу 1185 °С.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- провести аналіз фізичних і хімічних властивостей ФВС та класичних шихтових матеріалів і визначити можливість використання відходів як флюсуючого компонента ангобів;
- розробити рецептурний склад шихти для ангобу, що містить ФВС, проаналізувати вплив фармацевтичних забруднювачів на технологічні операції та рекомендувати спосіб попередження надходження забруднювачів у докільця;

– визначити основні технічні характеристики плиток з ангобним покриттям, що одержане на основі розробленого шихтового складу ангобу, та проаналізувати економію первинних сировинних матеріалів.

#### **4. Матеріали та методи досліджень при розробленні ангобних покриттів з добавкою фармацевтичних скловідходів**

Дослідження проводились із сумішшю скляних ампул, що містили залишки різних фармацевтичних препаратів: рибоксін, панангін, тризипін, аскорбінова кислота, нуклео ЦФМ форт, кетанов, дібазол, диклофенак та ін.

Перелік препаратів – це приклад залишків препаратів у ФВС.

Суміш складалась з ампул місткістю 5 мл – 40 %, 2 мл – 30 %, 10 мл – 25 %, інші – 5 %.

Як сировинні компоненти для приготування ангобів використовували: типову ангобну фритту № 2, глину марки «Веско–Прима» (Україна), глинозем марки Г–ОО, пісок кварцовий Новоселівського родовища (Україна), каолін марки КН–83 Глуховецького родовища (Україна), цирконовий концентрат марки КЦП–63, триполіфосфат натрію, фармацевтичні відходи зі скла (ФВС).

Ангобні шлікери готувалися методом мокрого помелу компонентів у лабораторних кульових млинах ємністю 1,0 л і наносилися на відпресовані і висушені плитки методом поливу. Після підсушки плитки проходили випал тривалістю 42 хв за максимальної температури 1185 °С в печі FMS–2500 (SACMI, Італія).

Хімічний склад скломатеріалів визначали методом рентгенівської спектроскопії з використанням флуоресцентного спектрометру моделі AXIOSmA (Голландія). Для дослідження характеристик плавкості скломатеріалів (температур початку усадки, розм'якшення, утворення сфери, напівсфери і плавлення) застосовували термомікроскоп MISURA (Німеччина). Для визначення температурного коефіцієнту лінійного розширення скломатеріалів використовували дилатометр DIL402PC (Німеччина).

В'язкість розплавів скловідходів і склофритт визначали розрахунковим шляхом за методикою В. І. Голеуса [15]. Ця методика базується на використанні експериментально-статистичної математичної моделі, отриманої методом множинної кореляції експериментальної вибірки, яка включала 1270 значень в'язкості розплавів скла різного хімічного складу в інтервалі температур 520–1800 °С. Відхилення розрахункового значення десятичного логарифма в'язкості від експериментального не перевищує  $\pm 0,033$  (Па·с).

#### **5. Експериментальна частина по розробці шихтового складу ангобу для глазурованого керамограніту**

##### **5.1. Аналіз фізичних і хімічних властивостей ФВС та класичних шихтових матеріалів для одержання ангобного покриття**

Найбільш розповсюдженими сировинними матеріалами для ангобів є високосортні білопалені глини і каоліни, різні фритти, кварцовий пісок, глинозем, цирконовий концентрат. Основні шихтові складу ангобів для виробництва гла-

зурованих керамічних плиток, що випускаються на комплектному обладнанні провідної італійської фірми “Sacmi”, представлені в табл. 1.

Як видно з даних табл. 1, флюсуючим компонентом ангобів є білі фритти, які використовують в кількості 28–30 мас. %. За хімічним складом цих та інших фритт, наведеним в табл. 2, можна зробити висновок, що основою скломатриці фритт білоруського та українського виробництва є система ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  –  $\text{CaO}$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$ ) на відміну від турецької та іспанської фритт, отримуваних на основі безборної системи ( $\text{Na,K}$ ) $_2\text{O}$  –  $\text{CaO}$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$ .

Хімічний склад ФВС відноситься до борвмісної системи  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{CaO}$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$ , що дозволяє припустити схожість основних властивостей розплавів цих скловідходів та українських склофритт, зокрема їх в'язкості – як характеристики, що визначає температурні границі процесу плавлення. Для кількісної оцінки в'язкості розплавів були розраховані значення цієї властивості за експериментально-статистичною моделлю В. І. Голеуса, яка має наступний загальний вид:

$$\lg \eta = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + \frac{b}{T},$$

де  $\eta$  – в'язкість склорозплаву;  $a_i$ ,  $b$  – емпіричні коефіцієнти регресії;  $x_i$  – вміст компонентів у склі, мол. %;  $T$  – температура, К;  $n$  – кількість компонентів скла.

Вихідними даними для розрахунку слугували хімічні склади ФВС і склофритт (табл. 2), коефіцієнти регресії для компонентів склорозплавів з докладним описом допустимих меж їх вмісту та значень середньоквадратичного відхилення наведені в роботі [15]. В результаті розрахунку отримані значення в'язкості склофритт та ФВС в інтервалі температур 700–1200 °С з кроком в 50 °С, з використанням яких побудовано графічну інтерпретацію температурної залежності в'язкості розплавів (рис. 1).

З рис. 1 видно, що найбільш близькою за значеннями в'язкості розплавів до скловідходів є фритта X–5, фритти № 2 і X–28 за цією характеристикою відрізняються, але несуттєво. В той же час, виходячи з наведених графічних залежностей, для українських фритт № 2 і X–28 прогнозується менша температура плавлення (1200 °С), яка відповідає в'язкості  $10^2$  Па с, ніж для фармацевтичних відходів. Для цих скловідходів температура, що відповідає в'язкості  $10^2$  Па с, є вищою і становить 1300 °С. Для дотримання температури випалу на заданому рівні (1185 °С) скловідходи необхідно комбінувати з більш легкопкою фриттою.

Таблиця 1

Шихтовий склад ангобів різних виробників, що призначені для одноразового випалу керамічних плиток

Найменування матеріалів	Склад ангобів, мас. %*			
	Саcмі, Білорусь	Саcмі, Україна	Саcмі, Україна	Саcмі, Україна
Флюсуючий компонент (ангобні фритти)	30,0 (фритта Х-5)	30,0 (фритта № 2)	30,0 (фритта Х-28)	28,0 (фритта № 2)
Пісок кварцовий марки ОВС-0,5-1	30,0	25,0	24,0	31,5
Глини марок «Веско-Екстра», «Веско-Прима»	20,0	13,0	22,0	14,0
Каоліни марок П-2, КН-83	–	8,0	–	9,0
Глинозем марки Г-00	–	10,0	11,0	11,0
Цирконовий концентрат марок КЦП-45, КЦП-63	20,0	14,0	13,0	6,5

\* Примітка: для максимальних температур випалу 1160–1200 °С з тривалістю 39–43 хв.

Таблиця 2

Хімічний склад флюсуючих матеріалів для ангобів різних виробників

Оксиди	Вміст оксидів, мас. %					
	ФВС (суміш медичних ампул)	Фритта ангобна Х-5 (Білорусь)	Фритта ангобна № 2 (Україна)	Фритта ангобна Х-28 (Україна)	Фритта ангобна № 5260 (Турція)	Фритта ангобна FSAE 9410 (Іспанія)
SiO <sub>2</sub>	74,28	51,23	51,41	48,20	61,48	53,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,36	12,78	8,11	7,27	6,28	10,20
MgO	0,04	0,38	1,70	0,10	0,13	0,19
CaO	2,60	3,56	18,30	4,97	15,27	19,04
BaO	0,29	–	–	1,86	0,26	1,13
ZnO	–	–	3,08	2,35	0,67	–
Na <sub>2</sub> O	7,70	11,27	1,23	6,19	3,64	0,14
K <sub>2</sub> O	0,70	4,51	3,34	1,41	0,36	3,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,18	0,21	0,12	0,18	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,08	0,03	0,03	10,98	12,35
ZrO <sub>2</sub>	0,03	10,63	7,95	8,72	0,75	0,25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,92	5,38	4,64	18,78	–	–

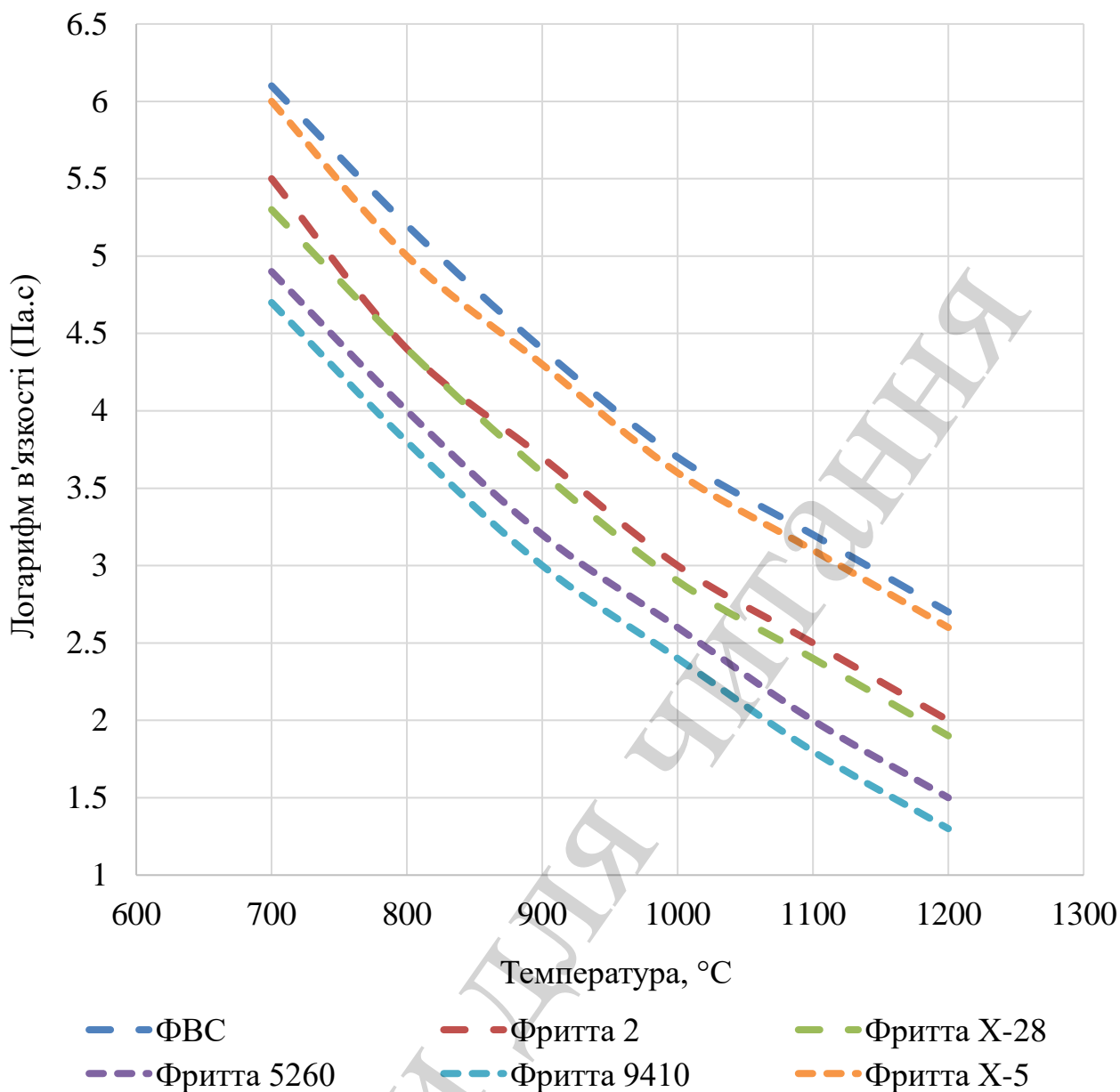


Рис. 1 Залежність в'язкості розплавів склофритт від температури

Фритта Х-28 є багатоборною і кошовною, тому подальші дослідження з нею не проводились. Доцільним було проведення експериментальних досліджень ФВС та фритти № 2. Термомікроскопічні та дилатометричні характеристики фритт приведені у табл. 3.

Виходячи з даних табл. 3, фармацевтичні скловідходи цілком можуть бути використані як флюсуєчий компонент ангобів і слугувати заміником фритти № 2, враховуючи схожі показники їх плавкості і теплового розширення.



Таблиця 3

Характеристика плавкості і теплового розширення флюсуючих матеріалів

Показник	Флюсуючий матеріал	
	ФВС	Фритта № 2
Температура початку усадки, °С	740	840
Температура розм'якшення, °С	900	980
Температура утворення сфери, °С	1000	1060
Температура утворення напівсфери, °С	1110	1160
Температура плавлення, °С	1295	1235
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^6$ град <sup>-1</sup>	7,74	6,10

## 5. 2. Підготовка скловідходів до введення в шихту ангобу та розробка складу ангобу

Відходи скляних ампул, що поступають на утилізацію, не є чистим матеріалом. Склобій, який використовується для приготування ангобів, не повинен містити сторонніх домішок і забруднень, у тому числі фармацевтичних речовин. З урахуванням цього для гарантування високої якості покриттів відходи проходили очистку. У лабораторних умовах ампули поміщали у спеціальну ємність та роздавлювали. Суміш скляних уламків відділялась на ситі, залишки лікарського препарату утворювали розчин. Далі цей розчин фільтрували, а дрібні часточки скла збирали і додавали до основного складу раніше подрібнених ампул. Ампульні скловідходи, які використовувались для дослідження, не мали забруднення зовнішньої поверхні, а розчин, що утворився, був малотоксичним. Зважаючи на це, розчин, що містив фармацевтичні речовини, розбавляли водою у співвідношенні 1:100 та зливали у каналізацію.

У подальшому, при промисловому впровадженні результатів даних досліджень, для очищення стічних вод, які утворилися при вилученні з ампул залишків фармацевтичних речовин, пропонується використання електрохімічної деструкції [2].

Очищені скловідходи використовувались для розробки рецептурних складів ангобів, наведених в табл. 4. За основу було прийнятий підхід щодо зменшення вмісту кошовної фритти ангобної № 2 за умови введення у шихту максимальної кількості ФВС. Інші компоненти змінювались з урахуванням їх впливу на білизну зразків.

На основі розроблених рецептур (табл. 4) методом мокрої помелу у лабораторних кульових млинах були приготовлені ангобні шлікери з наступними технологічними параметрами: густина 1,80–1,82 г/см<sup>3</sup>, плинність – 34–35 с по Форду, вологість – 34–35 %. Тонина помелу шлікерів контролювалася залишком на ситі № 0045, який мав становити не більше 1 мас. %.

Поряд з цим була приготовлена класична шихта для виробництва керамограніту. Підготовку маси здійснювали шлікерним способом у лабораторному кульовому млині ємністю 7 л до заданої тонини помелу (залишок на ситі № 0063 не більше 1 %). Далі шлікер з вологістю 38 % зневоднювали у відкритих гіпсових фор-

мах, отримані підсушені коржі подрібнювали і далі ще підсушували, а потім з них готували прес - порошок з пологістю 5–6 %. Пресування плиток розміром (110×85×8) мм здійснювали на лабораторному пресі РН–25 (Gabbrielli, Італія) при максимальному питомому тиску пресування 32 МПа. У подальшому плитки висувалися у сушильній шафі до кінцевої вологості 0,2–0,3 %. На висушені плитки за допомогою спеціальної кювети методом поливу наносили ангобні шлікери. Після підсушки плитки з покриттям проходили цикл випалу тривалістю 42 хв за максимальної температури 1185 °С у печі FMS–2500 (Sacmi).

Таблиця 4  
Шихтовий склад ангобів

Найменування матеріалу, мас. %	Ангоб						
	Базовий	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Фритта ангобна № 2	28,0	12,0	25,0	12,0	15,0	18,0	22,0
Глина марки «Веско–Прима»	14,0	21,0	21,0	13,0	13,0	13,0	12,0
Глинозем марки Г–ОО	11,0	7,0	7,0	7,0	9,0	10,0	8,0
Пісок кварцовий скляний	31,5	20,0	20,0	12,0	12,0	8,0	11,0
Каолін КН – 83	9,0	–	–	12,0	12,0	11,0	12,0
Цирконієвий концентрат КЦП–63	6,5	5,0	5,0	9,0	9,0	10,0	7,0
Скlobій (ФВС)	–	35,0	22,0	35,0	30,0	30,0	28,0
Триполіфосфат натрію	0,6	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,4

### 5. 3. Визначення технічних характеристик плиток з ангобним покриттям

Візуальна оцінка поверхні ангобів показала, що усі мали глянцевою поверхню і характеризувалися досить високою білизною (рис. 2). Для визначення цієї властивості ангобів використовувався прилад типу ФБ–2 в якому за еталон білизни прийнята баритова пластинка, білизна якої становить 99,6 %. Найбільшою білизною характеризується покриття складу № 5 з більшим глянцем ніж у інших, яке й було прийнято за оптимальне. На показник білизни ангобу за даним складом вплинуло співвідношення речовин, які формують білизна покриття: 11,0 мас. % каоліну КН–83, 10 мас. % глинозему Г–ОО та 10,0 мас. % цирконієвого концентрату КЦП–63.

Плитки з ангобним покриттям № 5 випробовувались на відповідність їх основних властивостей вимогам ДСТУ Б В 2.7–282:2011 «Плитки керамічні. Технічні умови». Водопоглинання плиток склало 0,3–0,4 %, границя міцності при згині 52–54 МПа, що відповідає вимогам стандарту до високоміцних плиток типу керамограніту. Таким чином, ангоб з вмістом ФВС не погіршив показники основи плитки.

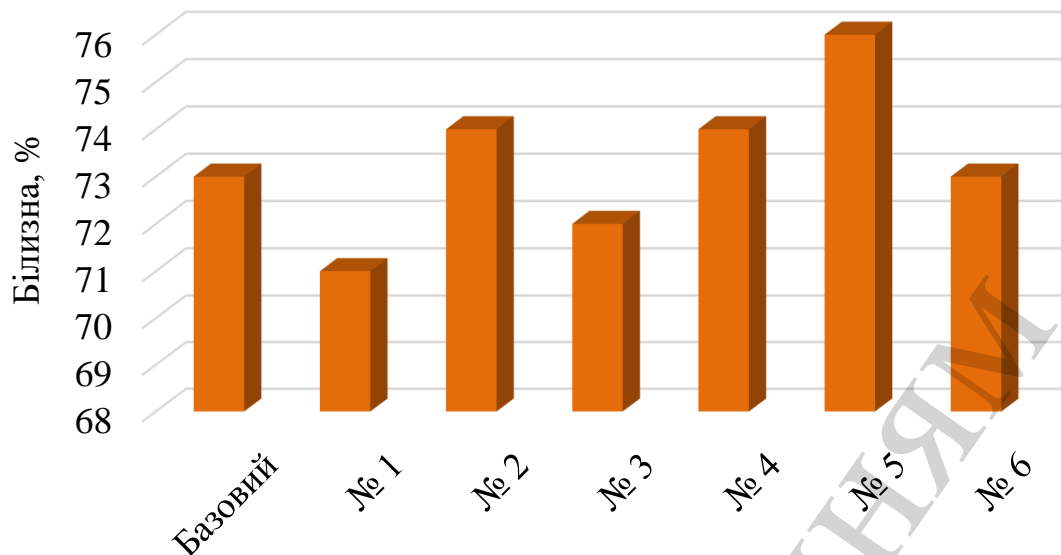


Рис. 2 Показники білизни ангобних покриттів

Дослідження показали доцільність використання фармацевтичних скловідходів у складах ангобів в кількості 30 % мас.

Застосування ангобу № 5 у порівнянні з базовим складом дозволяє:

- на 10 % зменшити кількість коштовної ангобної фритти № 2;
- на 1 % зменшити вміст глини «Веско – Прима» та глинозему;
- на 23 % знизити кількість кварцового піску скляного;
- на 0,15 % зменшити вміст в складі ангобу алергоактивного триполіфосфату натрію.

Це доводить екологічну та економічну доцільність використання фармацевтичних скловідходів у виробництві керамічної плитки типу керамограніту.

## **6. Обговорення результатів щодо розробки складу ангобу з використанням фармацевтичних скловідходів для виробництва глазурованого керамограніту**

Фармацевтичні речовини, що містяться у ампулах, можуть негативно вплинути на якість ангобу. В даних дослідженнях з ампул була вилучена невелика кількість фармацевтичних речовин, які були після розбавлення скинуті у каналізацію. При запровадженні результатів даних досліджень у виробництво операції вилучення фармацевтичних речовин із забруднених ампул доцільно проводити шляхом подрібнення ампул та промивки утвореного склобою водою. Утворені при цих операціях стічні води містять суміш різних фармацевтичних препаратів, що у тому числі відносяться до сполук, які важко розкладаються. З урахуванням цього очистку стічних вод доцільно проводити методом електрохімічної деструкції, що дозволяє повністю мінералізувати суміші фармацевтичних речовин. Даний спосіб авторами розглядався стосовно утилізації фармацевтичних відходів зі скла [11]. Таким чином, запропонований у роботі підхід та

проведені раніше дослідження дозволяють комплексно забезпечити екологічно безпечну утилізацію фармацевтичних скловідходів при виготовленні ангобів.

Фармацевтичні скловідходи, у тому числі у виді скляних ампул, утворюються у великих обсягах. Джерелами утворення та накопичення є медичні заклади, фармацевтичні виробництва, аптечні мережі, населення та ін. [14]. Так, тільки у великих лікарнях скляні медичні відходи, куди входять і фармацевтичні, кожного дня утворюються в об'ємі більше ніж 40 кг [15]. Зазначене дає підставу стверджувати, що обсяги відходів можуть бути достатніми для утилізації у промислового виробництві керамограніту.

Проведені дослідження показали, що у склад ангобів для глазурованого керамограніту можливо введення 30 мас. % склобою ампул, що не містить залишків фармацевтичних речовин та інших домішок. У порівнянні з базовим складом, що вибраний у процесі дослідження (табл. 4), в оптимальному шихтовому складі ангобу № 5 зменшується вміст коштовної ангобної фритти (на 10 %), глини та глинозему (на 1 %), кварцового піску скляного (на 23,5 %), а також шкідливого триполіфосфату натрію, що дозволяє економити мінеральну і синтетичну сировину.

До флюсуючих компонентів ангобів відносяться коштовні білі фритти, часткова заміна яких у складі шихти можлива матеріалами, що мають схожі хімічні та фізичні характеристики. Медичне скло, з якого виготовлені ампульні ФВС, містить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Крім того, у деякі марки такого скла включають  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{BaO}$ . Основою скломатриці українських фритт є борвмісна система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Наявність у ФВС оксидів, що входять у дану систему, дозволяє припустити схожість основних властивостей розплавів відходів та українських склофритт.

Встановлена за методикою Голеуса В. І. залежність в'язкості склофритт від температури показує, що ФВС доцільно вводити у склад ангобної шихти замість фритти № 2, що має подібну скломатрицю та температуру плавлення (1200 °C). Результати визначених характеристик плавкості і теплового розширення цієї фритти та ФВС показали наближеність їх значень. Термомікроскопічні показники ФВС та фритти різнились на 50–100 °C, а температурний коефіцієнт лінійного розширення на  $-1,64 \times 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

При проведенні експериментальних досліджень із забрудненими фармацевтичними речовинами відходами, зафіксовано спінювання ангобного шлікеру та після його приготування парогазовий викид з млину. Цей факт пов'язується з переходом у газову фазу залишків рідинних лікарських засобів, що вивільнились з ампул. Такий стан шлікеру не відповідає технологічним вимогам для нанесення ангобу на плитку, так як не може забезпечити цільність покриття. З екологічних позицій утворення викидів у даному процесі недоцільно, з урахуванням вимог, що ставляться до промислових викидів [16]. Подальші дослідження проводилися з попередньо підготовленими ФВС, ефекту спінювання шлікеру та здійснення викиду з обладнання не спостерігалось.

З урахуванням зазначеного подальші дослідження проводилися з попередньо підготовленими ФВС і ефекту спінювання шлікеру та здійснення викиду не спостерігалось.

Для очистки ФВС від залишків лікарських препаратів перед введенням у шихту необхідно провести подрібнення відходів та промивку водою. Стічні води, що утворюються при цьому, містять залишки препаратів різних фармацевтичних груп та у тому числі сполуки, що важко піддаються деструкції. Очистка таких вод від суміші фармацевтичних речовин до повної мінералізації можлива з використанням електрохімічної деструкції, що підтверджується результатами дослідження [2].

Розробка складу ангобу враховувала вимоги Директиви 2008/98/ЄС про відходи щодо максимального рециклінгу відходів [17]. Завдання зменшення використання природної сировини та інших матеріалів при розробці складу ангобу з ФВС базувалось на тенденції одночасного зменшення (від 28 мас. %) у шихті маси фритти та підвищення вмісту ФВС. При можливості введення у шихту ФВС від 28 до 35 % білизна ангобу забезпечувалась зміною вмісту у шихті таких компонентів як каолін та цирконієвий концентрат. У порівнянні з базовою шихтою вміст каоліну підвищився на 2 мас. %, а цирконієвого концентрату – на 3,5 мас. %. Наявність у ФВС більшої кількості  $\text{SiO}_2$  ніж у порівняльній шихті, надало можливості знизити у розробленій шихті використання піску кварцового скляного на 23,5 мас. %.

Проведені дослідження показали, що склобій ампул може служити заміником коштовних фритт у складі ангобів для глазурованого керамограніту і виконувати функцію флюсуєчого компоненту ангобів. Розроблений шихтовий склад ангобу дозволяє зменшити використання коштовних сировинних матеріалів та враховує специфічні екологічні характеристики фармацевтичних скловідходів, які є компонентами шихти.

Отримані експериментальні результати можуть бути використані на профільних керамічних підприємствах, які реалізують ресурсощадний шлях свого розвитку, при виготовленні глазурованого керамограніту швидкісного випалу за температур 1180–1200 °С. Предметом подальших досліджень в даному напрямку може бути розробка складів штучних сумішей із заданою температурою топлення за участі відходів ФВС, які б використовувалися для створення текстурних декоративних ефектів на поверхні керамогранітної плитки.

## 7. Висновки

1. Встановлено, що ФВС, які являють собою суміш різних марок медичного скла, за хімічним складом відносяться до борвмісної оксидної системи, що є основою скломатриці українських склофритт, але відрізняються від них підвищеним вмістом  $\text{SiO}_2$ . Розплав ФВС за температури випалу керамограніту характеризується більшою в'язкістю ( $10^{2,8}$  Па·с) ніж обрана для досліджень фритта № 2 ( $10^{2,1}$  Па·с). Така різниця у в'язкості розплавів не дозволяє здійснити повну заміну фритти у складі ангобу і потребує їх сумісного використання. Визначені термомікроскопічні та дилатометричні характеристики ФВС та фритти показали наближені значення: температурні показники плавкості різнились на 50–100 °С, а температурний коефіцієнт лінійного розширення – на  $1,64 \times 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Встановлені хімічні та фізичні властивості ФВС дозволяють рекомендувати їх як флюсуєчі компоненти ангобів.

2. Фармацевтичні відходи скла містять залишки фармацевтичних речовин, які негативно впливають на якість ангобного покриття і в ході технологічної операції здатні утворити забруднений викид. Запропоновано екологічно безпечний спосіб попереднього очищення скловідходів, який полягає в промиванні водою подрібнених ампул з подальшим очищенням утворених стічних вод способом електрохімічної деструкції до повної мінералізації фармацевтичних речовин, що важко розкладаються.

З використанням очищених ФВС розроблено склад ангобу для глазурованого керамограніту, який дозволяє ввести у шихту 30 % мас. відходів та зменшити кількість природних сировинних матеріалів, кошовної ангобної фритти і розріджувача.

3. Отримана ангобована керамічна плитка для температури випалу 1185 °С з водопоглинанням 0,3–0,4 % і границею міцності при згині 52–54 МПа, що відповідає вимогам стандарту до високоміцних плиток типу керамограніту. Ангобне покриття характеризується високою білизною (75,8 %), що дозволяє отримувати акцентні кольори глазурованої поверхні. Визначено, що у порівнянні з базовим складом ангобу, запропонована шихта дозволяє зменшити на 10 % кількість ангобної фритти, на 1 % – глини «Веско–Прима» та глинозему, на 23 % – кварцового піску та на 0,15 % триполіфосфату натрію.

## Література

1. Rajbongshi, S, Dushyant, Y., Ullah, A. (2016). Pharmaceutical waste management: A review. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 3 (12), 192–206. URL: [https://www.researchgate.net/profile/Yamini\\_Shah2/publication/318440497\\_PHARMACEUTICAL\\_WASTE\\_MANAGEMENT\\_A\\_REVIEW/links/5969d57aa6fdcc18ea74c6f1/PHARMACEUTICAL-WASTE-MANAGEMENT-A-REVIEW.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Yamini_Shah2/publication/318440497_PHARMACEUTICAL_WASTE_MANAGEMENT_A_REVIEW/links/5969d57aa6fdcc18ea74c6f1/PHARMACEUTICAL-WASTE-MANAGEMENT-A-REVIEW.pdf)

2. Samoilenko, N., Yermakovych, I., Bairachnyi, V., Baranova, A. (2017). Implementation of the method of electrochemical destruction during disposal of pharmaceutical glass waste. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (10 (89)), 39–45. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109826>

3. Zhu, J., Chen, X., Ruan, J., Li, Y., He, E., Xu, Z. (2019). A safe and efficient technology of recovering nano glass from penicillin bottles of medical wastes. *Journal of Cleaner Production*, 229, 632–639. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.072>

4. Deva, L., Shah, C., Yagnik, B., Solanki, H., Linz Buoy G. (2019). Principles and Practices of Biomedical Waste Management: A Case Study of Selected Hospitals of Ahmedabad City. *Universal Review*, VIII (IV). 451–459. URL: <https://app.box.com/s/hxmnv55c07gbsj00m2ur8u3tkaxrf1ou>

5. Hong, J., Zhan, S., Yu, Z., Hong, J., Qi, C. (2018). Life-cycle environmental and economic assessment of medical waste treatment. *Journal of Cleaner Production*, 174, 65–73. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.206>

6. The 2017 Report on the State of the Ecology and Environment in China is hereby announced in accordance with the Environmental Protection Law of the

People's Republic of China. URL: <http://english.mee.gov.cn/Resources/Reports/soe/SOEE2017/201808/P020180801597738742758.pdf>

7. Jiang, X. G., An, C. G., Li, C. Y., Fei, Z. W., Jin, Y. Q., Yan, J. H. (2009). Fusibility of medical glass in hospital waste incineration: Effect of glass components. *Thermochimica Acta*, 491 (1-2), 39–43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.02.018>

8. Recommendation on the Disposal of Household Pharmaceuticals Collected by Take-Back Events, Mail-Back, and Other Collection Programs. Memorandum. URL: <https://archive.epa.gov/region02/capp/web/pdf/pharms-take-back-disposal.pdf>

9. Самойленко, Н. М., Баранова, А. О. (2017). Фармацевтичні відходи зі скла та їх ресурсна база в Україні. Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 23, 170–175. doi: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2017.23.27>

10. Sobia, M., Batool, S. A., Chaudhry, M. N. (2014). Characterization of hospital waste in Lahore, Pakistan. *Chinese Medical Journal*, 127 (9), 1732–1736.

11. Liu, Y., Ma, L., Liu, Y., Kong, G. (2006). Investigation of Novel Incineration Technology for Hospital Waste. *Environmental Science & Technology*, 40 (20), 6411–6417. doi: <https://doi.org/10.1021/es060190z>

12. Лазько, Е. А., Минько, Н. И., Бессмертный, В. С., Лазько, А. А. (2011). Современные тенденции сбора и переработки стекольного боя. Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова, 2, 109–112.

13. Dal Bó, M., Bernardin, A. M., Hotza, D. (2014). Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. *Journal of Cleaner Production*, 69, 243–249. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.088>

14. Nandi, V. S., Raupp-Pereira, F., Montedo, O. R. K., Oliveira, A. P. N. (2015). The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles. *Journal of Cleaner Production*, 86, 461–470. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.091>

15. Голеус, В. І. (2016). Основи хімічних технологій скла, скловиробів та склопокриттів. Дніпропетровськ: Літограф, 192.

16. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075>

17. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance). URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>