

УДК 666.295

*О.Ю. Федоренко, Н.М. Самойленко, А.О. Баранова, Г.В. Лісачук, Р.В. Кривобок***РОЗРОБКА СКЛАДУ МАТОВОЇ ПОЛИВИ З ВИКОРИСТАННЯМ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ СКЛОВІДХОДІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КЕРАМОГРАНІТУ****Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна**

У роботі показано перспективність застосування фармацевтичних скловідходів для часткової заміни високовартісних фрит у складі полив. За результатами рентгенофлуоресцентної спектроскопії визначено склад скловідходів і встановлено їх належність до групи луговмісних алюмоборосилікатних стекел. Результати термомікроскопічних і дилатометричних досліджень показали, що комбінування промислових безборних фрит і скловідходів дозволяє одержувати поливи, які за своїми технологічними характеристиками відповідають параметрам швидкісного випалу керамограніту. Встановлено умови застосування ресурсоцінних скловідходів у складі полив для керамогранітних плиток, що дозволяють максимально ефективно використовувати їх потенціал та здійснювати часткову заміну (в межах 15–30 мас.%) високовартісних фрит. Для одержання знепрозорених матових полив досліджено комбінації скловідходів та промислових безборних фрит, які завдяки підвищеному вмісту лужноземельних оксидів ($\Sigma RO=22-34$ мас.%) вирізняються високою кристалізаційною здатністю. Розроблено склади полив, які в умовах швидкісного випалу утворюють матові покриття завдяки спрямованій кристалізації комплексу фаз ($ZnAl_2O_4$, Zn_2SiO_4 , $CaAl_2Si_2O_8$). Одержано керамограніт з покриттям білого кольору (коефіцієнт яскравості 80–83%), що вирізняється «шовковистою» матовістю (коефіцієнт дзеркального відбиття 31–42%), високою термостійкістю (10 і більше теплоступнів) і абразивною стійкістю III–IV класу. Найкращі результати отримані при використанні матової поливи в комплексі з ангобом, до складу якого входять ті ж скловідходи в кількості до 30 мас.%, що в цілому забезпечує високий рівень їх утилізації, суттєву економію високовартісної сировини та скорочення енерговитрат на фриткування.

Ключові слова: фармацевтичні скловідходи, фрита, матові покриття, швидкісний випал.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-123-134

Вступ

В наш час скло є одним з найважливіших матеріалів, який має важливе значення в різних галузях промисловості: від будівництва до медицини. Стала тенденція до збільшення випуску лікарських засобів, високий рівень споживання за час всесвітньої пандемії COVID-19 та в

умовах військових дій приводять до значно більшого утворення та накопичення медичних відходів [1]. За прогнозами глобальний ринок поводження з медичними відходами передбачає зростання на рівні 6,2% сукупного середньорічного темпу зростання в період з 2021 по 2028 рік¹. Слід зазначити, що 65% медичних відходів скла-

¹ Medical waste management market by type, service, treatment site and regional analysis: global opportunity analysis and industry forecast, 2021-2028 / Market research report. – Available from: <https://www.researchdive.com/421/medical-waste-management-market>.

© О.Ю. Федоренко, Н.М. Самойленко, А.О. Баранова, Г.В. Лісачук, Р.В. Кривобок, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Development of the composition of matte glaze with usage of pharmaceutical glass waste for the production of porcelain stoneware

дають скловідходи: ампули, флакони, пляшки для зберігання фармацевтичних речовин одноразового використання. Збільшення темпів накопичення відходів фармацевтичного скла, викликає необхідність їх ефективної утилізації.

За офіційною статистикою тільки в Україні щорічно накопичується близько 2 млн. тон скловідходів, тоді як їх переробка складає лише 5% від загальної кількості. Натомість в країнах Європи завдяки організації систем вибіркового збору вторинного скла переробка скловідходів знаходиться в межах 87–98% [2]. Національні підходи щодо поводження з медичними відходами базуються на принципі роздільного збору та переробки, що надає можливості виділити та утилізувати ресурсоцінні відходи. Однак, фармацевтичні скловідходи (ФСВ), які є перспективною сировиною для матеріалоємних виробництв, наразі ще не мають достатнього рівня використання і потребують розробки ефективних технологій їх утилізації. В першу чергу це стосується таких матеріалоємних галузей, як виробництво будівельної кераміки, в тому числі керамогранітних плиток, які останнім часом очолюють рейтинги споживання.

Перспективним напрямком використання ФСВ є їх залучення до технології приготування полив, де кожна тонна утилізованих скловідходів дозволить зекономити близько 1,2 тон високо-вартісної сировини та велику кількість енергії, яка витрачається на варку фрит за температури 1500–1550°C.

Задача раціонального використання природних ресурсів та необхідність реалізації технологічних резервів енергоощадження потребують розробки та розширеного запровадження технологій, орієнтованих на максимально можливу заміну природної сировини вторинними ресурсами. Такий підхід не лише дозволить зменшити собівартість виробництва, але й значно знизити негативний вплив накопичених фармацевтичних скловідходів на довкілля.

Зважаючи на це, розробка нових полив із залученням ФСВ є актуальною науково-практичною задачею, яка спрямована на вирішення економічних та екологічних питань у виробництві керамограніту.

Відходи скловиробництва належать до вторинної сировини, яку можна переробляти та використовувати повторно в багатьох сферах застосування промислового виробництва: при будівництві доріг, виробництві композиційних матеріалів, фільтрів, конструктивних елементів будинків, фасадів тощо [2]. Та найбільш ефек-

тивним є повернення скловідходів у виробництво скла та кераміки, де їх використання дозволяє скоротити витрати сировинних та енергетичних ресурсів. Так, за даними авторів роботи [3] споживання у виробництві фарфорових плиток лише 10% скловідходів замість польового шпату у складі мас дозволяє поліпшити механічні властивості виробів, суттєво знизити температуру випалу та знизити виробничі енерговитрати на 20–23%.

Також викликає увагу можливість включення склобою до складу полив та ангобів для керамічних виробів, де відходи здатні замінити високовартісні склоутворюючі матеріали. Наразі існує певний досвід використання у складі полив бою різних скловиробів, зокрема кінескопів [4,5], тарних стекол [6], електронно-променевих трубок [7], а також безпечного багат шарового скла [8]. Для прикладу, в роботі [4] наголошується на тому, що використання кінескопного бою у складі полив для керамічних плиток дозволяє виключити операцію фритування з технологічного циклу виробництва і знизити негативний вплив шкідливих викидів на навколишнє середовище. Автори роботи [5] дійшли висновку, що поливи одержані з використанням кінескопного бою за виглядом не відрізняються від тих, що виготовлені з використанням спеціальних фрит. Це пояснюється тим, що кінескопний бій, який належить до групи лужно-барій-силікатних стекол, демонструє схожість із складом промислових фритованих полив.

Натомість, в роботах [6,7] для часткової заміни польового шпату у складі полив використовували тарний склобій, який за складом належить до групи натрій-кальцій-силікатних стекол. Дослідники відмічають, що при введенні до полив 10–15% тарного склобою збільшується ТКЛР покриття, що викликає появу тонких тріщин (цеку) [6].

Автори роботи [8] при виготовленні полив замість фрит використовували бій електронно-променевих трубок, що є вельми цікавим рішенням проблеми утилізації скловідходів, які в силу специфіки складу не можна використовувати у виробництві склотари, посуду та скловолокна. Однак, результати досліджень вказують на необхідність відпрацювання рецептури полив для попередження таких дефектів покриттів як здуття та утворення тріщин внаслідок збільшення ТКЛР поливи. Наведені приклади свідчать про те, що необхідною умовою успішного використання скловідходів у складі полив є забезпечення сумісності за ТКЛР керамічної основи та поливи, що містить склобій.

Позитивні результати використання відходів безпечного скла (триплекс) у виробництві полив для монопорози були одержані авторами роботи [9], які встановили можливість використання склобою, що за складом належить до групи натрій-кальцій-силіцієвих стекл, при варінні фрит з температури 1500°C. Показано, що введення 8–15% тонкоподрібнених скловідходів дозволяє одержувати поливи, які забезпечують формування знепрозорених блискучих покриттів в умовах одноразового швидкісного випалу. Втім такий підхід до утилізації склобою, не виключає високоенергоємної операції фритування з технології керамічних плиток, хоча таке рішення на наш погляд є економічно і екологічно привабливим.

У той же час слід зауважити, що бій різних скловиробів помітно відрізняється за хімічним складом, що обумовлює певні умови використання таких скловідходів. Складність питання залучення відходів до складу полив в технології керамічних виробів полягає в тому, що полива, що містить склобій, має бути узгодженою з керамічною основою за ТКЛР та забезпечувати задовільні плавкісні характеристики в заданих умовах випалу виробів.

Аналіз літературних джерел також показав, що пропозиції щодо способів утилізації відходів фармацевтичного скла у виробництві будівельних матеріалів і, зокрема, керамічної плитки, досить обмежені. Водночас наші власні розробки ангобів для керамограніту на основі ФСВ [10] свідчать про технологічну, ресурсну та екологічну доцільність їх використання у складі полив. Вирішення цієї задачі дозволить знизити собівартість виробництва за рахунок економії високовартісної сировини, зменшити виробничі енерговитрати, а також знизити кількість викидів, пов'язаних із процесом фритування.

Метою дослідження є розробка рецептури матової поливи з використанням фармацевтичних скловідходів для застосування у виробництві керамограніту.

Для досягнення мети вирішувались такі задачі:

- визначення складу та властивостей промислових фрит, які використовують у виробництві керамограніту;
- визначення складу і технологічних властивостей ФСВ; розробка принципів їх використання у складі полив в комбінації з промисловими фритами;
- дослідження впливу добавки ФСВ на властивості покриття та визначення раціональної кількості ФСВ у складі полив;

– розробка рецептури полив з використанням ФСВ;

– визначення основних експлуатаційних властивостей керамогранітних плит, одержаних з використанням ангобу і поливи, які містять ФСВ.

Матеріали та методи досліджень

Дослідні фармацевтичні скловідходи є сумішшю різних скляних ампул невстановлених медичного скла. Кількість ампул різної ємності становила: 5 мл – 40%, 2 мл – 30%, 10 мл – 25%, інші – 5%. Оскільки наявність сторонніх домішок (в тому числі органічних речовин) може негативно вплинути на якість покриття, до матеріалів, які використовують при виготовленні полив, висувають жорсткі вимоги. Тому перед використанням ФСВ мають проходити належну підготовку. При здійсненні лабораторних досліджень ФСВ відокремлювали від залишків фармацевтичних речовин і промивали, після чого висушували та піддавали грубому подрібненню з наступним помелом в планетарному млині до повного проходження крізь сито № 0056. Одержаний порошок використовували для досліджень складу та властивостей ФСВ та вводили до складу полив. Промивні води, що містили залишки фармацевтичних речовин, збирали до ємності і, після розведення водою до безпечної концентрації (співвідношення ~1:100), зливали до каналізації.

Для приготування полив також використовували вітчизняні промислові фрити (№ 1 та № 3), які застосовують для приготування полив в технології керамогранітної плитки, а також природну сировину: глину «Прима» АТЗТ «Веско», польовошпатову шихту ТОВ «Майдан-Вільський кар'єр» (ПШС-16), каолін Глуховецького родовища КН-83, глинозем Г-00. Хімічний склад сировинних матеріалів надано в табл. 1. Як допоміжні матеріали для поліпшення текучості шлікеру і адгезійної здатності шару поливи застосовували відповідно триполіфосфат натрію і карбоксиметилцелюлозу (КМЦ).

Хімічний склад ФСВ та промислових фрит визначали з використанням флуоресцентного аналізу на спектрометрі AXIOSmA (Голландія).

В'язкість і поверхневий натяг ВСФ та промислових фрит розраховували за методикою В.І. Голеуса [11], в основу якої покладено використання експериментальних статистичних математичних моделей, отриманих методом множинної кореляції вказаних властивостей для широкого діапазону складів стекл в інтервалі температур 520–1800°C.

Характеристики плавкості промислових фрит

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів для приготування полив

Сировинні матеріали	Вміст компонентів, мас. %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	в.п.п.
ФСВ	74,28	6,36	0,05	7,92	0,04	2,60	0,29	–	0,70	7,70	0,03	0,03	–
ПШС-16	75,17	14,77	0,17	–	0,07	0,51	–	–	5,58	3,68	0,05	–	–
Фрита № 1	47,32	12,57	0,24	0,96	0,11	14,27	10,04	10,26	3,06	1,01	0,03	0,13	–
Фрита № 3	52,51	19,41	0,30	–	0,12	21,73	0,04	0,16	3,65	1,94	0,04	0,10	–
Глина	53,22	30,25	0,80	–	0,53	0,44	–	–	1,86	0,49	1,41	–	11,00
Каолін	45,30	37,60	0,60	–	0,40	1,70	–	–	–	1,00	–	–	13,40
Глинозем	0,70	98,80	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,50

та ФСВ досліджували на високотемпературному мікроскопі MISURA (Німеччина). Температурний коефіцієнт лінійного розширення ФСВ, фрит та розроблених полив визначали із застосуванням дилатометра DIL402PC (Німеччина).

Поливи одержували мокрим помелом компонентів у лабораторних млинах. Для підвищення текучості шлікеру та поліпшення адгезійних властивостей поливи як млинні добавки (понад 100% в перерахунку на суху речовину) використовували 0,25 мас. % триполіфосфату натрію та 0,12 мас. % КМЦ. Готовність шлікеру визначали за залишком на ситі № 0045, який не перевищував 5,0%. Шлікери полив мали наступні технологічні параметри: вологість 34–35%; густина 1,85–1,87 г/см³, текучість за Фордом 40–50 с.

Зразки керамогранітної плитки виготовляли із застосуванням технологічної суміші, яка прийнята у промисловому виробництві. Для виготовлення прес-порошку шлікер з вологістю 38%, одержаний в результаті помелу сировинної суміші у лабораторному кульовому млині (залишок на ситі № 0063 не більше 1%), частково зневоднювали на відкритих гіпсових формах. Одержані коржі подрібнювали та підсушували до забезпечення вологості прес-порошку на рівні 5–6%. Зразки у вигляді плиток розміром 110×85×8 мм пресували на лабораторному пресі РН-25 (Gabbrielli, Італія) за максимального питомого тиску 32 МПа. Після сушіння плиток до залишкової вологості 0,2–0,3% на поверхню за допомогою спеціальної кювети наносили ангоб, розроблений на попередньому етапі досліджень [10]. Ангоб мав наступний склад, мас. %: ФСВ 30,0; фрита № 3 18,0; глина «Веско-Прима» 13,0; глинозем Г-00 10,0; пісок кварцовий 8,0; каолін КН-83 11,0; цирконовий концентрат КЦП-63 10,0.

Шлікери полив наносили на зразки керамогранітної плитки шляхом крізь кювету. Після сушіння в сушильній шафі за температури 150°C зразки проходили випал за температури 1185°C

в печі FMS-2500 (SACMI, Італія). Загальна тривалість випалу складала 42 хв.

Коефіцієнти дифузного та дзеркального відбиття, які характеризують відповідно білизну та блиск покриттів, вимірювали на фотоелектричному блискомірі ФБ-2. Показники білизни визначали в порівнянні з еталоном (баритовою пластиною) при геометрії освітлення 45°/0°. Показники блиску вимірювали при геометрії освітлення 45°/45° з використанням пластини з чорного увіолового скла як еталону.

Абразивну стійкість покриттів визначали з використанням ротаційного абразиметра Taber-5155 за методикою, регламентованою EN ISO 10545-7. Мікротвердість покриттів вимірювали на приладі ПМТ-3 як середнє арифметичне з десяти визначень на різних ділянках зразка, що забезпечує достатню точність вимірювань. Як індентор застосовували алмазну пірамідку з двограним кутом при вершині 136°. Навантаження на індентор складало 200 г, час витримки при вдавлюванні 6 с.

Термостійкість покриттів оцінювали за методикою, регламентованою EN ISO 10545-9-2004, яка полягає у визначенні стійкості глазурованої плитки до 10-разового циклічного термоудару (нагрівання до 145°C і охолодження до 15°C).

Якісний фазовий склад покриттів визначали на рентгендіфрактометрі ДРОН-3м із CuK α -випромінюванням та нікелевим фільтром за постійних умов його роботи. Рентгенівські дифрактограми розшифровували з використанням картотеки ASTM.

Результати та їх обговорення*Теоретичні принципи розробки матових знепорозених полив*

Формування якісного покриття визначається процесом розтікання поливи по поверхні матеріалу, який залежить від характеристик плавкості, в'язкості, поверхневого натягу та змочувальної здатності розплаву поливи, а також від темпера-

турних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) покриття і керамічної основи.

Для одержання рівної і гладкої поверхні поливи її плавкість (температура переходу з твердого стану до розплавленого) повинна відповідати температурі спікання кераміки, яка, у свою чергу, залежить від кількості, складу і властивостей рідкої фази в керамічному матеріалі. Як відомо, для формування бездефектного покриття в'язкість розплаву поливи при термообробці виробів має знаходитись в певних межах ($\eta=10^{2.5}-10^{3.5}$ Па·с). В іншому випадку спостерігається стікання малов'язкого рухливого розплаву з виробів, надмірне всмоктування розплаву порами, що викликає появу дефектів покриття, або ж в разі занадто високої в'язкості розплаву, спостерігається утворення пухирів. Дослідження відомих спеціалістів в галузі полив і покриттів по кераміці вказують на те, що при підвищеному поверхневому натязі поверхня поливи стає рівною та гладенькою, зменшується кількість наколів. З іншого боку, при збільшенні поверхневого натягу понад 0,35 Н/м уповільнюється заплалення кратерів і тріщин, що можуть утворюватись в покритті під час сушіння. Окрім цього зависокий поверхневий натяг негативно позначається на змочувальній здатності поливи, внаслідок чого виникає «збірка» поливи.

Аналіз промислових складів полив для керамограніту [10] свідчить про те, що сумарна кількість Na_2O та K_2O не повинна перевищувати 6 мас.%, оскільки більш високий вміст лужних оксидів суттєво підвищує ТКЛР поливи, що обумовлює зменшення термостійкості покриття. Вміст Al_2O_3 та SiO_2 може коливатись в більш широких межах: 15–25 мас.% та 55–70 мас.%, відповідно. Авторами [12] встановлено можливість одержання склокристалічних полив за наявності у складі значної кількості оксидів лужноземельних металів, які створюють умови для дрібнокрапельної ліквідації склофази та інтенсивної кристалізації сполук, здатних поліпшити термостійкість, твердість, хімічну стійкість і білизну покриттів.

Комбінації дослідних фрит, які належать до практично безборних алюмосилікатних стекел з високим вмістом оксидів-модифікаторів, частково задовольняють вказані вимоги та здатні утворити розплав за температури випалу керамограніту. Натомість, ФСВ є джерелом V_2O_5 , який знижує температуру плавлення полив, знижує в'язкість розплаву і одночасно зменшує ТКЛР покриттів (за умови якщо не бере участі в утворенні кристалічних фаз). Разом із цим, введення

оксиду бору до полив, які одержують на основі безборних фрит, шляхом їх часткової заміни на ФСВ, на нашу думку, створюватиме умови для ліквідації розплаву. Гетерогенний поділ розплаву є характерною особливістю борвмісних стекел, зокрема тих, що належать до оксидних систем типу $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{RO} - \text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO}$) із широкими інтервалами існування ліквідаційних неоднорідностей. Цей факт використовується для створення знепрозорених полив та відповідає умовам одержання склокристалічних композицій [12]. Крім того, склад дослідних фрит (табл. 1) дозволяє очікувати формування при випалі полив таких фаз як муліт $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, воластоніт CaSiO_3 , анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, віллеміт Zn_2SiO_4 , ганіт ZnAl_2O_4 , цельзіан $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, геленіт $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, гардистоніт $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. Для виготовлення склокристалічних покриттів шляхом спрямованої кристалізації фаз в умовах швидкісного випалу слід звернути увагу на сполуки, які виявляють стійкість до дії кислих і лужних розчинів та характеризуються порівняно невисоким тепловим розширенням ($\alpha \leq 6,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К), твердістю (понад 5 одиниць за шкалою Моосу) та показником заломлення ($N_c \geq 1,6$). Отже, для посилення ефекту знепрозорення та поліпшення експлуатаційних властивостей покриттів доцільним є синтез ганіту, віллеміту, цельзіану і анортиту шляхом дотримання стехіометричних співвідношень фазотвірних оксидів.

Вищевикладене дозволило визначити наступні принципи проектування складів знепрозорених матових полив, здатних до швидкої кристалізації:

1) кількість оксидів лужних металів має бути обмеженою ($\sum \text{R}_2\text{O} \leq 5$ мас.%). При цьому співвідношення $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ може змінюватись в межах від 0,65 до 1,1;

2) для утворення бездефектного покриття мають бути виконані вимоги до показників в'язкості та поверхневого натягу розплаву ($\eta \leq 3,5$ Па·с, $\delta \leq 0,365$ Н/м), що досягається обмеженням вмісту тугоплавких оксидів: до 55 мас.% SiO_2 і до 20 мас.% Al_2O_3 ;

3) для забезпечення формування цільових фаз вміст кожного з оксидів ZnO , BaO , CaO має бути значним (не менше 4 мас.%), а співвідношення фазотвірних оксидів має відповідати стехіометричному співвідношенню для обраних сполук;

4) всі сировинні матеріали для приготування нефритованих полив мають бути водонерозчинними.

Як основа для синтезу полікристалічних

матових полив для керамограніту обрана система $RO-Al_2O_3-SiO_2$, яка одночасно включає оксиди ZnO , BaO і CaO . Оскільки немає можливості надати діаграму стану базової п'ятикомпонентної системи, ділянки оксидних композицій, перспективні для розробки матової поливи заданого фазового складу, вказані на діаграмах субсолідусного стану її підсистем $ZnO-BaO-Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 1,а) і $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 1,б). З рис. 1,а видно, що ділянка оксидних композицій, локалізована в межах елементарного тетраедру $BaAl_2Si_2O_8-Zn_2SiO_4-Al_2ZnO_4-SiO_2$, дозволяє одночасно синтезувати три з чотирьох цільових фаз: віллеміт, ганіт і цельзіан. За результатами геометро-топологічного аналізу даний тетраедр відрізняється великим елементарним об'ємом ($\Delta V=165,88\%$), незначним ступенем асиметрії ($K_a=1,802$) та порівняно невисокою евтектичною температурою ($T_{евт}=1321^\circ C$). Це свідчить про технологічність оксидних композицій, які належать вказаному тетраедру. Такі ж висновки можна зробити щодо ділянки системи $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, що містить ще одну цільову фазу (анортит) та знаходиться в межах елементарного трикутника $SiO_2-CaAl_2Si_2O_8-CaSiO_3$ з температурою евтектики $T_{евт}=1170^\circ C$.

Також в роботі [12] дослідженнями частини системи $CaO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$, зокрема її перерізів для 10 та 15 мас. % визначено шість інваріантних точок та встановлена мінімальна евтектична температура $1030\pm 5^\circ C$ для композиції наступного складу, мас. %: CaO 18,5; ZnO 22,5; Al_2O_3 8,2; SiO_2 50,8. Після охолодження розплаву рівноважна суміш фаз складається з кварцу, віллеміту,

анортиту і склофази.

Як зазначено вище, введення до складу полив оксиду бору дозволить реалізувати принцип організованої мікрогетерогенності для створення ліквіційної структури розплаву поливи, що сприятиме інтенсивному формуванню цільових кристалічних фаз і забезпечить одержання полікристалічних покриттів в умовах швидкісного випалу керамограніту (загальна тривалість від 40 до 60 хв).

Визначення складу та властивостей ФСВ і промислових фрит

Вище було зазначено, що фармацевтичні скловідходи містять залишки різних медичних та ветеринарних препаратів, які при потраплянні разом із стоками до водних систем не розкладаються та здатні накопичуватись, викликаючи генетичні зміни мешканців водойм. Органічні мікробіодружувачі негативно впливають на ефективність очисних споруд та потрапляючи до систем постачання питної води створюють ризики для здоров'я і життя майбутніх поколінь [13]. Отже, фармацевтичні скловідходи треба обов'язково знешкодувати та утилізувати з використанням екологічно ефективних методів. В роботі [14] як найбільш ефективні називаються фізико-хімічні та комбіновані методи глибокого очищення води, зокрема електрохімічні та адсорбційні.

Фармацевтичний склобій є сумішшю різних марок медичного скла, яке у загальному випадку належить до системи $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$. Хімічний склад ВСВ за результатами флуоресцентного аналізу надано в табл. 1. Як видно з

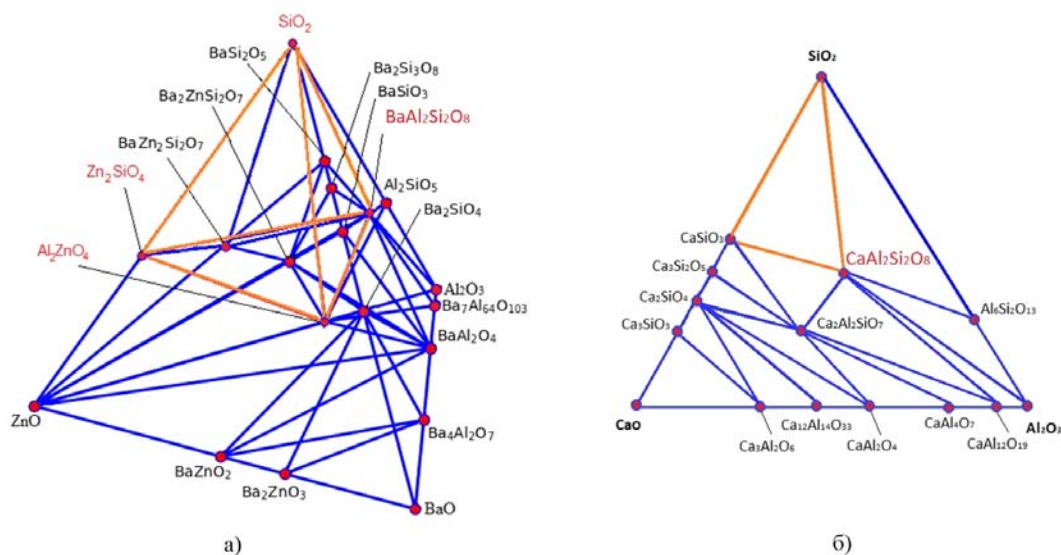


Рис. 1. Ділянки складів для розробки матових полив на основі системи $RO-Al_2O_3-SiO_2$ (де $RO - ZnO, BaO, CaO$): а) $ZnO-BaO-Al_2O_3-SiO_2$; б) $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

наданих даних, ФСВ за невеликими виключеннями, містить ті ж оксиди, які входять до складу промислових фрит, з використанням яких одержують матові покриття у виробництві керамогранітних плит. Так, у складі ФСВ міститься V_2O_5 , натомість відсутній ZnO . Також звертає на себе увагу підвищений вміст у ФСВ тугоплавких оксидів Al_2O_3 і SiO_2 , що компенсується високим сумарним вмістом оксидів лужних металів (8,4 мас.%).

У свою чергу, фрита № 1 належить до малоборних стекол з підвищеним вмістом лужноземельних оксидів ($\Sigma CaO + MgO + BaO + ZnO = 34,68$ мас.%), а фрита № 3 зовсім не містить оксиду бору та належить багатокальцієвих лужно-алюмосилікатних стекол. Обидві фрити є основою білих матових полив, які відрізняються за структурою поверхні. Так, полива на основі фрити № 1 утворює покриття із «шовковистою» матовістю, натомість, покриття на основі фрити № 3 вирізняється крупнокристалічною структурою, а отже і більш шорсткою матовою поверхнею. Слід зазначити, що формування покриття в умовах швидкісного випалу переважно залежить від складу поливи, що визначає її плавкість та здатність змочувати керамічну основу. З використанням високотемпературного мікроскопа для ФСВ та фрит були визначені наступні характеристики плавкості:

- температура усадки та розм'якшення;
- температура утворення сфери (кут змочування $\theta \geq 130^\circ$);
- температура початку плавлення ($\theta = 90^\circ$);
- температура розтікання поливи ($\theta \leq 30^\circ$).

Після 30-ти хвилинної витримування за температури повного розтікання кут змочування майже не змінюється, що свідчить про завершення процесу плавлення поливи.

В'язкість і поверхневий натяг розплавів розраховували за середньостатистичної температури випалу керамогранітних плиток $1200^\circ C$. Температура розм'якшення фрит та ФСВ визначена для

в'язкості розплаву $10^{6,6}$ Па·с. Результати досліджень надані в табл. 2.

Порівняльний аналіз отриманих даних свідчить про те, що дослідні матеріали є досить близькими за ТКЛР, а отже часткова заміна фрит на ФСВ не впливатиме негативно на термостійкість покриттів. Найкращі плавкісні та дилатометричні характеристики демонструє фрита № 1, але, судячи з її складу, вона містить значну кількість високовартісних технічних продуктів (цинкових білил і карбонату барію). Враховуючи підвищені значення температур для плавкісних характеристик фрити № 3, зокрема занадто високу температуру розтікання розплаву ($1310^\circ C$), кількість цієї фрити у складі полив має бути обмеженою. Втім її використання не слід повністю виключати, оскільки ця фрита відрізняється високим вмістом CaO (21,73 мас.%), що робить поливу більш «короткою» та придатною саме для швидкісних режимів випалу виробів.

Слід зазначити, що розплав ФСВ відрізняється порівняно більшою в'язкістю за температури випалу виробів ($10^{3,66}$ Па·с), але враховуючи низький поверхневий натяг (0,269 Н/м), при його використанні можна очікувати одержання якісного покриття.

Дослідження впливу добавки ФСВ на властивості полив

З урахуванням вищевикладеного в подальшому досліджували можливість часткової заміни фрити № 1 на фармацевтичний склобій і встановлення раціональної комбінації фрит та ФСВ. Як було показано вище, показники ТКЛР дослідних фрит та ФСВ відрізняються не суттєво. Тому якість покриттів, утворених з використанням полив, що містять ФСВ, залежатиме переважно від властивостей поливи, формування якої відбувається при випалі виробів. Вплив ФСВ на в'язкість та поверхневий натяг розплаву за температури випалу керамогранітних плиток, дослі-

Таблиця 2
Плавкісні та дилатометричні характеристики фармацевтичного склобою та промислових фрит для виробництва керамограніту

Властивості	Найменування матеріалу		
	ФСВ	Фрита № 1	Фрита № 3
Температура усадки, $^\circ C$	755	650	688
Температура розм'якшення, $^\circ C$	840	830	900
Температура утворення сфери, $^\circ C$	1000	1150	1260
Температура утворення напівсфери, $^\circ C$	1100	1195	1275
Температура розтікання, $^\circ C$	1295	1230	1310
В'язкість розплаву при $1200^\circ C$, Па·с ($\lg \eta$)	3,66	3,22	3,28
Поверхневий натяг розплаву при $1200^\circ C$, Н/м	0,269	0,345	0,359
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ град $^{-1}$	5,85	5,25	5,34

джували для композицій, які відрізнялись за співвідношенням складових: ФСВ, фрити №1 та фрити № 3.

Результати прогнозних розрахунків, які ілюструють залежність вказаних властивостей від вмісту ФСВ в поливі, а також співвідношення складових дослідних композицій наведено на рис. 2 (склад композицій наведено в табл. 3). Отримані дані вказують на те, що із збільшенням частки ФСВ до 50% відбувається збільшення в'язкості розплаву. Більш помітною ця тенденція проявляється для серії полив, в яких фрита № 1 частково замінюється на ФСВ. Однак, рівень в'язкості розплавів при введенні 50 мас.% ФСВ для досліджених варіацій компонентів залишається в межах $10^{3,1}-10^{3,36}$ Па·с, що відповідає умовам одержання бездефектних покриттів по кераміці. Також необхідно відмітити, що введення такої кількості ФСВ дозволяє помітно (на ~12%) знизити поверхневий натяг, що також позитивно впливатиме на якість покриття.

Розробка рецептури полив з використанням ФСВ і визначення властивостей керамогранітних плит, одержаних з їх використанням

З урахуванням даних, отриманих на попередньому етапі досліджень, проводили розробку частково фритованих полив, сира частина яких була представлена глинистими матеріалами, польовошпатовою шихтою та глиноземом, який додавали для підвищення твердості поливи. Склади

полив розробляли за принципом технологічно виправданої заміни високовартісної фрити № 1 на скловідходи з урахуванням властивостей ФСВ і промислових фрит, а також отриманих відомостей щодо впливу скловідходів на властивості розплавів. Шихтові склади розроблених полив наведено в табл. 4.

Експериментально встановлено, що для забезпечення задовільних властивостей шлікерів полив необхідним є додавання на помел 0,25% триполіфосфату натрію, а для покращення адгезії шару поливи – 0,12% КМЦ. Обидві млинні добавки дозували з розрахунку понад 100% на суху речовину. Після випалу зразків за температури 1185°C визначали показники блиску, білизни, мікротвердість, абразивну і термічну стійкість покриттів.

Як видно з даних табл. 5, покриття, одержані з використанням полив, які не містять спеціальних глушників, характеризуються «шовковистою» матовістю, високою білизною, мікротвердістю і термостійкістю. При введенні до поливи 15 мас.% ФСВ замість фрити № 1 покриття демонструють максимальний рівень показників білизни (84%), мікротвердості (7370 МПа), а також термічної та абразивної стійкості.

При збільшенні кількості ФСВ до 30 мас.% в поливі № 1, ймовірно через підвищення в'язкості розплаву, спостерігається «рябизна» покриття, а показники білизни, блиску та мікротвердості

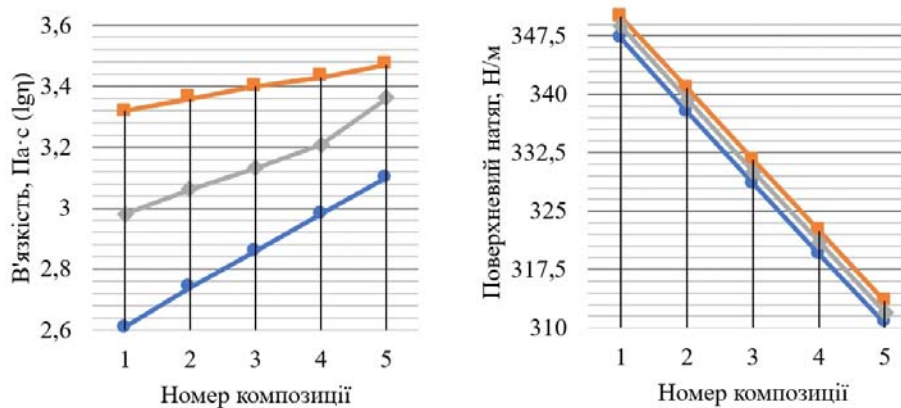


Рис. 2. Вплив часткової заміни дослідних фрит у складі полив на фармацевтичні скловідходи на властивості розплавів за температури 1200°C. Склад композицій наведено в табл. 3

Таблиця 3

Склади досліджених композицій

Компоненти поливи	Номер композиції				
	1	2	3	4	5
ФСВ:Фр№1	1,0:9,0	2,0:8,0	3,0:7,0	4,0:6,0	5,0:5,0
ФСВ:Фр№3	1,0:9,0	2,0:8,0	3,0:7,0	4,0:6,0	5,0:5,0
ФСВ:Фр№1:Фр№3	1,0:4,5:4,5	2,0:4,0:4,0	3,0:3,5:3,5	4,0:3,0:3,0	5:2,5:2,5

Таблиця 4

Шихтові склади полив для керамогранітних плит

Компоненти шихти	Вміст у поливі, мас.%					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Фритта №1	50,0	–	40,0	45,0	49,0	48,0
Фритта №3	–	50,0	10,0	5,0	–	–
Глина «Веско-Прима»	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Глинозем Г-00	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Каолін КН-83	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Фармацевтичний склобій	29,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Польвошпатована шихта ПШС-16	–	14,0	14,0	14,0	15,0	16,0

Таблиця 5

Властивості та фазовий склад розроблених покриттів

Властивості	Шифр покриттів					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Білизна, %	72	80	78	75	83	81
Блиск, %	37	31	32	34	40	41
ТКЛР·10 ⁶ , град ⁻¹	6,03	5,58	6,02	6,20	5,42	5,67
Термостійкість, Тз	10	9	10	9	>10	>10
Мікротвердість, МПа	6890	5760	6250	5840	7370	7250
Абразивна стійкість, клас	Ш	Ш	Ш	Ш	IV	IV
якісний фазовий склади покриттів						
Анортит	++	+++	+++	+++	++	++
Ганіт Al ₂ ZnO ₄	+++	++	++	++	+++	+++
Віллеміт Zn ₂ SiO ₄	+	+	+	+	+	+
Кварц SiO ₂	+	+	+	+	–	–

дещо зменшуються. Часткова заміна (від 5 до 10 мас.%) фрити № 1 на багатокальцієву фрити № 3 за умови сталого вмісту ФСВ 15 мас.% не приводить до істотного поліпшення якості і властивостей покриттів. Також помічено, що поливи, до складу яких входить польвошпатована складова (ПШС-16), утворюють покриття без ознак «рябизни».

За комплексом експлуатаційних властивостей як оптимальний визначено склад поливи № 5 (табл. 4), яка забезпечує одержання полікристалічного покриття в умовах швидкісного випалу керамограніту та дозволяє вдвічі зменшити кількість фрити № 1 за рахунок часткової заміни на ФСВ і недефіцитні сировинні матеріали.

Проведений рентгенофазовий аналіз покриттів дозволив ідентифікувати кристалічні сполуки, що утворились в результаті швидкісного випалу керамогранітних плиток (табл. 5). За оцінкою кількості та інтенсивності рефлексів зроблено висновок, що у фазовому складі усіх покриттів переважають анортит ($d=0,320; 0,318; 0,312; 0,304; 0,295; 0,293; 0,283; 0,252; 0,250$ нм) та

ганіт ($d=0,2860; 0,2440; 0,2019; 0,1559; 0,1429; 0,1233; 0,1167$ нм), тоді як віллеміт ($d=0,349; 0,284; 0,263; 0,231; 0,1859; 0,1551$ нм) і α -кварц ($d=0,4256; 0,3343; 0,2457; 0,1818$ нм) є супутніми фазами. Натомість, целезіан у складі покриттів не виявлений, що вказує на збагачення склофази оксидом барію. Отже, високі показники білизни, абразивної і термічної стійкості покриттів обумовлені формуванням ганіту ($N_c=1,80-1,82$, твердість за шкалою Моосу 7,5–8,0; ТКЛР $6,5 \cdot 10^{-6}$ 1/°C) та віллеміту ($N_c=1,72-1,78$, твердість за шкалою Моосу 6,0–6,5; ТКЛР $6,5 \cdot 10^{-6}$ 1/°C). Наявність анортиту ($N_c=1,57-1,58$, твердість за шкалою Моосу 6,0; ТКЛР $6,1 \cdot 10^{-6}$ 1/°C) не впливає істотно на показники білизни, термічної та абразивної стійкості покриттів, але збільшує сумарний вміст кристалічних фаз, що проявляється у зниженні показників блиску на 8–10%, де переважаючою фазою є анортит.

Також помічено, що покриття, у складі яких не ідентифіковано кварцову складову, відрізняються підвищеною термостійкістю. Аналіз рентгенівських дифрактограм у взаємозв'язку з особ-

ливостями хімічного складу полив показав, що кількість кварцової складової скорочується при зменшенні співвідношення оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ від 2,83 до 2,60, а при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,53$ кварц у складі покриття взагалі відсутній. Слід також зазначити, що інтенсивність рефлексів анортиту суттєво залежить від вмісту оксидів кальцію та цинку у складі полив. На рис. 3 наведено залежності інтенсивностей характеристичних рефлексів наявних в покриттях кристалічних фаз від співвідношення фазотвірних оксидів CaO і ZnO . Отримані дані свідчать, що із збільшенням співвідношення $\text{CaO}:\text{ZnO}$ помітно зростає інтенсивність рефлексів анортитової фази та меншою мірою α -кварцу. Максимальна кількість та інтенсивність рефлексів $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ спостерігається при співвідношенні оксидів $\text{CaO}:\text{ZnO}=2,1$ за їх сумарного вмісту ~ 13 мас. %.

У той же час при мінімальних значеннях даного співвідношення (в межах дослідних концентрацій оксидів в поливах) спостерігається збільшення інтенсивностей рефлексів ганіту ZnAl_2O_4 та віллеміту Zn_2SiO_4 . Таким чином, варіювання вмісту оксидів кальцію та цинку у складі поливи дозволяє впливати на фазовий склад покриттів, а отже спрямовано змінювати їх властивості.

Висновки

1. Здійснені комплексні дослідження підтвердили ефективність використання фармацевтичних скловідходів для приготування полив у виробництві керамограніту. Для попередження шкідли-

вих викидів при використанні ФСВ у промисловому виробництві необхідним є видалення залишків фармацевтичних речовин, що досягається подрібненням та промиванням відходів водою. Утворені стічні води мають бути очищені з використанням екологічно ефективних технологій та повернуті до циклу технічного водоспоживання.

2. Необхідною умовою одержання матових знепрозорених покриттів для керамогранітних плиток є забезпечення спрямованої кристалізації цільових фаз в умовах швидкісного випалу, а також дотримання вимог до властивостей розплаву, що визначають якість покриття. Визначено склад і плавкісні характеристики ФСВ та досліджено їх вплив на властивості розплавів промислових фрит. Встановлено раціональну кількість ФСВ для часткової заміни високовартісних фрит, за якої виконуються умови одержання бездефектних покриттів (в'язкість $10^{3,0-3,5}$ Па·с, поверхневий натяг $\leq 0,35$ Н/м).

3. Розроблено сировинні композиції, які містять від 15 до 30 мас. % ФСВ та забезпечують утворення цільових фаз (анортиту, ганіту, віллеміту) за температурно-часових параметрів випалу керамограніту. Визначено раціональний склад поливи, використання якої дозволяє одержати покриття з «шовковистою» матовістю і наступними властивостями: білизна – 82%, мікротвердість – 7370 МПа, абразивна стійкість – IV клас. термостійкість – понад 10 циклів. Визначено фазовий склад полікристалічних покриттів та показано, що комплекс їх високих експлуатаційних вла-

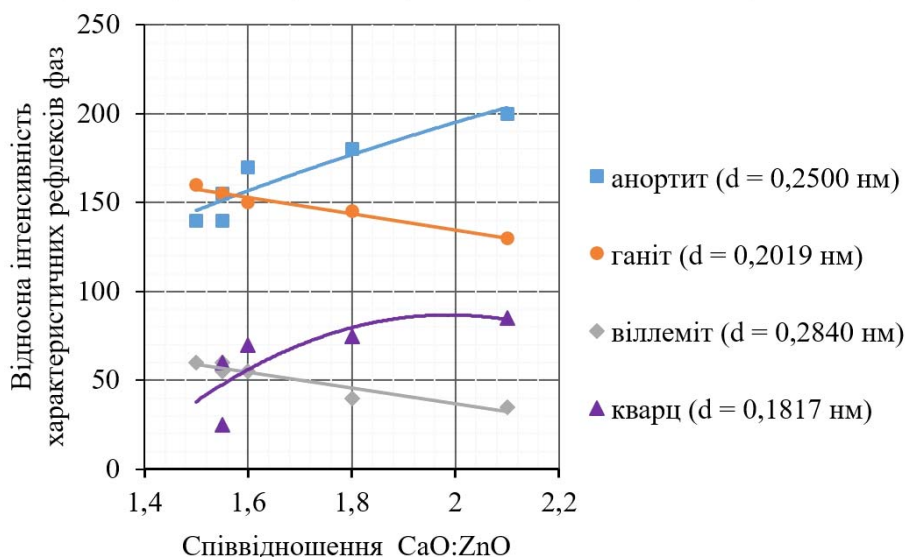


Рис. 3. Залежність висоти характеристичних рефлексів кристалічних фаз від співвідношення оксидів $\text{CaO}:\text{ZnO}$ у складі полив

стивостей є результатом кристалізації фаз ганіту, анортиту та віллеміту.

4. Позитивний результат від використання ФСВ у складі полив полягає у зниженні собівартості виробництва керамогранітних плит за рахунок економії високовартісної сировини та скорочення витрат на енергоємну операцію фриткування. Впровадження розробок у виробництво сприятиме освоєнню і раціональному використанню ФСВ як цінного ресурсу вторинної сировини, а також зменшенню ризиків забруднення навколишнього середовища небезпечними залишками фармацевтичних речовин та викидами CO₂. Використання ФСВ у складі полив та ангобів дозволить розширити можливості їх утилізації та підвищити ефективність застосування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Kenny C., Priyadarshini A.* Review of current healthcare waste management methods and their effect on global health // *Healthcare*. – 2021. – Vol.9. – No. 3. – Art. No. 284.
2. *Гурець Л.Л., Котолевець А.С., Котова І.І.* Зниження рівня техногенного навантаження на довкілля при використанні відходів скла // *Екологія і виробництво*. – 2023. – Т.4.– С.41-45.
3. *Wannagon A., Sornlar W., Choeycharoen P.* Crystalline phases and physical properties of modified stoneware body with glaze sludge // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol.38. – No. 6. – P.4485-4494.
4. *CRT glass state of the art – a case study: recycling in ceramic glazes / Andreola F., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol.27. – No. 2-3. – P.1623-1629.
5. *Recycling of EOL CRT glass into ceramic glaze formulations and its environmental impact by LCA / Andreola F., Barbieri L., Corradi A., Ferrari A.M., Lancellotti I., Neri P.* // *Int. J. Life Cycle Assess.* – 2007. – Vol.12. – No. 6. – P.448-454.
6. *Caki M., Yesilay S., Gunhan B.* The use of glass waste in stoneware glazes as alternative raw materials // *Ceram. Techn.* – 2013. – Vol.37. – P.30-38.
7. *Fabrication of glaze material from recycled bottle glass and kaolin / Anggono A.D., Lopo E.B., Sedyono J., Riyadi T.W.B.* // *Adv. Sci. Technol. Eng. Syst.* – 2019. – Vol.4. – P.313-320.
8. *Possibilities for recovery of some glass waste from cathode ray tubes / Dima V., Eftimie M., Volceanov A., Voicu G., Dinca R.* // *Rom. J. Mater.* – 2012. – Vol.42. – No. 1. – P.76-81.
9. *de Souza-Dal Bo G.C., Dal Bo M., Bernardin A.M.* Reuse of laminated glass waste in the manufacture of ceramic frits and glazes // *Mater. Chem. Phys.* – 2021. – Vol.257. – Art. No. 123847.
10. *Samoilenko N., Shchukina L., Baranova A.* Development of engobe composition with the use of pharmaceutical glass waste for glazed ceramic granite // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2019. – Vol.4/10. – No. 100. – P.6-12.
11. *Голеус В.І.* Основи хімічної технології скла, скло-виробів та склопокриттів. – Дніпропетровськ: Літограф, 2016. – 192 с.
12. *Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А., Трусова Ю.Д., Федоренко Е.Ю., Щукина Л.П.* – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – 480 с.
13. *Kuster A., Adler N.* Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* – 2014. – Vol.369. – No. 1656. – Art. No. 20130587.
14. *Доліна Л.Ф., Савина О.Р.* Очистка вод от остатков лекарственных препаратов // *Наука та прогрес транспорту. Вісн. Дніпр. нац. ун-ту залізн. трансп.* – 2018. – Т.3. – № 75. – P.36-51.

Надійшла до редакції 23.03.2023

DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF MATTE GLAZE WITH USAGE OF PHARMACEUTICAL GLASS WASTE FOR THE PRODUCTION OF PORCELAIN STONWARE

O.Yu. Fedorenko, N.M. Samoilenko, A.O. Baranova, G.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok*

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

* e-mail: Olena.Fedorenko@khp.edu.ua

The paper shows the prospects of using pharmaceutical glass waste for partial replacement of high-value frits in the glazes composition. According to the results of X-ray fluorescence spectroscopy, the glass wastes belong to the group of alkali-containing aluminoborosilicate glasses. The results of thermomicroscopic and dilatometry studies showed that the combination of industrial waste frits and glass waste allows obtaining coatings that, according to their technological characteristics, meet the conditions of porcelain stoneware high-speed firing. The conditions for the resource-valued glass waste use as part of porcelain stoneware tiles glazes have been established. This allowed to use their potential as efficiently as possible and to partially replace (within 15–30%) high-value frits. Combinations of waste glass and industrial boron-free frits with high crystallization ability due to the increased content of alkaline earth oxides ($\Sigma RO=22-34$ wt.%) were studied to prepare opaque matte coatings. Glazes compositions have been developed, which under conditions of high-speed firing, form matte coatings due to the directed crystallization of phase's complex (ZnAl₂O₄, Zn₂SiO₄ and CaAl₂Si₂O₈). Ceramic granite with white color coating (brightness coefficient of 80–83%) that differs by «silky» mattness (mirror reflection coefficient of 31–42%), high heat resistance (10 or more heat changes) and abrasion resistance of III–IV class was obtained. The best results were observed when using matte glazes in a complex with engobe, which includes the same glass waste in the amount of up to 30 wt.%. This is in general

ensures a high level of their utilization, a significant high-value raw materials saving and an energy costs reduction for fritting.

Keywords: pharmaceutical glass waste; frit; glaze; matte coating; high-speed firing.

REFERENCES

1. Kenny C, Priyadarshini A. Review of current healthcare waste management methods and their effect on global health. *Healthcare*. 2021; 9: 284. doi: 10.3390/healthcare9030284.
2. Hurets LL, Kotolevets AS, Kotova II. Znyzhenniya rivniya tekhnohennoho navantazhenniya na dovkilliya pid chas vykorystanniya vidkhodiv skla [Reducing the level of technogenic load on the environment during the use of glass waste]. *Ekolohiia i Vyrobnystvo*. 2023; 4: 41-45. (in Ukrainian). doi: 10.32846/2306-9716-2018-4-23-9.
3. Wannagon A, Sornlar W, Choeycharoen P. Crystalline phases and physical properties of modified stoneware body with glaze sludge. *Ceram Int*. 2012; 38: 4485-4494. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.02.024.
4. Andreola F, Barbieri L, Corradi A, Lancellotti I. CRT glass state of the art – a case study: recycling in ceramic glazes. *J Eur Ceram Soc*. 2007; 27: 1623-1629. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.009.
5. Andreola F, Barbieri L, Corradi A, Ferrari AM, Lancellotti I, Neri P. Recycling of EOL CRT glass into ceramic glaze formulations and its environmental impact by LCA. *Int J Life Cycle Assess*. 2007; 12: 448-454. doi: 10.1065/lca2006.12.289.
6. Caki M, Yesilay S, Gunhan B. The use of glass wastes in stoneware glazes as alternative raw materials. *Ceram Techn*. 2013; 37: 30-38.
7. Anggono AD, Lopo EB, Sedyono J, Riyadi TWB. Fabrication of glaze material from recycled bottle glass and kaolin. *Adv Sci Technol Eng Syst*. 2019; 4(6): 313-320. doi: 10.25046/aj040640.
8. Dima V, Eftimie M, Volceanov A, Voicu G, Dinca R. Possibilities for recovery of some glass waste from cathode ray tubes. *Rom J Mater*. 2012; 42(1): 76-81.
9. de Souza-Dal Bo GC, Dal Bo M, Bernardin AM. Reuse of laminated glass waste in the manufacture of ceramic frits and glazes. *Mater Chem Phys*. 2021; 257: 123847. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123847.
10. Samoilenko N, Shchukina L, Baranova A. Development of engobe composition with the use of pharmaceutical glass waste for glazed ceramic granite. *East Eur J Enterprise Technol*. 2019; 4/10(100): 6-12. doi: 10.15587/1729-4061.2019.175922.
11. Holeus VI. *Osnovy khimichnykh tekhnologii skla, sklovyrobiv ta sklopokryttiv* [Fundamentals of chemical technologies of glass, glass products and glass coatings]. Dnipropetrovsk: Litohraf; 2016. 192 p. (in Ukrainian).
12. Lisachuk GV, Ryshchenko MI, Belostotskaya LA, Trusova YuD, Fedorenko EYu, Shchukina LP. *Steklokristallicheskie pokrytiya po keramike* [Glassceramic coatings on ceramics]. Kharkiv: NTU «KhPI»; 2008. 480 p. (in Russian).
13. Kuster A, Adler N. Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*. 2014; 369(1656): 20130587. doi: 10.1098/rstb.2013.0587.
14. Dolina, LF, Savina, OP. Ochistka vod ot ostatkov lekarstvennykh preparatov [Water cleaning from residues of medicinal preparations]. *Sci Transport Prog*. 2018; 3(75): 36-51. (in Russian). doi: 10.15802/stp2018/134675.