

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245720 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435649**

(22) Data zgłoszenia: **2020.10.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.04.19 BUP 16/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.30 WUP 40/2024**

(51) MKP:

B09B 3/30 (2022.01)

B29B 17/02 (2006.01)

C08J 11/08 (2006.01)

B09B 101/65 (2022.01)

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Łódzki, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAREK ZIELIŃSKI, Łódź, PL

EWA MIĘKOŚ, Łódź, PL

SŁAWOMIRA SKRZYPEK, Łódź, PL

DOMINIK SZCZUKOCKI, Końskie, PL

DARIUSZ SROCZYŃSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Wojciech Zajączkowski, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Sposób recyklingu odpadowych blistrów farmaceutycznych

PL 245720 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób recyklingu odpadowych blistrów farmaceutycznych, przeznaczony do zastosowania w przemyśle.

W artykule V. Agarwal i inni (Agarwal, V., Halli, P., Helin, S., Tesfaye, F., Lundstrom, M., 2020. Electrohydraulic Fragmentation of Aluminum and Polymer Fractions from Waste Pharmaceutical Blisters. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 4137–4145) opisano, że aluminium jest metalem bardzo energochłonnym w produkcji, ale szeroko stosowanym w opakowaniach blistrów wraz z polimerami. W swoich badaniach nad blistrami farmaceutycznymi autorzy oddzielili aluminium od polimeru. Sporządzili charakterystykę blistrów metodami SEM – EDS oraz TGA. W warstwie polimeru wykryto obecność chloru. Blistry farmaceutyczne poddano separacji metodą fragmentacji elektrohydraulicznej, w której użyto elektrod o długości 10–40 mm. Zastosowano 50–500 impulsów o częstotliwości 2–5 Hz i napięciu 100–180 kV.

W artykule K. Klejnowskiej i innych (Klejnowska, K., Pikoń, K., Ścierański, W., Skutil, K., Bogacka, M., 2020. Influence of Temperature on the Composition and Calorific Value of Gases Produced during the Pyrolysis of Waste Pharmaceutical Blisters. *Appl. Sci.* 10, 737) ujawniono, że jedną z metod, którą można zastosować do odzyskania metalu z blistra farmaceutycznego jest piroliza, czyli proces rozkładu termicznego przeprowadzany przy braku tlenu. Gazy wytwarzane podczas procesu mogą być zastosowane jako paliwo, samodzielnie albo w mieszaninie z innym paliwem gazowym, takim jak np. gaz ziemny. Przedstawiona metoda pozwala odzyskać węgiel, olej i metal, z którego można łatwo oddzielić frakcję stałą.

Znane jest także zastosowanie wodorotlenku sodowego do rozdzielania blistrów farmaceutycznych. W artykule (Wang, Ch., Wang, H., Gu, G-h., Fu, J., Liu, Y., 2015. Kinetics and leaching behaviors of aluminum from pharmaceutical blisters in sodium hydroxide solution. *J. Cent. South Univ.*, 22, 4545–4550) opisano opracowane najlepsze warunki takiego rozdzielania. Sposób polega na zastosowaniu wodorotlenku sodowego o stężeniu 2,5 mol/l, w temp. 70°C i w czasie 20 minut. Zastosowano również mieszanie roztworu rozdzielającego mieszadłem o szybkości obrotowej 400 obr./min. Zbadano również kinetykę procesu oraz policzono energię aktywacji, która wyniosła 19,26 kJ/mol.

Szerzej problem blistrów potraktowali T. Mumladze i inni (Mumladze, T., Tatariants, M., Rimšaitė, A., Yousef, S., G. Denafas, G., 2019. Recycling of Multilayer Packaging Foils by using Different Organic Solvent. *Iranian Journal of Energy and Environment* 10 (1): 38–42), pisząc w artykule, iż odpady z opakowań wielowarstwowych są jednym z głównych problemów na świecie. Najczęściej wytwarzana folia wielowarstwowa oparta jest na różnych polimerach, takich jak politereftalan etylenu (PET), polipropylen (PP), polietylen (PE) jako główne składniki oraz warstwa aluminium. Istnieją różne metody recyklingu tego rodzaju odpadów. Celem ich badań było znalezienie najbardziej odpowiedniego rozpuszczalnika do recyklingu wielowarstwowych folii opakowaniowych i odzyskanie dwóch wspólnych składników polimeru i folii aluminiowej. Zastosowano kilka chemikaliów takich jak kwas octowy, aceton, dimetyloformamid, etanol, octan etylu i toluen. Rozpuszczalniki te znajdują się na liście zielonych chemikaliów i zostały wybrane ze względu na ich mniejszy wpływ na środowisko i zdrowie ludzi. Proces recyklingu i wyniki były różne dla każdej próbki i rozpuszczalników, ze względu na ich indywidualne cechy.

Znany jest sposób rozdzielania odpadów blistrów opisany w artykułach (Gente, V., La Marca, F., Lucci, F., Massacci, P., 2003. Electrical separation of plastics coming from special waste. *Waste Manag.* 23, 951–958; Gente, V., La Marca, F., Lucci, F., Massacci, P., Pani, E., 2004. Cryo-comminution of plastic waste. *Waste Manag.* 24, 663–672). Sposób polega na kriorozdrabnianiu blistrów i dalszym poddawaniu ich elektrycznym oddziaływaniom. Wykorzystano własności aluminium, które jest przewodnikiem ładunków elektrycznych i tworzywa, nie będącego przewodnikiem prądu do rozdzielania obu komponentów. Proces zamrażania poprawiał skuteczność rozdrabniania.

Pomysł zastosowania roztworu kwasu solnego do rozdzielania blistrów farmaceutycznych zgłosili (Wang, Ch., Hui Wang, H., Liu, Y., 2015, Separation of aluminum and plastic by metallurgy method for recycling waste pharmaceutical blisters, *Journal of Cleaner Production* 102, 378–383). Sposób polega na zastosowaniu kwasu solnego o stężeniu 2,5 mol/l, w temp. 25°C i w czasie 4 godzin. Zastosowano również mieszanie roztworu rozdzielającego mieszadłem o szybkości obrotowej 500 obr./min.

W polskim opisie patentowym PL228418 pt. „Sposób recyklingu odpadów blistrów z polichlorku winylu i aluminium”, przedstawiono sposób recyklingu odpadów blistrów z polichlorku winylu i alumi-

nium, w którym wstępnie rozdrobnione odpady blistrów z polichlorku winylu (PVC) i aluminium o granulacji 3–50 mm miesza się z organicznym rozpuszczalnikiem węglowodorowym. Następnie rozdrobnione odpady blistrów podawane są do ogrzewanego reaktora z podgrzаныmi do temperatury 45–80°C węglowodorami aromatycznymi, następnie blistry przetrzymuje się w reaktorze przez okres od 30 do 60 min., po czym węglowodory aromatyczne zostają spuszczone z reaktora do zbiornika buforowego, mieszaninę stałą pozostającą w reaktorze zalewa się wodą, powstaje emulsja wodno-węglowodorowa, a w reaktorze temperatura zostaje podniesiona od 80 do 100°C, co powoduje spęcznienie i zwiększenie powierzchni rozdrobnionego PVC z jednoczesnym oddzieleniem aluminium od tworzywa, po upływie czasu od 30 do 60 min., emulsja wodno-węglowodorowa zostaje spuszczone do odrębnego zbiornika, a w reaktorze obniża się temperaturę do 40–60°C i następnie zalewa się mieszaninę rozdzielonego PVC i aluminium roztworem alkoholu, w celu oczyszczenia aluminium i tworzywa PVC z resztek węglowodorów aromatycznych. Następnie po wypłukaniu i odparowaniu resztek alkoholu, wyjmuje się z reaktora uzyskany surowiec, który poddany jest suszeniu i dalszemu rozdrobnieniu na specjalnym urządzeniu do rozdrabniania, a następnie w dalszym etapie procesu następuje mechaniczna separacja tworzywa PVC od aluminium z jednoczesną granulacją tworzywa PVC od 5 do 12 mm, przy czym odseparowane płatki aluminium poddawane są procesowi granulacji w granulatorze.

Sposób recyklingu odpadowych blistrów farmaceutycznych według wynalazku charakteryzuje się tym, że ze strefy magazynowej, z magazynu, blistry przesyła się do strefy segregacji, pomieszczenia segregacji blistrów według kolorów, skąd przekazywane są do zbiorników na posegregowane blistry, dla czterech różnych kolorów. W kolejnym etapie z tych zbiorników, w zależności od koloru tworzywa blistrów, są one przesyłane do strefy kriopulweryzacji, w której znajduje się linia do kriopulweryzacji blistrów, na której blistry są sproszkowane do granulacji cząstek o średnicy z przedziału 200–1000 μm . Sproszkowane blistry według kolorów przesyłane są do cyklonów zasypowych dla czterech różnych kolorów. W kolejnym etapie z cyklonów zasypowych sproszkowane blistry kierowane są do zbiornika separacji blistrów, znajdującego się w strefie separacji, w którym odbywa się separacja komponentów blistrów farmaceutycznych. Ze zbiornika substancji separacyjnej dozowana jest do zbiornika separacji blistrów substancja separacyjna niezbędna do rozdzielania komponentów blistrów, czyli tworzywa PVC i aluminium, którą stanowi ciepla mieszanina trzech organicznych związków chemicznych, o gęstości całkowitej $d = 1,45 \text{ g/cm}^3$, na którą składają się trójchlorometan w ilości 85–95% mas., z grupy halogenoalkanów, o wzorze chemicznym CHCl_3 , dwuchlorometan w ilości 3–9% mas., z grupy halogenków alkilowych, o wzorze chemicznym CH_2Cl_2 oraz alkohol etylowy w ilości 2–6% mas., z grupy alkoholi, o wzorze chemicznym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Po wymieszaniu sproszkowanych blistrów z substancją separacyjną za pomocą mieszadła mechanicznego, a następnie po jego wyłączeniu, następuje proces separacji tworzywa PVC i aluminium. Za pomocą zaworów kieruje się odseparowane tworzywo PVC i aluminium do strefy sączenia, gdzie następuje odsączenie ich od substancji separacyjnej na filtrach. Substancja separacyjna jest zwracana z powrotem do zbiornika substancji separacyjnej w celu jej ponownego wykorzystania. Odsączone tworzywo PVC i aluminium przesyłane jest do komory suszenia, znajdującej się w strefie suszenia, a następnie wysuszone tworzywo PVC i aluminium kieruje się do strefy magazynowej, do magazynu, gdzie znajdują się odseparowane i wysuszone oba komponenty. Stąd tworzywo PVC i aluminium pobierane są do ponownej produkcji. W strefie magazynowej znajduje się także magazyn substancji separacyjnej, skąd dozuje się ją do zbiornika substancji separacyjnej. Na linię do kriopulweryzacji blistrów farmaceutycznych, znajdującej się w strefie kriopulweryzacji, ze zbiorników dla czterech różnych kolorów, w strefie segregacji, blistry przekazywane są do pojemnika zasypowego, znajdującego się na linii kriopulweryzacji blistrów, a następnie do młyna. Zmielone blistry przekazywane są na transporter ślimakowy, przy czym na znajdujące się na transporterze blistry dozowany jest ciekły azot. Pod wpływem niskiej temperatury ciekłego azotu – 195°C blistry nabierają dużej kruchości i kierowane są do pulweryzatora, gdzie ulegają sproszkowaniu do granulacji cząstek o średnicy z przedziału 200–1000 μm , przy czym różne frakcje, o różnych wymiarach reguluje się przy pomocy sit. Poszczególne frakcje zmielonych blistrów gromadzi się w zbiornikach dla frakcji pierwszej i dla frakcji drugiej. Frakcja pierwsza zawierająca w 95–97% mas. tworzywo PVC ze zbiornika przekazywana jest do zbiornika przedprodukcyjnego, a następnie kierowana do produkcji, o ile zawartość 3–5% mas. aluminium nie przeszkadza w procesie produkcyjnym. Frakcja druga z mniejszą zawartością tworzywa PVC 15–25% mas. i większą aluminium 75–85% mas. ze zbiornika kierowana jest do cyklonów zasypowych w strefie kriopulweryzacji i dalej do zbiornika

separacji blistrów, w celu całkowitego rozdzielenia komponentów blistrów na tworzywo PVC i aluminium zgodnie ze sposobem według wynalazku. Jeśli konieczne jest całkowite odseparowanie tworzywa PVC od aluminium to również ze zbiornika frakcja pierwsza przekazywana jest do cyklonów zasypowych w strefie kriopulweryzacji i dalej do zbiornika separacji blistrów w celu całkowitego oddzielenia komponentów blistrów na tworzywo PVC i aluminium, zgodnie ze sposobem według wynalazku.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że mieszanina separacyjna została tak dobrana, aby była niepalna i mało reaktywna w stosunku do komponentów blistrów, może być wykorzystywana wielokrotnie aż do jej całkowitego zużycia, a składniki mieszaniny mają podobne napięcia powierzchniowe $\gamma > 20$ mN/m, sprzyjające wnikaniu cieczy pomiędzy warstwy komponentów blistrów.

W sposobie według wynalazku wykorzystano zjawisko różnicy gęstości poszczególnych faz składników znajdujących się w zbiorniku separacji blistrów. Substancja rozdzielająca ma gęstość ok. $1,45 \text{ g/cm}^3$, tworzywo PVC jest z przedziału gęstości $1,1\text{--}1,2 \text{ g/cm}^3$, a aluminium $2,70 \text{ g/cm}^3$. Wpływa to na kierunek przemieszczania się odseparowanych komponentów w zbiorniku.

Dzięki opracowanemu sposobowi można zagospodarować duże ilości odpadowych blistrów farmaceutycznych powstających w procesie produkcyjnym, zmniejszyć pozyskiwanie aluminium w tradycyjny sposób oraz uchronić środowisko naturalne przed trudno degradowalnym polichlorkiem winylu. Tworzywo sztuczne, po wysuszeniu nadaje się jako wypełniacz do produkcji artykułów np. gospodarstwa domowego. Może być również stopiony w temperaturze topienia polichloroku winylu i przetworzony w formach na inne produkty np. jako elementy z tworzyw w budownictwie. Aluminium jest metalem zaliczanym do tzw. metali nieżelaznych, poszukiwanym i mającym duże zastosowanie w przemyśle ze względu na jego mały ciężar właściwy. Tradycyjnie otrzymuje się go w procesie wytopienia w hutach z rud aluminium. Dzięki zastosowanej metodzie można częściowo ochronić środowisko naturalne.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach oraz na rysunku schematycznym, na którym fig. 1 przedstawia schemat blokowy sposobu recyklingu odpadowych blistrów farmaceutycznych, a fig. 2 linię do kriopulweryzacji blistrów w strefie kriopulweryzacji III.

Przykład 1

Pobrano z magazynu 1, w strefie magazynowej I, odpadowe blistry farmaceutyczne i skierowano do pomieszczenia segregacji blistrów według kolorów 2, w strefie segregacji II. Tam dokonano segregacji według jednego koloru tworzywa PVC i przekazano do zbiornika z posegregowanymi blistrami według jednego koloru 3a, 3b, 3c, 3d. Stąd pobrano 500 kg blistrów w jednym kolorze. Następnie takie blistry przekazano na linię kriopulweryzacji blistrów 4, w strefie kriopulweryzacji III, w celu ich sproszkowania do granulacji cząstek o średnicy $500 \mu\text{m}$. W tym celu blistry przekazane zostały do pojemnika zasypowego A, a następnie do młyna B. Wstępnie zmielone blistry przekazane zostały na transporter ślimakowy C, przy czym na znajdujące się na transporterze blistry dozowany był ciekły azot z pojemnika D. Pod wpływem niskiej temperatury ciekłego azotu – 195°C blistry nabrały dużej kruchości i skierowane zostały do pulweryzatora E, gdzie sproszkowano je do granulacji cząstek o średnicy $500 \mu\text{m}$. Sproszkowane blistry przekazano na sita F, gdzie otrzymano dwie frakcje proszku, pierwszą o większej zawartości tworzywa PVC – 96%, Al – 4% i zgromadzono je w zbiorniku G1 i drugą o mniejszej zawartości tworzywa PVC – 28%, Al – 72%, które zgromadzono w zbiorniku G2. Frakcją pierwszą proszku o większej zawartości PVC, w ilości 300 kg, skierowano do wykorzystania w produkcji materiałów z PVC w budownictwie. Frakcją drugą proszku o mniejszej zawartości tworzywa PVC, w ilości 200 kg, przekazano do cyklonu zasypowego 5a, 5b, 5c, 5d w strefie kriopulweryzacji III, dla jednego koloru tworzywa i dalej do zbiornika separacji blistrów 6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 6f, w strefie separacji IV, w celu całkowitego oddzielenia komponentów blistrów na tworzywo PVC i aluminium według wynalazku. Do zbiornika separacji blistrów 6 dostarczono również razem 2000 litrów, czyli 2900 kg substancji separacyjnej, o składzie 2610 kg chloroformu, 174 kg chlorku metylenu i 116 kg alkoholu etylowego, ze zbiornika substancji separacyjnej 7 zasilanego z magazynu substancji separacyjnej 11. Po wymieszaniu całości za pomocą mieszadła mechanicznego 6a z prędkością 400 obr./min. przez okres 10 min., a następnie po wyłączeniu mieszadła, nastąpił proces separacji trwający 60 min., w temperaturze 293 K czyli 20°C . 80% mas. substancji separacyjnej została skierowana do zbiornika substancji separacyjnej 7, do ponownego wykorzystania. Odseparowane komponenty blistrów odsączono od substancji separacyjnej na filtrach: 8 – tworzywo PVC i 9 – aluminium, w strefie sączenia V. Komponenty przesłano następnie do komory suszenia 10, w strefie suszenia VI, na okres 24 godzin, w temp. 20°C , a po wysuszeniu do magazynu 12, w ilości 56 kg tworzywa PVC i 144 kg aluminium. Pełnowartościowe, suche produkty, zbadano metodą SEM – EDS i TGA na ich całkowitą przydatność i nie zmieniony skład chemiczny.

Przykład 2

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że blistry przekazano na linię kriopulweryzacji 4, w strefie kriopulweryzacji III, do ich sproszkowania, do granulacji cząstek o średnicy 200 μm . Odseparowane tworzywo PVC przeznaczone zostało jako wypełniacz do tworzyw polimerowych o zwiększonej ognioodporności.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób recyklingu odpadowych blisterów farmaceutycznych, **znamienny tym**, że ze strefy magazynowej (I), z magazynu (1), blistry przesyła się do strefy segregacji (II), pomieszczenia segregacji blisterów według kolorów (2), skąd przekazywane są do zbiorników na posegregowane blistry, dla czterech różnych kolorów (3a, 3b, 3c, 3d), a następnie są one przesyłane do strefy kriopulweryzacji (III), w której znajduje się linia do kriopulweryzacji blisterów (4), gdzie są sproszkowane blistry do granulacji cząstek o średnicy z przedziału 200–1000 μm , skąd przesyłane są do cyklonów zasypowych (5a, 5b, 5c, 5d), a dalej kierowane są do zbiornika separacji blisterów (6) znajdującego się w strefie separacji (IV), w którym odbywa się separacja komponentów blisterów farmaceutycznych na tworzywo PVC i aluminium, a jednocześnie ze zbiornika substancji separacyjnej (7) dozowana jest do zbiornika separacji blisterów (6) substancja separacyjna niezbędna do rozdzielania komponentów blisterów, czyli tworzywa PVC i aluminium, którą stanowi ciepla mieszanina trzech organicznych związków chemicznych o gęstości całkowitej $d = 1,45 \text{ g/cm}^3$, na którą składają się trójchlorometan w ilości 85–95% mas., z grupy halogenoalkanów, o wzorze chemicznym CHCl_3 , dwuchlorometan w ilości 3–9% mas., z grupy halogenków alkilowych, o wzorze chemicznym CH_2Cl_2 oraz alkohol etylowy w ilości 2–6% mas., z grupy alkoholi, o wzorze chemicznym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, a następnie po wymieszaniu sproszkowanych blisterów z substancją separacyjną za pomocą mieszadła mechanicznego (6a) z prędkością 400 obr./min. przez okres 10 min., a po wyłączeniu mieszadła następuje proces separacji tworzywa PVC i aluminium trwający 60 min., a odseparowane tworzywo PVC i aluminium kieruje się do strefy sączenia (V), gdzie następuje odsączenie ich od substancji separacyjnej na filtrze (8) tworzywo PVC i na filtrze (9) aluminium, natomiast substancja separacyjna jest zwracana z powrotem do zbiornika substancji separacyjnej (7) w celu jej ponownego wykorzystania, a odsączone tworzywo PVC i aluminium przesyłane jest do komory suszenia (10) w strefie suszenia (VI) na okres 24 godzin w temp. 20°C i dalej wysuszone tworzywo PVC oraz aluminium kieruje się do strefy magazynowej (VII) do magazynu (12), gdzie znajdują się odseparowane i wysuszone oba komponenty, skąd tworzywo PVC i aluminium pobierane są do ponownej produkcji, w której to strefie magazynowej (VII) znajduje się także magazyn substancji separacyjnej (11), skąd dozuje się ją do zbiornika substancji separacyjnej (7), natomiast na linię do kriopulweryzacji blisterów farmaceutycznych (4), znajdującej się w strefie kriopulweryzacji ze zbiorników (3a, 3b, 3c, 3d) w zależności od koloru tworzywa blisterów, przekazywane są one do pojemnika zasypowego (A), a następnie do młyna (B), gdzie zmielone blistry przekazywane są na transporter ślimakowy (C), przy czym na znajdujące się na transporterze blistry dozowany jest ciekły azot z pojemnika (D), gdzie pod wpływem niskiej temperatury ciekłego azotu – 195°C blistry nabierają dużej kruchości i kierowane są do pulweryzatora (E), gdzie ulegają sproszkowaniu do granulacji cząstek o średnicy z przedziału 200–1000 μm , przy czym różne frakcje, o różnych wymiarach reguluje się przy pomocy sit (F), a poszczególne frakcje zmielonych blisterów gromadzi się w zbiornikach dla frakcji pierwszej (G1) i zbiornikach dla frakcji drugiej (G2), gdzie frakcja pierwsza zawierająca w 95–97% mas. tworzywo PVC ze zbiornika (G1) przekazywana jest do zbiornika (H), a następnie do produkcji, o ile zawartość 3–5% mas. aluminium nie przeszkadza w procesie produkcyjnym, przetwórczym PVC, natomiast frakcja z mniejszą zawartością tworzywa PVC 15–25% mas. i większą aluminium 75–85% mas. ze zbiornika (G2) kierowana jest do cyklonów zasypowych (5a, 5b, 5c, 5d) w strefie kriopulweryzacji (III) i dalej do zbiornika separacji blisterów (6) w celu całkowitego rozdzielania komponentów blisterów na tworzywo PVC i aluminium, a jeśli konieczne jest całkowite odseparowanie tworzywa PVC od aluminium to również ze zbiornika (G1) frakcja przekazywana jest do cyklonów zasypowych (5a, 5b, 5c, 5d) w strefie kriopulweryzacji (III) i dalej do zbiornika separacji blisterów (6) w celu całkowitego oddzielenia komponentów blisterów na tworzywo PVC i aluminium.

Rysunki

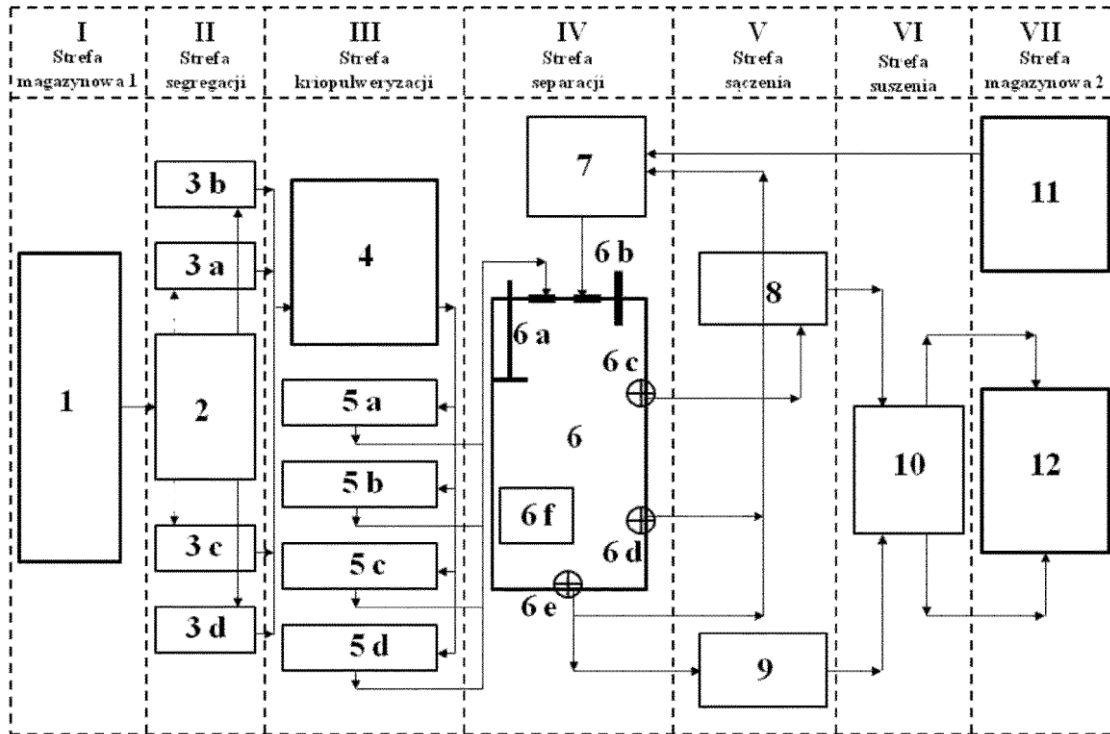


Fig. 1

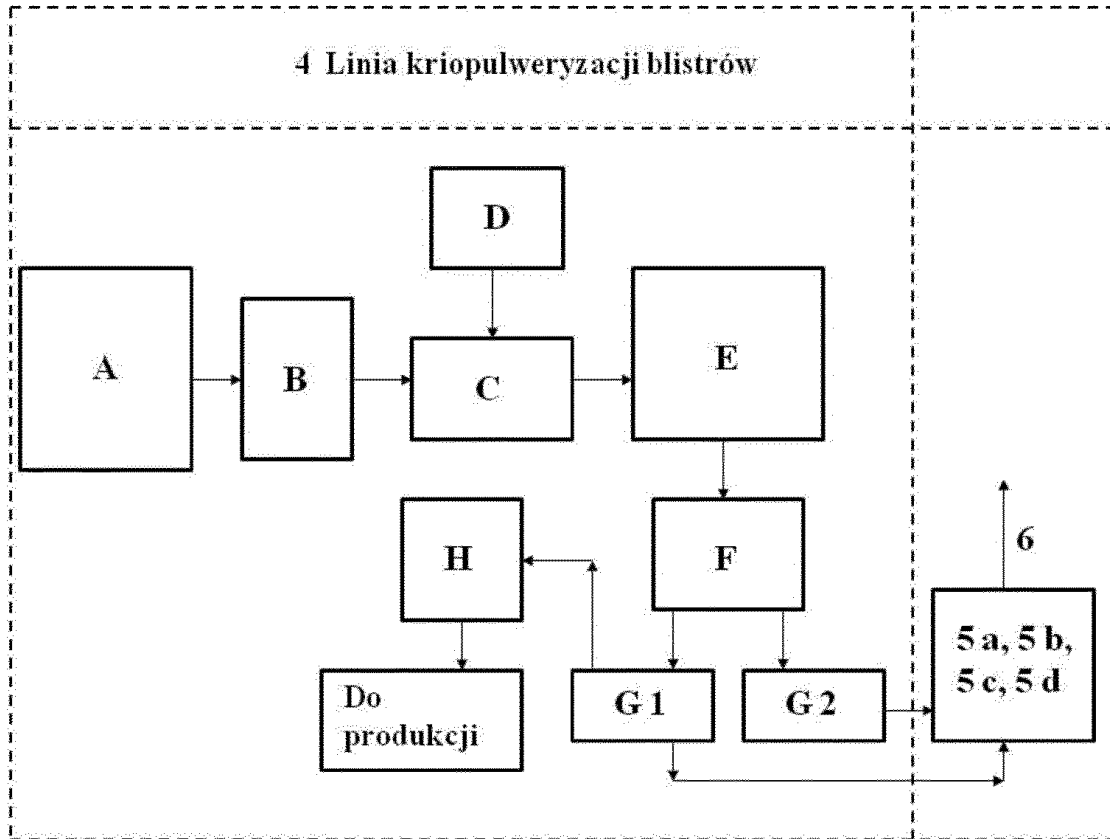


Fig. 2