

(19)



Οργανισμός
Βιομηχανικής
Ιδιοκτησίας (OBI)



(21) Αριθμός αίτησης:

GR 20210100765

(12)

ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (B)

(47) Ημ/νία Δημοσίευσής: **26.01.2023**

(11) Αριθμός Χορήγησης: **1010390**

(22) Ημ/νία Κατάθεσης: **01.11.2021**

(51) Διεθνής Ταξινόμηση (Int. Cl.):

C22B 3/10 ^(2022.01)

C22B 11/00 ^(2022.01)

C22B 7/00 ^(2022.01)

C22B 11/06 ^(2022.01)

(45) Ημ/νία Δημοσίευσης της Χορήγησης:
10.02.2023 ΕΔΒΙ 1/2023

(71) Αρχικός (οί) Καταθέτης (ες):
**ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ & ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΕΠΕ ΜΕ Δ.Τ.
ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ ΕΠΕ; Βριλησσού 83, 11476 ΑΘΗΝΑ (ΑΤΤΙΚΗΣ)
- GR.**

(72) Εφευρέτης (ες):
**ΓΙΑΚΟΥΜΗΣ ΙΑΚΩΒΟΣ; , GR. ΠΟΥΛΟΥ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ;
, GR. ΣΟΦΙΑΝΟΥ ΑΝΘΗ ΜΑΡΙΑ; , GR. ΖΑΓΟΡΑΙΟΥ
ΕΙΡΗΝΗ; , GR. ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ ΣΩΤΗΡΙΑ; , GR. ΜΟΣΧΟΒΗ
ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ - ΜΑΡΙΑ; , GR.**

(73) Δικαιούχος (οί):

**ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ & ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΕΠΕ ΜΕ Δ.Τ.
ΜΟΝΟΛΙΘΟΣ ΕΠΕ; Βριλησσού 83, 11476 ΑΘΗΝΑ (ΑΤΤΙΚΗΣ)
- GR.**

(54) Τίτλος (Ελληνικά)

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΣΥΣΤΟΙΧΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ

(54) Τίτλος (Αγγλικά)

RECOVERY OF CRITICAL METALS FROM ELECTROCHEMICAL DEVICE ARRAYS BY A HYDROMETALLURGICAL METHOD

(57) Περίληψη

Η ανακύκλωση κρίσιμων μετάλλων πλεονεκτεί της εξόρυξής τους, καθώς δεν απαιτεί την καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος και απαιτείται σημαντικά λιγότερη ενέργεια. Τα κρίσιμα μέταλλα χρησιμοποιούνται ευρέως στη κατάλυση, εξαιτίας της χημικής τους σταθερότητας και της εξαιρετικής καταλυτικής τους ενεργότητας. Η ολοένα αυξανόμενη χρήση τους στις νέες τεχνολογίες, συμβάλλει στην αύξηση του ελλείμματος μεταξύ προσφοράς και ζήτησής τους. Αυτό συνεπάγεται αύξηση των τιμών τους αλλά και του κόστους των τεχνολογιών. Συνεπώς, η ανακύκλωσή τους κρίνεται απαραίτητη. Εδώ περιγράφεται μία διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων, με χρήση μίας μονοβηματικής, χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλικής υδρομεταλλουργικής μεθόδου, για το σχηματισμό χλωριούχων ενώσεων των μετάλλων. Η ανάκτηση πραγματοποιείται σε χαμηλής συγκέντρωσης όξινο υδατικό περιβάλλον, χωρίς προ-επεξεργασία ή έπειτα από προ-επεξεργασία μόνο των εν λόγω ηλεκτροχημικών διατάξεων. Η εφαρμογή της διεργασίας σε ηλεκτροχημικές διατάξεις πολυμερικού ηλεκτρολύτη με υψηλή συγκέντρωση σε κρίσιμα μέταλλα, επιβεβαιώνει την υψηλή απόδοση ανάκτησης και τη δυνατότητα εμπορικής εκμετάλλευσής της.

GR 20210100765

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων με υδρομεταλλουργική μέθοδο

5

Η ανακύκλωση κρίσιμων μετάλλων πλεονεκτεί της εξόρυξης τους, καθώς δεν απαιτεί την καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος και απαιτείται σημαντικά λιγότερη ενέργεια. Τα κρίσιμα μέταλλα χρησιμοποιούνται ευρέως στη κατάλυση, εξαιτίας της χημικής τους σταθερότητας και της εξαιρετικής καταλυτικής τους ενεργότητας. Η ολοένα αυξανόμενη χρήση τους στις νέες τεχνολογίες, συμβάλει στην αύξηση του ελλείμματος μεταξύ προσφοράς και ζήτησης τους. Αυτό συνεπάγεται αύξηση των τιμών τους αλλά και του κόστους των τεχνολογιών. Συνεπώς, η ανακύκλωση τους κρίνεται απαραίτητη.

Εδώ περιγράφεται μία διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων, με χρήση μίας μονοβηματικής, χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλικής υδρομεταλλουργικής μεθόδου, για το σχηματισμό χλωριούχων ενώσεων των μετάλλων. Η ανάκτηση πραγματοποιείται σε χαμηλής συγκέντρωσης όξινο υδατικό περιβάλλον, χωρίς προ-επεξεργασία ή έπειτα από προ-επεξεργασία μόνο των εν λόγω ηλεκτροχημικών διατάξεων. Η εφαρμογή της διεργασίας σε ηλεκτροχημικές διατάξεις πολυμερικού ηλεκτρολύτη με υψηλή συγκέντρωση σε κρίσιμα μέταλλα, επιβεβαιώνει την υψηλή απόδοση ανάκτησης και τη δυνατότητα εμπορικής εκμετάλλευσής της.

20

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων με υδρομεταλλουργική μέθοδο

5

Η παρούσα εφεύρεση αναφέρεται σε μια διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων με χρήση μίας φιλικής προς το περιβάλλον, χαμηλού κόστους και σύντομης υδρομεταλλουργικής μεθόδου για το σχηματισμό χλωριούχων ενώσεων των μετάλλων. Η ανάκτηση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, χωρίς
10 προ-επεξεργασία ή έπειτα από προ-επεξεργασία των εν λόγω ηλεκτροχημικών διατάξεων. Απώτερος στόχο της διεργασίας είναι η αποδοτική ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίησή των κρίσιμων μετάλλων που περιέχονται στις εν λόγω διατάξεις χωρίς το σχηματισμό αποβλήτων.

Τα κυριότερα προβλήματα της εξόρυξης των κρίσιμων μετάλλων από πρωτογενείς
15 πηγές (ορυκτά και μεταλλεύματα) είναι η χαμηλή συγκέντρωση τους στα παραπάνω, το υψηλό κόστος των διεργασιών (περίπλοκη διαδικασία εξαγωγής και επεξεργασίας) και η καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος. Υδροθερμικές αλλά και υδρο-πυρομεταλλουργικές μέθοδοι, χρησιμοποιούνται συχνά για την ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων, συμβάλλοντας στην ολοένα και
20 μεγαλύτερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος (υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, έκλυση επικίνδυνων αερίων) [1]. Παρότι έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένες ερευνητικές προσπάθειες για την ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από ηλεκτροχημικές διατάξεις χρησιμοποιώντας υδρομεταλλουργικές μεθόδους (σχετικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις), μέχρι και σήμερα δεν έχει αναδειχθεί κάποια επιτυχημένη
25 εμπορική διεργασία [1, 2]. Σε μία πρόσφατη δημοσίευση χρησιμοποιήθηκε μία παρόμοια υδρομεταλλουργική μέθοδος με αυτή που χρησιμοποιείται και στην παρούσα εφεύρεση, για την ανάκτηση Pt από καταλύτες που προέρχονται από διατάξεις πολυμερικής μεμβράνης αγωγού πρωτονίων - ηλεκτροδίων (κυψελίδες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη). Πιο συγκεκριμένα, ο Duclos και η ομάδα του [3] δημοσίευσαν μία εργασία σύμφωνα με την οποία
30 χρησιμοποιήθηκαν δύο συστήματα, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ (3 vol%) και HNO_3/HCl (5 vol%), τα οποία οδήγησαν σε υψηλή ανάκτηση Pt (90-93%) έπειτα από αντίδραση στους 25°C για 24h. Εν τούτοις, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι που έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία μέχρι και σήμερα, εμφανίζουν σημαντικά προβλήματα, όπως η διαχείριση των υψηλών όγκων ισχυρά όξινων διαλυμάτων και επιβλαβών χημικών που χρησιμοποιούνται, και ο μεγάλος
35 χρόνος αντίδρασης που απαιτούνται ώστε να επιτευχθούν υψηλές ανακτήσεις.

Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης WO 2018138427 A1 [4] και τίτλο "Process for recovering the platinum and cobalt contained in a fuel cell", ο εφευρέτης αναφέρεται σε μία διεργασία ανάκτησης λευκοχρύσου (Pt) και κοβαλτίου (Co) από καταλύτες που περιέχονται σε διατάξεις πολυμερικής μεμβράνης αγωγού πρωτονίων - ηλεκτροδίων
40 (κυψελίδες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη) που περιλαμβάνει τρία τουλάχιστον διακριτά βήματα: α) την έκπλυση της διάταξης χρησιμοποιώντας ένα μίγμα οξέος Brønsted/

οξειδωτικού μέσου (αλογονωμένο οξύ/υπεροξειδίο του υδρογόνου), β) την εκχύλιση των μεταλλοϊόντων από το διήθημα (εκχύλιση υγρού-υγρού ή εκχύλιση με ρητίνη) και γ) το διαχωρισμό των ιόντων Pt από τα ιόντα Co, με σχηματισμό και καταβύθιση οξειδίων του τελευταίου. Η παραπάνω πολυβηματική διεργασία περιλαμβάνει ένα βήμα άμεσης έκπλυσης (direct leaching) των Pt και Co από διατάξεις ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων, χρησιμοποιώντας διάλυμα πυκνού οξέος (9-12M) για την ανάκτηση στερεού οξειδίου του κοβαλτίου από το διάλυμα εκχύλισης.

Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης US 20060147791 A1 [5] και τίτλο “Platinum recovery from fuel cell stacks”, ο εφευρέτης αναφέρεται σε μία μέθοδο και συσκευή ανάκτησης Pt από καταλύτες που περιέχονται σε συστοιχία κυψελίδων καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη, χωρίς να απαιτείται η αποσυναρμολόγησή της. Η μέθοδος περιλαμβάνει την εισαγωγή όξινου οξειδωτικού διαλύματος (τουλάχιστον ένα ισχυρό οξύ και ένα οξειδωτικό μέσου ή aqua regia) σε μία ή περισσότερες εισόδους της συστοιχίας από 5min έως 1h. Η μέθοδος μπορεί να περιέχει ένα βήμα καθίζησης για τη συλλογή του άλατος της Pt από το ανακτώμενο διάλυμα, και ένα βήμα πύρωσης. Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης EP1831413A1 [6] και τίτλο “Platinum recovery from nanostructured fuel cell catalyst”, ο εφευρέτης περιγράφει την ίδια με την προαναφερόμενη μέθοδο και συσκευή ανάκτησης Pt από διατάξεις πολυμερικού ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων.

Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης US20070292745A1 [7] και τίτλο “Process for recycling components of a PEM fuel cell membrane electrode assembly”, ο εφευρέτης περιγράφει μία διεργασία για την ανάκτηση υποστηριγμένων ηλεκτροκαταλυτών που περιέχουν ευγενή μέταλλα αλλά και του πολυμερούς από διατάξεις πολυμερικής μεμβράνης (φθοριομένου πολυμερούς) – ηλεκτροδίων (κυψελίδες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη) χρησιμοποιώντας μίγμα ενός τουλάχιστον οργανικού διαλύτη με 1 έως 8 άτομα άνθρακα και νερού, για το διαχωρισμό του ηλεκτρολύτη από τους υποστηριγμένους καταλύτες. Έπειτα από θέρμανση του παραπάνω διαλύτη υπό ήπιες συνθήκες και με τη βοήθεια μεθόδων διήθησης καθίσταται δυνατή η ανάκτηση τόσο των ηλεκτροκαταλυτών όσο και του πολυμερούς. Σύμφωνα με τις αξιώσεις της ευρεσιτεχνίας, οι υποστηριγμένοι καταλύτες που περιέχουν τα ευγενή μέταλλα μπορούν να ανακτηθούν είτε με καύση των σωματιδίων άνθρακα στην ατμόσφαιρα, είτε με επίδραση του άνθρακα με κάποιο οξύ υπό ατμοσφαιρικές ή υψηλότερες πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες.

Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης CA2697367C [8] και τίτλο “Simplified process for leaching precious metals from fuel cell membrane electrode assemblies”, ο εφευρέτης περιγράφει μία διεργασία ανάκτησης πολυτίμων μετάλλων από διατάξεις μεμβράνης – ηλεκτροδίων έπειτα από θρυμματισμό υπό ψύξη και κονιοποίηση (cryo-grinding, pulverized) τους στους -75°C ή και χαμηλότερα. Το στερεό (σκόνη) που προκύπτει έρχεται σε επαφή με ένα όξινο διάλυμα (που περιέχει ένα ή περισσότερα mineral acid και ένα οξειδωτικό μέσο) για την εκχύλιση των πολυτίμων μετάλλων. Η χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση του ποσοστού ανάκτησης των πολυτίμων μετάλλων.

Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης US 20100288079 A1 [9] και τίτλο “Method for recovering catalytic elements from fuel cell membrane electrode assemblies”, ο εφευρέτης περιγράφει μία μέθοδο ανάκτησης καταλυτικών στοιχείων υπό μορφή αλάτων από διατάξεις μεμβράνης – ηλεκτροδίων κυψελίδων καυσίμου έπειτα από κρυογενική άλεση, προσθήκη ενός binder (μίγμα πολυαιθυλενογλυκόλης και επιφανειοδραστική ένωση) στη προκύπτουσα σκόνη και διαβροχή της με όξινο διάλυμα (υδροχλωρικό οξύ και νιτρικό οξύ). Τα καταλυτικά στοιχεία διαλυτοποιούνται και διαχωρίζονται με διήθηση από το πολτό.

Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης US 20090301260 A1 [10] και τίτλο “Efficient process for previous metal recovery from cell membrane electrode assemblies”, ο εφευρέτης περιγράφει μία μέθοδο ανάκτησης καταλυτικών στοιχείων υπό μορφή ευδιάλυτων αλάτων από διατάξεις πολυμερικής μεμβράνης – ηλεκτροδίων κυψελίδων καυσίμου έπειτα από μετατροπή της διάταξης σε σκόνη (κονιοποίηση), προσθήκη ενός επιφανειοδραστικού διαλύματος για τη διευκόλυνση σχηματισμού ενός αιωρήματος (slurry) και εκχύλιση των καταλυτικών στοιχείων χρησιμοποιώντας ένα όξινο διάλυμα εκχύλισης (HCl και HNO₃, HCl και H₂O₂, HCl και αέριο χλώριο, HCl και NaClO₃). Ο διαχωρισμός των αλάτων των καταλυτικών στοιχείων (υπερκείμενο διάλυμα) από το πολτό πραγματοποιείται με διήθηση. Σύμφωνα με τις αξιώσεις της ευρεσιτεχνίας στην περίπτωση που οι διατάξεις πολυμερικής μεμβράνης – ηλεκτροδίων περιέχουν φωσφορικό οξύ (κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών), πριν την εκχύλιση του καταλυτικού στοιχείου, οι διατάξεις εκπλένονται με καυτό νερό για την απομάκρυνση του φωσφορικού οξέος.

Στην ευρεσιτεχνία με αριθμό δημοσίευσης US10651479B2 [11] και τίτλο “Method of recovering metal compounds from solid oxide fuel cell scrap”, ο εφευρέτης περιγράφει μία μέθοδο ανάκτησης μεταλλικών ενώσεων από θραύσματα κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου η οποία περιλαμβάνει: την επεξεργασία τους προς σχηματισμό σκόνης, τη χώνευση τους με ένα οξύ, και την ανάκτηση οξειδίων σπάνιων γαιών, όπως οξειδίου του λανθανίου, οξειδίου του δημητρίου και ενώσεων του ζirkονίου και του σκανδίου.

Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση των κρίσιμων μετάλλων στις συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ελλείματος μεταξύ της προσφοράς και της ζήτησης αυτών των μετάλλων και συνεπώς στην αύξηση της τιμής τους. Επομένως, το κόστος μίας συστοιχίας ηλεκτροχημικών διατάξεων που περιέχει υψηλά φορτία σε κρίσιμα μέταλλα στα επιμέρους τμήματα της (όπως για παράδειγμα στα ηλεκτρόδια και στις διπολικές πλάκες κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης αγωγού πρωτονίων), θα αυξηθεί δραματικά τα επόμενα χρόνια. Η μερική ή πλήρης απεξάρτηση της Ευρώπης όσον αφορά τη διάθεση κρίσιμων μετάλλων από άλλες χώρες συγκεντρώνει μεγάλο οικονομικό, πολιτικό και επιστημονικό ενδιαφέρον. Η ανακύκλωση αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη μετάβαση σε μία κυκλική οικονομία.

Στην παρούσα ευρεσιτεχνία περιγράφεται μία διεργασία για την ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων χρησιμοποιώντας μία χαμηλού κόστους, σύντομης και φιλική προς το περιβάλλον υδρομεταλλουργική μέθοδος. Η αντίδραση ανάκτησης είναι μονοβηματική και οδηγεί στο σχηματισμό χλωριούχων ενώσεων των μετάλλων. Οι συστοιχίες των ηλεκτροχημικών διατάξεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν

ως έχουν ή να υποστούν κάποιου είδους προ-επεξεργασία (όπως για παράδειγμα αποσυναρμολόγηση, χημική οξείδωση, καύση) πριν την εφαρμογή της υδρομεταλλουργικής μεθόδου. Η ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων πραγματοποιείται σε χαμηλής συγκέντρωσης 5 όξινο υδατικό περιβάλλον ($\leq 4M$), παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου και ενός χλωριούχου άλατος. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία χαμηλότερη ή ίση των $80^{\circ}C$, σημειώνοντας έτσι μεγάλη μείωση του κόστους της διεργασίας. Η παραπάνω υδρομεταλλουργική μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την ανάκτηση λευκοχρύσου (Pt), παλλαδίου (Pd) και ροδίου (Rh) από χρησιμοποιημένους καταλυτικούς μετατροπείς 10 αυτοκινήτων [12]. Η χαμηλή συγκέντρωση του οξέος, ο μικρός χρόνος αντίδρασης ($<4h$) και ο υψηλός λόγος στερεής (στερεό πλούσιο σε κρίσιμα μέταλλα) προς υγρής φάσης (διαλύτες), (40-70 % κ.ό), συμβάλλουν στην ανάπτυξη μίας καινοτόμου διεργασία για την ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων. Η επιτυχής εφαρμογή της παραπάνω διεργασίας για την ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από τα 15 ηλεκτρόδια ηλεκτροχημικών διατάξεων πολυμερικής μεμβράνης αγωγού πρωτονίων χαμηλών θερμοκρασιών (ποσοστά ανάκτησης μεγαλύτερα του 99%) αποκαλύπτει τη δυνατότητα εμπορικής εκμετάλλευσής της.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1, πριν την εφαρμογή της υδρομεταλλουργικής μεθόδου, συλλέγονται συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων που περιέχουν κρίσιμα 20 μέταλλα, οι οποίες τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα προς ανάκτηση είτε απευθείας, είτε έπειτα από προεργασία (όπως για παράδειγμα διαχωρισμό στα επιμέρους τμήματά τους). Κατά το στάδιο της ανάκτησης χρησιμοποιείται μία δημοσιευμένη υδρομεταλλουργική μέθοδος [12] για την διάλυση των κρίσιμων μετάλλων από το στερεό. Ακολούθως, η στερεή 25 φάση (στερεό υπόλειμμα) διαχωρίζεται από την υγρή φάση (διήθημα) με διήθηση του αιωρήματος. Πρόκειται για μία οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων.

Περιγραφή της διεργασίας

Μία συστοιχία ηλεκτροχημικών διατάξεων αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη: τον ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόδια (διατάξεις ηλεκτρολύτη - ηλεκτροδίων) και τις διπολικές 30 πλάκες. Τα ηλεκτρόδια και οι διπολικές πλάκες συχνά είναι πλούσια σε κρίσιμα μέταλλα. Μία διάταξη μπορεί να αποσυναρμολογηθεί στα επιμέρους τμήματά της με μηχανικές και χημικές μεθόδους. Ένα παράδειγμα διαχωρισμού του ηλεκτρολύτη από τα ηλεκτρόδια στην περίπτωση μίας διάταξης πολυμερικής μεμβράνης αγωγού πρωτονίων – ηλεκτροδίων 35 χαμηλών θερμοκρασιών περιλαμβάνει την ανακίνηση (ανάδευση, υπέρηχοι, κτλ) της διάταξης σε μίγμα οργανικού διαλύτη/νερού, με σκοπό το διαχωρισμό της μεμβράνης (φθοριωμένο πολυμερές) από τα ηλεκτρόδια. Η παραπάνω διεργασία αποτελεί μία γνωστή διαδικασία διαχωρισμού ηλεκτρολύτη (φθοριωμένου πολυμερούς) - ηλεκτροδίων [7, 13-15], και μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της επιφάνειας επαφής της καταλυτικής σκόνης με το 40 διάλυμα ανάκτησης κατά την εφαρμογή της υδρομεταλλουργικής μεθόδου. Η συλλογή της καταλυτικής σκόνης επιτυγχάνεται έπειτα από εξάτμιση των διαλυτών. Οι διαλύτες μπορούν να ανακυκλώνονται με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους.

- Η ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων από τμήματα ηλεκτροχημικών διατάξεων που περιέχουν κρίσιμα μέταλλα περιλαμβάνει την επαφή ενός ανόργανου οξέος, όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ, με το στερεό που είναι πλούσιο σε μέταλλα, με απώτερο σκοπό τη
- 5 διαλυτοποίησή τους. Από τη παραπάνω διαδικασία προκύπτουν δύο φάσεις: η στερεή φάση (αδιάλυτα συστατικά), και η υγρή φάση, η οποία περιέχει τα κρίσιμα μέταλλα που μπορούν να διαλυτοποιηθούν κάτω από τις δεδομένες συνθήκες, υπό μορφή χλωριούχων ενώσεων μεταλλοιδόντων στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί το υδροχλωρικό οξύ.

Περιγραφή της μεθόδου

- 10 Ειδικότερα, η παρούσα εφεύρεση σχετίζεται με μία διεργασία για την ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων με τη χρήση μίας μονοβηματικής, χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλικής υδρομεταλλουργικής μεθόδου. Ειδικότερα, η ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων από τις συστοιχίες των ηλεκτροχημικών διατάξεων πραγματοποιείται σε χαμηλής συγκέντρωσης όξινο υδατικό διάλυμα, το οποίο περιέχει ένα
- 15 ανόργανο οξύ (υδροχλωρικό οξύ, HCl), ένα οξειδωτικό μέσο (υπεροξειδίο του υδρογόνου, H_2O_2) και ένα χλωριούχου άλας (χλωριούχο νάτριο, NaCl), με απώτερο στόχο την επαναχρησιμοποίηση τους στα πλαίσια της εφαρμογής της κυκλικής οικονομίας. Η συγκέντρωση του οξέος μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 2 M και 4 M, ενώ η συγκέντρωση του άλατος <5 M. Το οξειδωτικό χρησιμοποιείται σε περιεκτικότητες $\leq 1\%$ v/v, ενώ η αναλογία
- 20 στερεής προς υγρής φάσης μπορεί να κυμαίνεται από 40 έως 70 % κ.ό. Η θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης κυμαίνεται από τους 25°C έως τους 80°C . Ο χρόνος αντίδρασης μπορεί να κυμαίνεται $<4\text{h}$.

Υδροχλωρικό οξύ

- Ως όξινο μέσο χρησιμοποιείται ένα οξύ τύπου Brønsted με υψηλό σημείο βρασμού και
- 25 χαμηλή πτητικότητα. Επιπροσθέτως, το όξινο διάλυμα πρέπει να έχει χαμηλό κόστος και να μην είναι τοξικό για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Το υδατικό διάλυμα του υδροχλωρικού οξέος χρησιμοποιείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις μεταξύ 2 M έως 4 M.

Υπεροξειδίο του υδρογόνου

- Το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται είναι μία χημική ένωση η οποία έχει χαμηλό κόστος και
- 30 τοξικότητα. Η περιεκτικότητα του στο διάλυμα είναι $\leq 1\%$ v/v. Το παραπάνω οξειδωτικό μέσο προστίθεται στο όξινο υδατικό διάλυμα, και η πλήρης ανάμειξή τους έχει ως αποτέλεσμα μία έντονα εξώθερμη αντίδραση. Το μίγμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για την διαλυτοποίηση της μεταλλικής φάσης από την ηλεκτροκαταλυτική σκόνη.

Χλωριούχου νάτριο

- Ως άλας μπορεί να χρησιμοποιηθεί, μία χαμηλού κόστους και τοξικότητας για τον άνθρωπο
- 35 και το περιβάλλον, πηγή ιόντων χλωρίου. Τα ιόντα χλωρίου μπορούν να συμβάλλουν στο σχηματισμό σταθερών συμπλόκων των μεταλλοιδόντων. Η χρησιμοποιούμενη ποσότητα του χλωριούχου άλατος είναι <5 M.

Η παρατηρούμενη υψηλή ανάκτηση για τη Pt από τα ηλεκτρόδια που προέρχονται από κυψελίδες ηλεκτρόλυσης πολυμερικής μεμβράνης (αγωγός πρωτονίων) χαμηλών θερμοκρασιών (>99%) με την παραπάνω μέθοδο αποδίδεται στην αποτελεσματική αντίδραση οξέος-οξειδωτικού μέσου και στην σταθεροποίηση των μεταλλοιδόντων σε μορφή χλωριούχων ενώσεων. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν η χαμηλή ποσότητα διαλυτών, η χαμηλή συγκέντρωση οξέος, ο χαμηλός χρόνος αντίδρασης, καθώς και η χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης, οδηγώντας σε μείωση των επικίνδυνων τοξικών αποβλήτων και της απαιτούμενης ενέργειας.

10 Παράδειγμα διεργασίας

Ένα παράδειγμα της διεργασίας ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων είναι η συλλογή χρησιμοποιημένων διατάξεων πολυμερικής μεμβράνης αγωγού πρωτονίων – ηλεκτροδίων που περιέχουν κρίσιμα μέταλλα, έπειτα από αποσυναρμολόγηση συστοιχιών κυψελίδων ηλεκτρόλυσης ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (φθοριωμένο πολυμερές), και η επεξεργασία τους με ανακίνηση σε μίγμα αλκοόλης/νερού με σκοπό το διαχωρισμό τους στα επιμέρους τμήματά (πολυμερική μεμβράνη αγωγού πρωτονίων – ηλεκτρόδια). Η ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων από την καταλυτική σκόνη που περιέχει τα κρίσιμα μέταλλα (ηλεκτρόδια) πραγματοποιείται με μία γνωστή στη βιβλιογραφία μονοβηματική υδρομεταλλουργική μέθοδο [12].

20 Παράδειγμα μεθόδου

Σε μια περίπτωση ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από τα ηλεκτρόδια συστοιχιών ηλεκτροχημικών διατάξεων, η καταλυτική σκόνη που είναι πλούσια σε ευγενή μέταλλα διαβρέχεται αρχικά με το υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Ακολούθως, στο παραπάνω αιώρημα προστίθεται το H_2O_2 και στη συνέχεια το $NaCl$ και το νερό. Το αιώρημα αναδεύεται υπό ορισμένη θερμοκρασία και για δεδομένο χρόνο. Μετά από το πέρας του χρόνου αντίδρασης, η υγρή φάση που περιέχει τα μεταλλοιδόντα υπό μορφή χλωριούχων ενώσεων, διαχωρίζεται από τη στερεή φάση μέσω διήθησης του αιωρήματος αντίδρασης. Το διήθημα μπορεί να επεξεργαστεί κατάλληλα (εμπλουτισμός, διαχωρισμός, καταβύθιση) με σκοπό την ανάκτηση και την εκ νέου χρησιμοποίηση των κρίσιμων μετάλλων.

Ενδεικτικές πειραματικές δοκιμές ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από τα ηλεκτρόδια διατάξεων πολυμερικής μεμβράνης αγωγού πρωτονίων – ηλεκτροδίων που προέρχονται από χρησιμοποιημένες κυψελίδες ηλεκτρόλυσης πολυμερικού ηλεκτρολύτη (καταλυτική σκόνη πλούσια σε κρίσιμα μέταλλα έπειτα από την αποκόλληση της από τη μεμβράνη) ακολουθώντας την παραπάνω υδρομεταλλουργική μέθοδο οδήγησαν σε υψηλά ποσοστά ανάκτησης για μικρό χρόνο αντίδρασης (<4h) για το Pt (>99%) χωρίς να απαιτείται χημική ή θερμική προ-κατεργασία της καταλυτικής σκόνης πριν την ανάκτηση. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε χαμηλής συγκέντρωσης διάλυμα HCl (<4 M) και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης (<80°C) και υψηλό λόγο στερεής προς υγρής φάσης (>60%). Σύμφωνα με τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα γίνεται σαφές ότι η προτεινόμενη διεργασία ανάκτησης κατέχει σημαντικό ρόλο στις προσπάθειες μετάβασης σε μία κυκλική οικονομία.

Σύντομη Περιγραφή Σχημάτων

Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων της διεργασίας ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων με υδρομεταλλουργική μέθοδο.

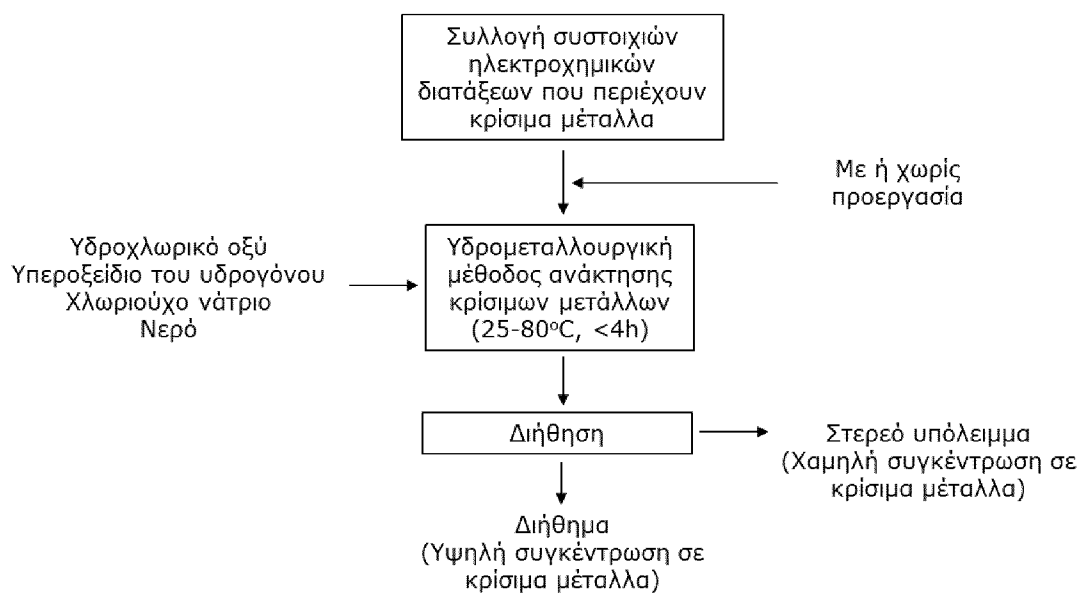
5 Βιβλιογραφία

1. A. Valente, D. Iribarren, J. Dufour, End of life of fuel cells and hydrogen products: From technologies to strategies, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 20965-20977.
2. L. Shore, V.F.1 Platinum Group Metal Recycling Technology Development, Annual progress report (2009) 1100-1103.
3. L. Duclos, L. Svecova, V. Laforest, G. Mandil, P.-X. Thivel, Process development and optimization for platinum recovery from PEM fuel cell catalyst, *Hydrometallurgy* 160 (2016) 79-89.
4. R. Vincent, R. Chattot, L. Dubau, L. Duclos, L. Svecova, P.-X. Thivel, Process for recovering the platinum and cobalt contained in a fuel cell, **WO2018138427A1** (2018).
5. M. Debe, C. Hamilton, Platinum recovery from fuel cell stacks, **US 20060147791 A1** (2006).
6. M. K. Debe, C. V. Hamilton Jr., Platinum recovery from nanostructured fuel cell catalyst, **EP1831413A1** (2007).
7. L. Shore, Process for recycling components of a PEM fuel cell membrane electrode assembly, **US20070292745A1** (2007).
8. L. Shore, R. Matlin, Simplified process for leaching precious metals from fuel cell membrane electrode assemblies, **CA2697367C** (2009).
9. L. Shore, R. Matlin, R. Heinz, Method for recovering catalytic elements from fuel cell membrane electrode assemblies, **US 20100288079 A1** (2010).
10. L. Shore, R. Matlin, R. Heinz, Efficient process for previous metal recovery from cell membrane electrode assemblies, **US 20090301260 A1** (2009).
11. L. Liao, C. J. Hartley, A. Sarmiento, Method of recovering metal compounds from solid oxide fuel cell scrap, **US10651479B2** (2020).
12. I. Yakoumis, A. Moschovi, M. Panou, D. Panias, Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts, *Journal of Sustainable Metallurgy* 6 (2020) 259-268.
13. M. Carmo, G. P. Keeley, D. Holtz, T. Grube^a, M. Robinius, M. Müller, D. Stolten, PEM water electrolysis: Innovative approaches towards catalyst separation, recovery and recycling, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 3450-3455.
14. T. Oki, T. Katsumata, K. Hashimoto, M. Kobayashi, Recovery of Platinum Catalyst and Polymer Electrolyte from Used Small Fuel Cells by Particle Separation Technology, *Materials Transactions* 50 (2009) 1864-1870.
15. M. Paepke, Method for recycling membrane/electrode units of a fuel cell **WO2015010793A2** (2015).

Αξιώσεις

- 5 1. Διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων με χρήση μονοβηματικής υδρομεταλλουργικής μεθόδου σε χαμηλής συγκέντρωσης $\leq 4M$ όξινο υδατικό περιβάλλον παρουσία οξειδωτικού μέσου H_2O_2 με συγκέντρωση $\leq 1\%$ v/v και χλωριούχου άλατος με αναλογία στερεής προς υγρής φάσης που κυμαίνεται από 40 έως 70% κ.ό, παράγοντας μίγμα χλωριούχων ενώσεων των μετάλλων και μετέπειτα διαχωρισμός του από τα στερεά υπολείμματα με διήθηση.
- 10 2. Διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων σύμφωνα με την αξίωση 1, έπειτα από μηχανική ή χημική ή θερμική προ-επεξεργασία των συστοιχιών ή συνδυασμό των παραπάνω.
- 15 3. Διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων σύμφωνα με την αξίωση 1 ή 2 όπου χρησιμοποιείται μηχανική αποσυναρμολόγηση των συστοιχιών στα επιμέρους τμήματα.
- 20 4. Διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων σύμφωνα με την αξίωση 3, χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τις διατάξεις ηλεκτρολύτη – ηλεκτρόδιων.
- 25 5. Διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων σύμφωνα με την αξίωση 4, όπου οι διατάξεις ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων διαχωρίζονται στα επιμέρους τμήματα με μηχανική ή χημική κατεργασία με οργανικό διαλύτη ή συνδυασμό των παραπάνω.
- 30 6. Διεργασία ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από συστοιχίες ηλεκτροχημικών διατάξεων σύμφωνα με την αξίωση 3, κατά την οποία η επιλογή των επιμέρους τμημάτων για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα, καθορίζεται από τη χημική ανάλυση της εκροής επί των ανακτώμενων μετάλλων.

1



Σχήμα 1

ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμός αίτησης
20210100765

ΕΓΓΡΑΦΑ ΘΕΩΡΟΥΜΕΝΑ ΩΣ ΣΧΕΤΙΚΑ			
Κατηγορία	Σχετικό έγγραφο με επισήμανση, όπου χρειάζεται, των σχετικών παραγράφων	Σχετικό με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. 01/01/2022(AL)
X	XP055958974 / SANDIG-PREDZYMIRSKA L ET AL 28.06.2021 "Recycling strategy for the extraction of PGMs from spent PEM electrodes", PROCEEDINGS OF EMC 2021, σελίδες 1-12, Ανακτήθηκε από το Διαδίκτυο: URL: https://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/institut-fuer-nichteisen-metallurgie-und-reinstoffe-14489/Publikationen/l-sandig-predzymirska_-_recycling_strategy_for_the_extraction.pdf *περίληψη* *τμήμα 2.1, Sample preparation* *τμήμα 2.2 Experimental procedure* *πίνακας 2*	1-6	C22B 3/10 C22B 7/00 C22B 11/00 C22B 11/06
A	US2006/147791A1 / DEBE MARK K ET AL 6/7/2006 *περίληψη*	1-6	Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν
A	US2018/347008A1 / HODNIK NEJK ET AL 6/12/2018 *περίληψη*	1-6	
A	EP3825425A1 / BOSCH GMBH ROBERT 26/5/2021 *περίληψη*	1-4	
C22B			
Ημερομηνία περάτωσης της έρευνας : 25/01/2023 ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΗΛΟΥΜΕΝΩΝ ΕΓΓΡΑΦΩΝ X: ιδιαίτερα σχετικό αν ληφθεί μεμονωμένα Y: ιδιαίτερα σχετικό αν συνδυαστεί με άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας A: τεχνολογικό υπόβαθρο O: μη έγγραφη αποκάλυψη P: ενδιάμεσο έγγραφο T: βασική θεωρία ή αρχή στην οποία βασίζεται η εφεύρεση E: προγενέστερο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, το οποίο δημοσιεύτηκε την ημερομηνία κατάθεσης ή μετά από αυτήν D: έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση L: έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους Δ: μέλος της ίδιας οικογένειας ευρεσιτεχνιών, αντίστοιχο έγγραφο			