

Elektromobilność a zrównoważona gospodarka surowcami – wyzwania i perspektywy

Electromobility and sustainable management of raw materials – challenges and prospects

Weronika Urbańska^{*)}

Słowa kluczowe: elektromobilność, surowce krytyczne, zużyte baterie litowo-jonowe, odzysk metali, gospodarka o obiegu zamkniętym

Streszczenie

Jednym z wyzwań transformacji energetycznej i polityki klimatycznej Unii Europejskiej jest wprowadzenie elektromobilności, a co za tym idzie zapewnienie odpowiednich poziomów dostaw surowców krytycznych. W kontekście elektryfikacji rynku motoryzacyjnego szczególne znaczenie ma produkcja baterii litowo-jonowych służących do zasilania nowoczesnych pojazdów elektrycznych. Obiecującą alternatywą do pozyskiwania metali krytycznych – litu i kobaltu z zasobów naturalnych jest ich odzyskiwanie z polimetalicznych odpadów baterii Li-ion, co pozwoliłoby na dywersyfikację źródeł surowców oraz ich ponowne wykorzystanie w myśl zasad gospodarki o obiegu zamkniętym.

Keywords: electromobility, critical raw materials, waste lithium-ion batteries, recovery of metals, circular economy

Abstract

One of the challenges of the energy transformation and European Union climate policy is the introduction of electromobility, thus ensuring appropriate levels of critical raw materials supply. In the context of the automotive market electrification, the production of lithium-ion batteries used to power modern electric vehicles is of particular importance. A promising alternative to the critical metals acquisition – lithium and cobalt from natural resources is their recovery from polymetallic waste Li-ion batteries, which would allow for the diversification of raw material sources and their reuse following the circular economy principles.

1. Wstęp

Transformacja klimatyczna to obecnie najważniejsze wyzwanie podjęte przez Unię Europejską w kontekście ochrony środowiska. Zainicjowane w 2019 r. postanowienia określone Europejskim Zielonym Ładem stanowiły podstawę do wyznaczenia głównych kierunków działań UE w zakresie priorytetów i uwarunkowań formalnoprawnych określających strategię przeciwdziałania postępującym zmianom klimatu oraz degradacji środowiska [17]. Komisja Europejska przyjęła pakiet regulacji ustawodawczych precyzujących unijną politykę klimatyczną, energetyczną, transportową i podatkową celem realizacji założenia ograniczenia emisji gazów cieplarnianych netto o minimum 55% do 2030 roku [22]. Zespół zasad pod nazwą „Gotowi na 55” obejmuje również normy emisji CO₂ dla pojazdów osobowych i dostawczych, albowiem to transport drogowy odpowiada nawet za 20% emisji dwutlenku węgla w Unii Europejskiej [69]. W związku z tym nowy cel na 2035 rok obejmuje 100% redukcję emisji dwutlenku węgla wytwarzanych przez samochody tego typu w stosunku do 2021 r. [23]. Wobec tego od 2035 r. do obrotu w UE nie będzie można już wprowadzać pojazdów spalinowych, co zostało oficjalnie zatwierdzone przez Parlament Europejski w lutym bieżącego roku i oczekuje na zatwierdzenie przez Radę Europejską państw członkowskich [56, 64]. Niemniej jednak nie oznacza to, że znikną one od razu z rynku europejskiego – będą mogły być nadal użytkowane, do końca okresu eksploatacji, przy czym zaznacza się, że całkowity koszt posiadania samochodu spalinowego może wzrosnąć np. ze względu na wyższe stawki ubezpieczenia [69].

W polskim ustawodawstwie poczyniono już pierwsze kroki w zakresie wprowadzania regulacji prawnych dotyczących transformacji transportu drogowego. Ustawa z dnia 11 stycznia 2018 r. o elektromobilności i paliwach alternatywnych określa:

- zasady rozwoju i funkcjonowania infrastruktury służącej do wykorzystania paliw alternatywnych w transporcie, w tym wymagania techniczne, jakie ma spełniać ta infrastruktura;
- obowiązki podmiotów publicznych w zakresie rozwoju infrastruktury paliw alternatywnych;
- obowiązki informacyjne w zakresie paliw alternatywnych;
- warunki funkcjonowania stref czystego transportu oraz
- krajowe ramy polityki rozwoju infrastruktury paliw alternatywnych oraz sposób ich realizacji [72].

Mimo to, można się spodziewać, że zasady te w najbliższym czasie będą wielokrotnie aktualizowane, tak jak to miało miejsce w przypadku innych ustaw implementujących nowe zasady unijnych dyrektyw, np. ustawy o bateriach i akumulatorach [73].

Wprowadzenie elektromobilności wiąże się z wieloma wyzwaniami, nie tylko w zakresie wdrożenia właściwych regulacji prawnych, ale także zagwarantowania odpowiedniego poziomu produkcji pojazdów elektrycznych, przygotowania infrastruktury (m.in. budowa sieci stacji ładowania) oraz zapewnienie wykwalifikowanej kadry specjalistów [77]. Dynamiczny rozwój elektryfikacji w ciągu najbliższych lat zdeterminuje przede wszystkim wzrost ilości produkowanych samochodów elektrycznych, a co za tym idzie wpłynie również na ilość wprowadza-

^{*)} Weronika Urbańska, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, e-mail: weronika.urbanska@pwr.edu.pl

nych na rynek baterii litowo-jonowych (zasilających tego typu pojazdy) i ich odpadów. Polimetaliczne zużyte baterie Li-ion stanowią źródło cennych surowców, szczególnie metali krytycznych – litu i kobaltu, których naturalne zasoby są stale nadmiernie eksploatowane, co w przyszłości może prowadzić do ich wyczerpania. Ma to bezpośredni związek z elektromobilnością, determinującą europejskie zapotrzebowanie na surowce krytyczne, które pokrywane jest przede wszystkim poprzez import z krajów spoza UE. W związku z tym, koniecznością jest odzyskiwanie metali z odpadów baterii. Pozwoli to nie tylko na redukcję zużycia naturalnych zasobów pierwiastków, ale także wykorzystanie surowców wtórnych, co jest korzystne zarówno ekonomicznie, jak i technologicznie, a jednocześnie zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym [26, 25, 44, 63, 80].

W nawiązaniu do zmian zachodzących w przemyśle motoryzacyjnym dążących do elektryfikacji transportu drogowego, w niniejszym artykule dokonano analizy stanu gospodarki surowcami krytycznymi, które są niezbędne do produkcji podstawowego komponentu pojazdów elektrycznych – baterii litowo-jonowych, jak również możliwości odzyskiwania metali z ich odpadów. Ponadto przedstawiono i omówiono wyzwania oraz perspektywy w zakresie recyklingu polimetalicznych zużytych ogniw Li-ion w kontekście wdrażania zasad elektromobilności na rynku europejskim.

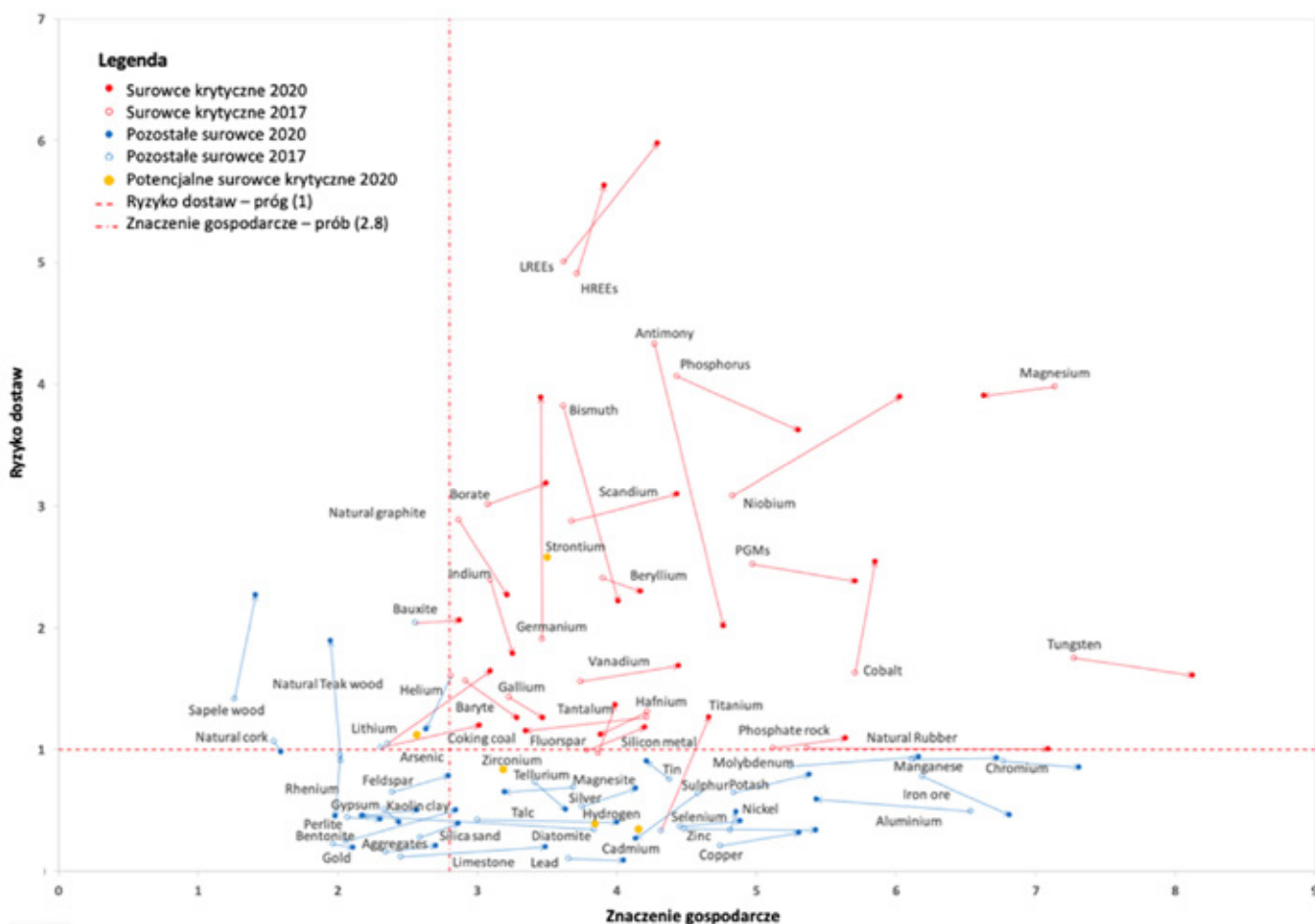
2. Surowce krytyczne stosowane w kluczowych technologiach UE

Stały rozwój gospodarczy i rosnące zapotrzebowanie na nowoczesne technologie warunkują zapotrzebowanie na surowce. Szczególną uwagę zwraca się na tzw. surowce krytyczne, które są kluczowe dla

potrzeb i wyzwań gospodarki (tzw. Economic Importance), a jednocześnie istnieje ryzyko zapewnienia odpowiedniego poziomu ich dostaw w stosunku do zapotrzebowania (Supply Risk) [13]. Pierwszy wykaz tego typu surowców opublikowany został w 2008 roku przez Komitet ds. Surowców Krytycznych dla Gospodarki Stanów Zjednoczonych, natomiast od 2011 r. regularnie (w cyklach trzyletnich) publikowana jest także lista tworzona przez Komisję europejską [41]. Pierwszy wykaz obejmował jedynie 14, spośród 41 rozpatrywanych surowców. W 2014 r. oceniono 54 surowce – jako krytyczne określono 27 z nich. Ostatnią, wciąż aktualną, listę przedstawiono w 2020 r. – pod uwagę wzięto 66 surowców – 63 pojedyncze i 3 zgrupowane materiały (dziesięć ciężkich metali ziem rzadkich, pięć lekkich metali ziem rzadkich oraz pięć metali z grupy platynowców). W stosunku do 2017 r. oceniono dodatkowo pięć nowych pierwiastków – arsen, kadm, stront, cyrkon i wodór [7]. Ostatecznie na listę surowców krytycznych w 2020 r. trafiło 30 surowców – tabela 1.

Tabela 1. Lista surowców krytycznych dla gospodarki Unii Europejskiej (2020 r.) [14]
Table 1. List of raw materials critical for the economy of the European Union (2020) [14].

Metale szlachetne	Platynowce (iryd, pallad, platyna, rod, ruten)
Metale ziem rzadkich	Ciężkie metale ziem rzadkich (HREE: dysproz, erb, europ, gadolin, holm, lutet, terb, tul, iterb, itr), lekkie metale ziem rzadkich (LREE: cer, lantan, neodym, prazeodym, samar), skand
Inne metale	Beryl, bizmut, kobalt, gal, hafn, ind, magnez, lit, krzem metaliczny, niob, stront, tantal, tytan, wanad, wolfram
Pozostałe surowce i pierwiastki	Antymon, baryt, boksyt, borany, fluoryty, fosfor, fosforyty, german, grafit, kauczuk naturalny, węgiel koksujący



Rys. 1. Porównanie wyników analizy krytyczności surowców z 2017 i 2020 r. [14].

Fig.1. Comparison of the raw materials criticality analysis results from 2017 and 2020 [14].

Tabela 2. Metale stosowane w kluczowych technologiach Unii Europejskiej [16]

Table 2. Metals used in key technologies of the European Union [16].

	Metal	Turbiny wiatrowe	Panele	Ogniwa wodorowe	Magnesy trwałe	Komponenty elektroniczne	Baterie litowo-jonowe
Metale krytyczne	Lekkie metale ziem rzadkich (LREE)	+		+	+	+	
	Ciężkie metale ziem rzadkich (HREE)	+		+	+		
	Gal			+		+	
	Ind		+			+	
	Kobalt	+		+		+	+
	Krzem metaliczny		+	+	+	+	+
	Lit			+			+
	Magnez			+		+	
	Niob	+					+
	Platynowce			+		+	
	Stront			+			
	Tytan			+		+	+
	Wanad			+		+	
	Wolfram					+	
Pozostałe metale	Chrom	+		+	+	+	
	Cynk		+				
	Cyrkon			+		+	
	Glin		+	+	+		+
	Mangan	+		+		+	+
	Miedź	+	+	+	+	+	+
	Molibden	+	+		+		
	Nikiel		+	+		+	+
	Ołów	+	+				
	Srebro		+	+		+	
	Złoto					+	
	Żelazo	+	+	+	+		

Ostatnie zestawienie surowców krytycznych, w porównaniu z tym z 2017 r., zostało powiększone o boksyt, lit, stront i tytan (rysunek 1). Dodatkowo monitoringiem objęto pierwiastki nikiel i hel (usunięty z wykazu z 2020 r.) [41].

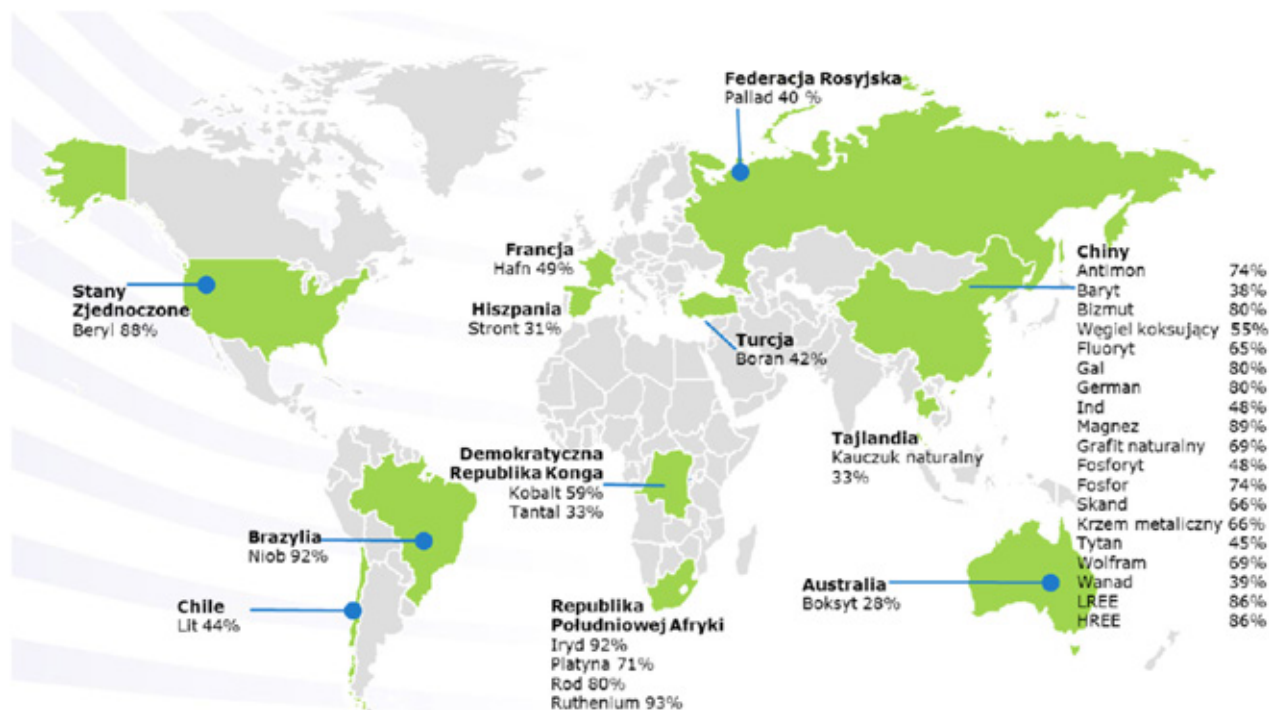
Podczas analizy listy surowców krytycznych z 2020 r. zauważono, że ponad 65% surowców umieszczonych w wykazie stanowią metale. Zapotrzebowanie na surowce metaliczne stale wzrasta ze względu na ich wykorzystanie w strategicznych sektorach gospodarki Unii Europejskiej związanych z transformacją energetyczną, elektromobilnością, a także obronnością i lotnictwem. O ile przemysł obronny i lotniczy od lat są uważane za strategiczne w systemie gospodarczym UE, o tyle zmiany w energetyce i motoryzacji są stosunkowo nowym kierunkiem rozwoju technologicznego, w którym krytyczne surowce metaliczne znajdują szerokie zastosowanie, m.in. do produkcji turbin wiatrowych, paneli fotowoltaicznych, ogniw wodorowych, magnesów trwałych, komponentów elektronicznych czy baterii litowo-jonowych (tabela 2) [16].

Gospodarka Unii Europejskiej jest uzależniona od surowców krytycznych dostarczanych przez rynki międzynarodowe. Pomimo europejskiej produkcji niektórych surowców krytycznych (zwłaszcza hafnu i strontu), zapotrzebowanie UE na tego typu materiały w większości jest pokrywane przez ich import [15]. Głównym problemem w zapewnieniu odpowiednich poziomów dostaw surowców krytycznych jest ich koncentracja w poszczególnych krajach, np. pierwiastki potrzebne do produkcji komponentów pojazdów elektrycznych (m.in. baterii Li-ion i komponentów elektronicznych) są dostarczane głównie przez Chiny (metale ziem rzadkich; 98%), Demokratyczną Republikę Konga (kobalt; 59%), Republikę Południowej Afryki (platynowce; 71-93%) i Chile (lit; 44%) (rysunek 2).

W celu ograniczenia ryzyka dostaw surowców krytycznych niezbędna jest zatem dywersyfikacja źródeł oraz poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych, gdzie tego typu materiały byłyby zastąpione innymi komponentami, w tym także surowcami wtórnymi odzyskanymi z odpadów polimetalicznych. Obecnie jednym z głównych wyzwań w kontekście elektromobilności i zrównoważonej gospodarki surowcami jest zabezpieczenie dostaw metali – litu i kobaltu, do produkcji baterii litowo-jonowych (Li-ion) stanowiących źródło zasilania pojazdów elektrycznych [3, 4, 6, 33].

2.1. Wartość materiałowa odpadów baterii litowo-jonowych

Baterie litowo-jonowe zbudowane są z grafitowej anody, w której atomy litu zawierają się między warstwami materiału strukturotwórczego. Jest to tzw. interkalacja, która polega na wnikanii jednej substancji w warstwę drugiej, bez znaczącej modyfikacji struktury nośnika [10]. W bateriach Li-ion katodę tworzy związek typu Li_xMeyOn – obecnie na rynku wyróżnia się akumulatory z katodą z: tlenku kobaltu LiCoO₂ (w skrócie: LCO), które są najczęściej stosowane w małogabarytowych urządzeniach elektronicznych (laptopach, telefonach komórkowych) oraz tlenku manganu LiMn₂O₄ (LMO), tlenku niklu-manganu-kobaltu LiNiMnCoO₂ (NMC), tlenku niklu-glinu-kobaltu LiNiCoAlO₂ (NCA) lub z katodą zbudowaną z fosforanu żelaza LiFePO₄ (LFP) zasilających pojazdy elektryczne [28, 37]. W ogniwach Li-ion elektrolit stanowią zazwyczaj sole litowe (np. LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄) rozpuszczone w mieszaninie organicznych rozpuszczalników (m.in. dimetylosulfotlenku, węglanie propyleny czy węglanie dietylowym) [84]. Dodatkowo, elektrody oddzielone są od siebie za pomocą separatora – polimerowej membrany z polimerowej PVDF (polifluorku winylidenu), umożliwiającego



Rys. 2. Kraje mający największy udział w dostawach surowców krytycznych do Unii Europejskiej [14]
 Fig. 2. Countries with the largest share in the supply of critical raw materials to the European Union [14].

transfer jonów litu, przy równoczesnym zabezpieczeniu przed zwarcieniem, mogącem wystąpić w wyniku bezpośredniego kontaktu anody z katodą [10, 24, 29, 61, 67].

Szacuje się, że do 2027 roku na globalnym rynku motoryzacyjnym sprzedaż pojazdów elektrycznych i hybrydowych typu plug-in będzie wynosiła prawie 16 milionów sztuk (z czego ponad 13 mln szt. to samochody o napędzie elektrycznym). Stanowi to ponad 40% przyrost ich ilości względem 2022 roku (ponad 7 mln szt., w tym 5.2 mln szt. pojazdów elektrycznych) [12]. Inne scenariusze przedstawiają dane, że w 2050 roku tylko na rynku europejskim będzie nawet 140-220 milionów sztuk samochodów elektrycznych i hybrydowych typu plug-in [16]. Oznacza to, że w niedługim czasie spodziewać się można drastycznego wzrostu zapotrzebowania na surowce krytyczne, szczególnie metale, stosowane do produkcji akumulatorów litowo-jonowych (tabela 3).

Tabela 3. Średnie zapotrzebowanie UE na surowce do produkcji baterii zasilających pojazdy elektryczne i hybrydy plug-in w 2030 i 2050 r. [16]

Table 3. Average EU raw materials demand for the production of batteries for electric vehicles and plug-in hybrids in 2030 and 2050 [16].

Surowiec	Średnie zapotrzebowanie, tony	
	2030	2050
Kobalt	75 000	146 000
Lit	58 000	146 000
Nikiel	307 000	1 007 000
Mangan	71 000	121 000
Grafit	553 000	1 733 000

W opracowaniu Wspólnego Centrum Badawczego Komisji Europejskiej [16] wskazano, że zapotrzebowanie na surowce do produkcji baterii do pojazdów elektrycznych i hybrydowych najbardziej wzrośnie w kontekście technologii akumulatorów litowo-jonowych, tj. zużycie litu, kobaltu i grafitu w 2050 r. może być wyższe w stosunku do 2020 r. średnio: dla Li – 40 razy, a dla Co i grafitu – 10

razy. Oznacza to, że zapewnienie odpowiedniej ilości tych surowców będzie jednym z największych wyzwań w kontekście elektryfikacji motoryzacji. Obecnie w technologii baterii Li-ion wykorzystuje się przede wszystkim naturalne zasoby litu i kobaltu, które w szybkim tempie będą się wyczerpywać przy tak dynamicznym wzroście zapotrzebowania na te pierwiastki. W związku z tym głównym kierunkiem poszukiwania alternatywnych możliwości pozyskiwania surowców metalicznych jest ich odzysk z odpadów polimetalicznych. Żywotność akumulatorów litowo-jonowych stosowanych obecnie w pojazdach elektrycznych szacuje się na 8-10 lat [8]. Zatem szybki przyrost ilości pojazdów elektrycznych doprowadzi w perspektywie maksymalnie kilkunastu lat do znacznego wzrostu ilości zużytych baterii litowo-jonowych wymagających odpowiedniego zagospodarowania i jednocześnie będących źródłem cennych metali – nie tylko litu i kobaltu, ale też niklu czy manganu. Metale te z powodzeniem można odzyskiwać z wykorzystaniem dostępnych lub opracowywanych metod przetwarzania odpadów bateryjnych.

3. Metody odzyskiwania metali z odpadów polimetalicznych

Odzysk metali, z których zbudowane są odpady polimetaliczne, a szczególnie ogniwa Li-ion, stanowi podstawę nowoczesnych systemów gospodarki odpadami. Obecnie odpadowe ogniwa ładowalne są z powodzeniem przetwarzane w specjalnie zaprojektowanych do tego celu instalacjach przemysłowych na całym świecie, przynosząc wartość przede wszystkim dla ochrony środowiska, zrównoważonej gospodarki surowcami krytycznymi i wdrażania modelu gospodarki obiegu zamkniętego, ale również w wymiarze ekonomicznym poprzez możliwość zastosowania odzyskanych materiałów np. w produkcji nowych baterii.

Technologie przemysłowe stosowane do recyklingu zużytych baterii i akumulatorów opierają się na trzech głównych metodach, tj. mechanicznej, pirometalurgicznej i/lub hydrometalurgicznej. Metody mechaniczne (inaczej separacyjne) opierają się na różnorodnych procesach fizycznych, takich jak: mechaniczne rozluźnienie struktury baterii oraz rozdzielanie poszczególnych

ich komponentów na frakcje o charakterystycznych właściwościach fizycznych (np. gęstość, rozmiar czy właściwości magnetyczne) [65]. Obecnie procesy separacyjne wykorzystywane są do wstępnej obróbki strumienia zużytych ogniw – poprzedzają kolejne, inne metody odzysku materiałowego (hydrometalurgiczne i/lub pirometalurgiczne). W wyniku szeregu operacji takich jak: sortowanie, demontaż, mielenie czy separacja magnetyczna otrzymuje się materiał rozdzielony na trzy podstawowe frakcje: ferromagnetyczną (stal i inne metale żelazne), diamagnetyczną (papier i tworzywa sztuczne) oraz paramagnetyczną (metale nieżelazne, grafit) [52, 60]. Metody mechaniczne uważa się za tańsze inwestycyjnie i eksploatacyjnie, a także technologicznie prostsze w porównaniu do hydrometalurgii i pirometalurgii, jednakże nie są one wystarczające w kompleksowym przerobieniu odpadów bateryjnych.

Metody pirometalurgiczne polegają na przeprowadzeniu metali w odpowiednio wysokich temperaturach do określonych faz skondensowanych (w tym stopu metalicznego) lub do fazy gazowej z późniejszą kondensacją [60]. Metody te są często wykorzystywane jako wstępny etap przygotowania proszku elektrodowego (anodowo-katodowego zawierającego metale do odzysku) uzyskanego w wyniku mechanicznej obróbki do etapu odzyskiwania metali. Podczas wysokotemperaturowego prażenia materiału usuwane są potencjalne zanieczyszczenia, mogące mieć wpływ na uzyskiwane stopnie odzysku metali w kolejnych fazach przetwarzania odpadów baterii, tj. grafit, pozostałości po foliach miedzianej i aluminiowej, na których osadzone są materiały elektrodowe czy części separatora z PVDF [1, 39]. Niemniej pirometalurgia znajduje także zastosowanie jako metoda odzysku metali z materiałów aktywnych katody, pozwalając nawet na ponad 90% odzyskanie Co i Li [1, 40, 75, 78]. Zaletą pirometalurgii jest możliwość przetwarzania zużytych ogniw różnego rodzaju, jednakże jest ona właściwsza do przeróbki odpadów bogatych w odzyskiwane składniki [86]. Ponadto w czasie omawianych procesów generowane są duże ilości odpadów stałych, takich jak popioły i żużle oraz emisje pyłów i gazów powstających podczas wysokotemperaturowego przetwarzania materiału wsadowego w piecach, które przed odprowadzeniem ich do atmosfery muszą zostać poddane odpowiedniemu oczyszczeniu. Ponadto metody pirometalurgiczne są bardziej energochłonne niż metody hydrometalurgiczne, co może stanowić dodatkowe ograniczenie w ich zastosowaniu [66].

Metody hydrometalurgiczne wykorzystują ciąg operacji fizykochemicznych, które mają na celu rozdział i koncentrację wartościowych lub uciążliwych składników pomiędzy odpowiednimi fazami. W kontekście recyklingu odpadów baterii jako

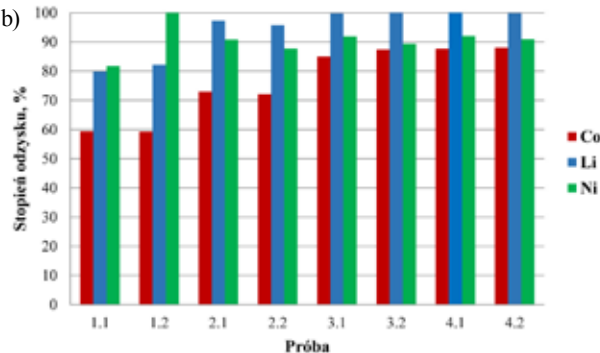
metody hydrometalurgiczne rozumie się kwaśne ługowanie, podczas którego odzyskiwane metale są przeprowadzane z fazy stałej do roztworu wodnego. Jako czynniki ługujące w procesie odzysku metali ze zużytych baterii najczęściej stosowane są kwasy nieorganiczne: siarkowy (H_2SO_4), chlorowodorowy (HCl), fosforowy (H_3PO_4) oraz azotowy (HNO_3) [2, 9, 54, 55, 74]. Ponadto najczęściej, kwaśne ługowanie jest wspomagane dodatkowymi związkami, tzw. reduktorami. Ich zastosowanie może spowodować, że metale, szczególnie kobalt wchodzący w skład proszku baterijnego ogniwa Li-ion przechodzi z formy Co(III) do Co(II) [81]. W efekcie odzysk metalu może być większy, a stężenie użytych kwasów ługujących niższe. Najczęstszym związkiem stosowanym jako reduktor w procesie ługowania proszku elektrodowego jest 30% roztwór nadtlenku wodoru (H_2O_2) – perhydrol [5, 18, 43, 49, 59]. W literaturze można znaleźć również przykłady innych związków stosowanych jako reduktory, m.in. kwas askorbinowy, chlorek amonu czy tiosiarczan sodu [38, 50, 57, 74]. Obiecującą alternatywę stanowi także zastosowanie kwasu glutarowego ($C_5H_8O_4$) w połączeniu z reduktorem nieorganicznym – perhydrole. Dzięki wykorzystaniu synergicznego działania tych dwóch reagentów i 1.5 M kwasu siarkowego jako czynnika ługującego uzyskano wysoką efektywność odzyskiwania litu, kobaltu i niklu z proszku elektrodowego ze zużytych ogniw LCO, odpowiednio: 99.91%, 87.85% i 91.46% (rysunek 3) [71].

Na podstawie danych literaturowych i wcześniej przeprowadzonych prac badawczych można stwierdzić, że zastosowanie mocnych kwasów nieorganicznych pozwala na uzyskanie wysokiej wydajności ługowania, a co za tym idzie również wysokiego stopnia odzysku metalu przy zachowaniu optymalnych warunków procesu. Poza zaletami technologicznymi, kwasy nieorganiczne są również stosunkowo niedrogimi reagentami, dzięki czemu hydrometalurgiczne metody odzysku metali ze zużytych baterii Li-ion są z powodzeniem wykorzystywane na skalę przemysłową. Jednak bardzo niskie wartości pH roztworów podczas ługowania mogą prowadzić do szybszego zużycia (korozji) wykorzystywanego sprzętu. Ponadto podczas ługowania kwasami nieorganicznymi istnieje prawdopodobieństwo uwolnienia gazów stanowiących zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska, w szczególności Cl_2 , SO_x lub NO_x [20, 81]. Kolejną kwestią jest zagospodarowanie pozostałości po procesowych, tj. konieczności neutralizacji odpadów stałych w postaci zakwaszonego, często nadal polimetalicznego proszku elektrodowego oraz płynnych – roztworów uzyskanych po ługowaniu. Zazwyczaj z uzyskanych cieczy w pierwszej kolejności selektywnie wydzielane są poszczególne metale, najczęściej te krytyczne – lit i kobalt, których odzysk jest opłacalny i korzystny technologicznie (ponowne wykorzysta-

a)

Próba	Czynnik ługujący	Reduktor	Czas trwania procesu	Stosunek ciało stałe/ciecz (s/l)	Temperatura	Prędkość mieszania
	-	-	min	-	°C	obr./min
1.1		H_2O_2 (3 cm ³) + $C_5H_8O_4$ (5 g)				
1.2						
2.1		H_2O_2 (5 cm ³) + $C_5H_8O_4$ (5 g)				
2.2	1.5M H_2SO_4		120	1/10	90	500
3.1		H_2O_2 (10 cm ³) + $C_5H_8O_4$ (5 g)				
3.2						
4.1		H_2O_2 (15 cm ³) + $C_5H_8O_4$ (5 g)				
4.2						

b)



Rys. 3. a) Parametry procesu ługowania; b) Uzyskane stopnie odzysku Co, Li i Ni w wyniku ługowania proszku baterijnego ze zużytych ogniw LCO w obecności 1.5M H_2SO_4 , $C_5H_8O_4$ i H_2O_2 [71]

Fig. 3. a) Parameters of the leaching process; b) Co, Li and Ni recovery rates obtained as a result of leaching battery powder from spent LCO cells with 1.5M H_2SO_4 , $C_5H_8O_4$ i H_2O_2 [71].

tanie surowca w zamkniętym obiegu). Selekttywne wydzielenie metali z roztworów po ługowaniu jest możliwe przy zastosowaniu procesów chemicznego strącania, ekstrakcji rozpuszczalnikowej, elektrolizy lub metod flotacyjnych [32, 36, 45, 51, 68]. Pomimo odzysku litu i kobaltu, do zagospodarowania pozostaje niewykorzystana, w dalszym ciągu polimetaliczna, kwaśna ciecz. Jedną z propozycji wykorzystania roztworu, w myśl gospodarki o obiegu zamkniętym, jest jego zastosowanie do wytwarzania cieczy magnetoreologicznej, co stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego P.441075 naukowców Uniwersytetu Warszawskiego, Politechniki Wrocławskiej, Instytutu Chemii Fizycznej PAN oraz Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN [53].

Często pojawiające się problemy wynikające z zastosowania kwasów nieorganicznych w procesie ługowania zużytych baterii litowo-jonowych skłoniły naukowców do poszukiwania skutecznych alternatyw, których zastosowanie nie prowadziłoby do tak negatywnego wpływu na środowisko. W miejsce kwasów mineralnych zaproponowano czynnik ługujący w postaci organicznych kwasów, m.in. cytrynowego, bursztynowego, szczawowego, octowego, jabłkowego, mlekowego czy mrówkowego [19, 27, 34, 35, 42, 83, 85]. Na podstawie wcześniej wykonanych eksperymentów, których rezultaty przedstawiono w pracy [70] wykazano, że możliwe jest odzyskiwanie litu i kobaltu z proszku elektrodowego ze zużytych akumulatorów litowo-jonowych przy użyciu organicznego kwasu mlekowego ($C_3H_6O_3$) lub mrówkowego (CH_2O_2) jako czynników ługujących (rysunek 4), jednak dla osiągnięcia odpowiedniej efektywności odzysku wymagany jest dłuższy czas kontaktu kwaśnej cieczy z materiałem proszkowym niż w przypadku eksperymentów, gdzie do ługowania stosowano nieorganiczny kwas siarkowy. Problemem w procesie ługowania kwasami organicznymi może być także cena reagentów, bowiem są one droższe od kwasów nieorganicznych, co może wpłynąć na zwiększenie kosztów eksploatacji instalacji przemysłowych tego typu. Z drugiej strony, stosowanie kwasów organicznych zmniejsza ryzyko korozji urządzeń, a także jest bezpieczniejsze dla osób obsługujących i kontrolujących proces.

Alternatywę do obecnie stosowanych przemysłowych technologii odzyskiwania metali ze zużytych baterii Li-ion stanowi biohydrometalurgia z wykorzystaniem mikroorganizmów takich jak bakterie (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*) i grzyby (*Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.*) [58, 62]. Procesy biologiczne są szeroko stosowane do odzysku metali z naturalnych zasobów rudy metali, ścieków, szlamów oraz odpadów polimetalicznych – zużytych katalizatorów, płytek obwodów drukowanych czy baterii litowo-jonowych [62]. Bioługowanie jest uznawane za proces bezpieczniejszy dla środowiska niż metody pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne ze względu

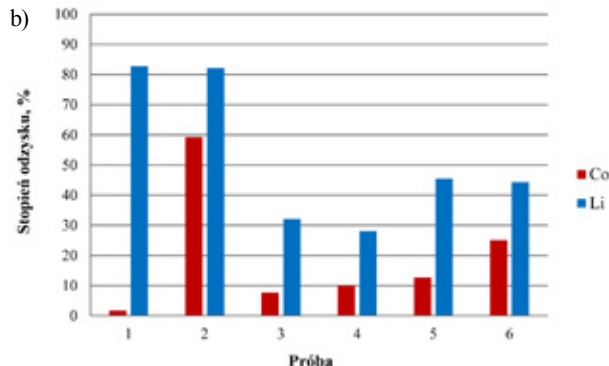
na mniejszą emisję zanieczyszczeń gazowych czy brak konieczności stosowania silnych reagentów chemicznych przy jednoczesnej wysokiej efektywności odzyskiwania metali – ponad 90% dla Co i Li [11, 30, 48, 58, 79]. Ponadto są mniej kosztochłonne, albowiem nie wymagają wysokich nakładów energetycznych (przebiegają w niskich temperaturach) [46, 58]. Do wad bioługowania należy zaliczyć przede wszystkim długi czas kultury mikroorganizmów oraz powolną kinetykę reakcji [86]. Podobnie jak w metodach chemicznych, efektywność wyługowania metali jest uzależniona m.in. od gęstości pulpy (stosunku ciała stałe – ciecz), przy czym podczas bioługowania lepsze rezultaty są osiągane przy małych ilościach przetwarzanego proszku elektrodowego w stosunku do stosowanej objętości cieczy zawierającej mikroorganizmy (niska gęstość pulpy) [86]. Obecnie żadna z przemysłowych technologii recyklingu odpadów baterii nie jest oparta na metodzie biologicznej, niemniej stanowi ona obiecującą możliwość zastąpienia szeroko stosowanych metod hydrometalurgicznych i pirometalurgicznych. Najnowsze trendy badawcze wskazują również na potencjał wykorzystania właściwości mikroglonów do odzysku metali krytycznych z odcieków przemysłowych [47]. Mikroorganizmy te, podobnie jak bakterie i grzyby mogą mieć także zastosowanie w recyklingu polimetalicznych odpadów baterii Li-ion – aktualnie na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej prowadzone są prace badawcze w tym zakresie finansowane w ramach grantu Miniatura 6 Narodowego Centrum Nauki (Nr DEC-2022/06/X/ST10/00230).

Pomimo, że technologie przetwarzania odpadów baterii litowo-jonowych w celu odzysku surowców w nich zawartych są stosowane w światowej praktyce przemysłowej szacuje się, że nadal do recyklingu trafia jedynie ok. 5 % zużytych baterii tego typu [31]. Jest to związane z tym, że technologia baterii litowo-jonowych jest stosunkowo nowa, a główne kierunki badawcze skupiały się na poprawie wydajności ogniw czy bezpieczeństwa ich stosowania [31]. Ponadto baterie litowo-jonowe różnią się między sobą budową (por. baterie w telefonach komórkowych i pojazdach elektrycznych) oraz składem zależnym od zastosowanego typu materiału katodowego, co również powoduje trudność w wydzieleniu poszczególnych komponentów i warunkuje parametry procesu odzysku surowców krytycznych. Wskazuje się także na fakt, że obecnie stosowane przemysłowe metody recyklingu zużytych baterii Li-ion mogą negatywnie wpływać na środowisko i być nieefektywne w kompleksowym odzyskiwaniu surowców w nich zawartych [21]. W związku z tym należy poszukiwać nowych rozwiązań, które mogłyby zmodernizować lub zastąpić znane do tej pory technologie. Do tego celu niezbędne jest połączenie pracy naukowców z przemysłem, ale także aktualizacja i/lub opracowanie odpowiednich regulacji prawnych i systemowych, które pozwoliłyby na usprawnienie

a)

Próba	Czynnik ługujący	Reduktor	Czas trwania procesu	Stosunek ciało stałe/ciecz (s/l)	Temperatura	Prędkość mieszania
	-	-	min	-	°C	obr./min
1	1.5M H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ (3 cm ³)				
2	1.5M H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ (3 cm ³) + C ₃ H ₈ O ₄ (5 g)				
3	5M C ₃ H ₆ O ₃	H ₂ O ₂ (3 cm ³)	120	1/10	90	500
4	5M C ₃ H ₆ O ₃	H ₂ O ₂ (3 cm ³) + C ₃ H ₈ O ₄ (5 g)				
5	5M CH ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (3 cm ³)				
6	5M CH ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (3 cm ³) + C ₃ H ₈ O ₄ (5 g)				

b)



Rys. 4. a) Parametry procesu ługowania; b) Uzyskane stopnie odzysku Li i Co ze zużytych baterii Li-ion w procesie ługowania z zastosowaniem 5M C₃H₆O₃ lub 5M CH₂O₂ [70]

Fig.4. a) Parameters of the leaching process; b) Recovery rates of Li and Co obtained from spent Li-ion batteries in the leaching process with 5M C₃H₆O₃ lub 5M CH₂O₂ [70].

zbiórki zużytych ogniw (np. wprowadzenie systemu kauczynego), rozszerzenie odpowiedzialności producentów (m.in. standaryzacja konstrukcji ogniw, zastępowanie surowców krytycznych stosowanych do produkcji ogniw innymi materiałami) czy szczegółową kontrolę procesu recyklingu szczególnie w zakresie uzyskiwanych produktów końcowych [76, 82].

4. Wnioski

Postęp w zakresie zmian w przemyśle motoryzacyjnym związanych z elektryfikacją transportu będzie w najbliższych latach determinować rosnące zapotrzebowanie na surowce, w tym metale krytyczne niezbędne do produkcji komponentów pojazdów elektrycznych – baterii litowo-jonowych, elektroniki czy magnesów trwałych. W celu zapewnienia wymaganych ilości surowców krytycznych konieczne jest natychmiastowe podejmowanie odpowiednich działań, takich jak dywersyfikacja źródeł dostaw czy ekoprojektowanie technologii i produktów związanych z elektromobilnością – poszukiwanie alternatywnych, bardziej zrównoważonych, rozwiązań materiałowych, które z jednej strony mogą zastąpić użycie zasobów krytycznych, z drugiej zaś ułatwić odzysk poszczególnych komponentów. Korzystnym sposobem dostarczania surowców jest wykorzystanie ich wtórnych źródeł jakimi są odpady polimetaliczne, m.in. zużyte baterie Li-ion, których ilość znacząco wzrośnie w najbliższych latach w związku z ustanowionymi unijnymi regulacjami prawnymi w zakresie elektromobilności. Odzysk metali krytycznych możliwy jest poprzez zastosowanie metod pirometalurgicznych i/lub hydrometalurgicznych poprzedzonych obróbką mechaniczną, co jest szeroko stosowane w przemyśle związanym z recyklingiem odpadów. Metody te, choć są wydajne (możliwość osiągnięcia wysokich stopni odzysku metali), stwarzają zagrożenie wtórnego zanieczyszczenia środowiska poprzez generowanie emisji toksycznych gazów czy powstawanie trudnych do zagospodarowania odpadów stałych (m.in. popiołów, żużli) i silnie kwaśnych odcieków. Szczególnie obiecującą alternatywę do pirometalurgii i hydrometalurgii stanowią metody biologiczne. Bioługowanie z wykorzystaniem mikroorganizmów bazuje na wykorzystaniu naturalnych właściwości bakterii, grzybów czy glonów, jest zatem bezpieczniejsze dla środowiska, stosunkowo tańsze oraz prostsze technologicznie w porównaniu do metod chemicznych i termicznych, a jednocześnie tak samo efektywne w stosunku do osiągniętych poziomów odzyskiwania metali takich jak lit, kobalt, nikiel czy mangan wchodzących w skład baterii litowo-jonowych wykorzystywanych w branży motoryzacyjnej. Ponadto dostępne metody odzysku surowców metalicznych, w tym także biohydrometalurgia, znajdują zastosowanie w recyklingu nie tylko zużytych ogniw Li-ion, ale i innych rodzajów odpadów polimetalicznych, np. odpadowych płytek obwodów drukowanych, paneli fotowoltaicznych czy kondensatorów. W związku z tym przetwarzanie odpadów polimetalicznych w celu odzyskiwania metali w nich zawartych jest kluczowe w kontekście uzupełnienia zapotrzebowania na surowce krytyczne, spełnienia wymogów polityki klimatycznej Unii Europejskiej oraz wdrożenia zasad gospodarki obiegu zamkniętego i elektromobilności. ■

LITERATURA

- [1] Assefi Mohammad, Samane Maroufi, Yusuke Yamauchi, Veena Sahajwalla. 2020. "Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni-Cd and Ni-MH batteries: A minireview". *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 24: 26-31.
- [2] Barik, S.P., G. Prabaharan, L. Kumar. 2017. "Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study". *Journal of Cleaner Production* 147: 37-43.
- [3] „Baterie litowo-jonowe kluczem do niezależności energetycznej Europy”. <https://elektromobilni.pl/baterie-litowo-jonowe-kluczem-do-niezaleznosci-energetycznej-europy/> (dostęp: 3.03.2023)
- [4] „Baterie litowo-jonowe przyszłością elektromobilności”. <https://edroga.pl/mobilnosc/baterie-litowo-jonowe-przyszloscia-elektromobilnosci-030717048> (dostęp: 3.03.2023)
- [5] Bertuol Daniel A., Caroline M. Machado, Mariana L. Silva, Camila O. Calgario, Guilherme L. Dotto, Eduardo H. Tanabe. 2016. "Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction". *Waste Management* 51: 245-251.
- [6] Bobba Silvia, Fabrice Mathieux, Gian Andrea Blengini. 2019. "How will second-use of batteries affect stocks and flows in the EU? A model for traction Li-ion batteries". *Resources, Conservation and Recycling* 145: 279-291.
- [7] „CRM list 2020”. <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=crm-list-2020-e294f6> (dostęp: 3.03.2023)
- [8] Chen Mengyuan, Xiaotu Ma, Bin Chen, Renata Arsenault, Peter Karlson, Nakiya Simon, Yan Wang. 2019. "Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries". *Joule* 3: 2622-2646.
- [9] Chen Xiangping, Hongrui Ma, Chuanbao Luo, Tao Zhou. 2017. "Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid". *Journal of Hazardous Materials* 326: 77-86.
- [10] Czerwiński Andrzej. 2018. „Akumulatory, baterie, ogniwa”. WKL, Warszawa.
- [11] Do Minh Phuong, Joseph Jegan Roy, Bin Cao, Madhavi Srinivasan. 2022. "Green Closed-Loop Cathode Regeneration from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries through Bioleaching". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 10 (8): 2634-2644.
- [12] "Electric Vehicles – Worldwide". <https://www.statista.com/outlook/mmo/electric-vehicles/worldwide> (dostęp: 3.03.2023)
- [13] European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. 2017. "Methodology for establishing the EU list of critical raw materials: guidelines". <https://data.europa.eu/doi/10.2873/769526> (dostęp: 3.03.2023)
- [14] European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. 2020. "Badanie dotyczące unijnego wykazu surowców krytycznych (2020): raport końcowy". <https://data.europa.eu/doi/10.2873/85068> (dostęp: 3.03.2023)
- [15] European Commission, Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. "Critical raw materials". https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en (dostęp: 3.03.2023)
- [16] European Commission, Joint Research Centre. 2020. "Critical materials for strategic technologies and sectors in the EU – a foresight study". https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/CRMs_for_Strategic_Technologies_and_Sectors_in_the_EU_2020.pdf (dostęp: 3.03.2023)
- [17] „Europejski Zielony Ład”. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl (dostęp: 3.03.2023)
- [18] Fan Bailin, Xiangping Chen, Tao Zhou, Jinxia Zhang, Bao Xu. 2016. "A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries". *Waste Management & Research* 34: 474-481.
- [19] Gao Wenfang, Jiali Song, Hongbin Cao, Xiao Lin, Xihua Zhang, Xiaohong Zheng, Yi Zhang, Zhi Sun. 2018. "Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation". *Journal of Cleaner Production* 178: 833-845.
- [20] Golmohammadzadeh Rabeeh, Fariborz Faraji, Fereshteh Rashchi. 2018. "Recovery of lithium and cobalt from spent lithium batteries (LIBs) using organic acid as leachant reagents: A review". *Resources Conservation and Recycling* 136: 418-435.
- [21] Golmohammadzadeh Rabeeh, Fariborz Faraji, Brian Jong, Cristina Pozo-Gonzalo, Parama Chakraborty Banerjee. 2022. "Current challenges and future opportunities toward recycling of spent lithium-ion batteries". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 159: 112202.
- [22] „Gotowi na 55”, <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/> (dostęp: 3.03.2023)
- [23] „Gotovina55: zeroemisjiCO2nowychsamochodowosobowychidostawczychw2035”. <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/press-room/20230210IPR74715/gotovina-55-zero-emisji-co2-z-nowych-samochodow-osobowych-i-dostawczychw-2035> (dostęp: 3.03.2023)
- [24] Goodenough John B., Kyu-Sung Park. 2013. "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective". *Journal of the American Chemical Society*: 135 (4): 1167-1176.
- [25] Hantanasirisakul Kanit, Montree Sawangphruk. 2023. "Sustainable Reuse and Recycling of Spent Li-ion batteries from Electric Vehicles: Chemical, Environmental, and Economical Perspectives". *Global Challenges* 2000212.
- [26] Harper Gavin, Roberto Sommerville, Emma Kendrick, Laura Driscoll, Peter Slater, Rustam Stolkin, Allan Walton, Paul Christensen, Oliver Heidrich, Simon Lambert, Andrew Abbott, Karl Ryder, Linda Gaines, Paul Anderson. 2019. "Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles". *Nature* 575: 75-86.
- [27] He Li-Po, Shu-Ying Sun, Yan-Yu MU, Xing-Fu Song, Jian-Guo Yu. 2017. "Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-tartaric Acid as a Leachant". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (1): 714-721.
- [28] Holzer Alexandra, Lukas Wiszniewski, Stefan Windisch-Kern, Harald Raupenstrauch. 2022. "Optimization of a Pyrometallurgical Process to Efficiently Recover Valuable Metals from Commercially Used Lithium-Ion Battery Cathode Materials LCO, NCA, NMC622, and LFP". *Metals* 12 (10): 1642.
- [29] "How do Lithium Batteries Work?". https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries (dostęp: 3.03.2023)
- [30] Horeh N. Bahaloo, S.M. Mousavi, S.A. Shojasoadati. 2016. "Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*". *Journal of Power Sources* 320: 257-266.
- [31] Jacoby Mitch. 2019. "It's time to get serious about recycling lithium-ion batteries". *Chemical & Engineering News* 97 (28). <https://cen.acs.org/materials/energy-storage/time-serious-recycling-lithium/97/i28> (dostęp: 3.03.2023)

- [32] Jha Amrita Kumari, Manis Kumar Jha, Anjan Kumari, Sushanta Kumar Sahu, Vinay Kumar, Banshi Dhar Pandey. 2013. "Selective separation and recovery of cobalt from leach liquor of discarded Li-ion batteries using thiophosphinic extractant". *Separation and Purification Technology* 104: 160-166.
- [33] Lebedeva Natalia, Franco Di Persio, Lois Boon-Brett. 2017. "Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe". Publications Office of the European Union, Luxembourg. <https://core.ac.uk/download/pdf/154760177.pdf> (dostęp: 3.03.2023)
- [34] Li Li, Ersha Fan, Yibiao Guan, Xiaoxiao Zhang, Qing Xue, Lei Wei, Feng Wu, Renjie Chen. 2017. "Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (6): 5224-5233.
- [35] Li Li, Wenjie Qu, Xiaoxiao Zhang, Jun Lu, Renjie Chen, Feng Wu, Khalil Amine. 2015. "Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries". *Journal of Power Sources* 282: 544-551.
- [36] Li Quan, Ka Yip Fung, Lingda Xu, Christianto Wibowo, Ka Ming Ng. 2019. "Process Synthesis: Selective Recovery of Lithium from Lirhium-Ion Battery Cathode Materials". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58 (8): 3118-3130.
- [37] Liu Wei, Tobias Placke, K. T. Chau. 2022. "Overview of batteries and battery management for electric vehicles". *Energy Reports* 8: 4058-4084.
- [38] Lv Weiguang, Zhonghang Wang, Hongbin Cao, Xiaohong Zheng, Wei Jin, Yi Zhang, Zhi Sun. 2018. "A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride". *Waste Management* 79: 545-553.
- [39] Makuza Brian, Qinghua Tian, Xueyi Guo, Kinnor Chattopadhyay, Dawei You. 2021. "Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review". *Journal of Power Sources* 491: 229622.
- [40] Maroufi Samane, Mohammad Asefi, Rasoul Khayyam Nekouei, Veena Sahajwalla. 2020. "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries through a selective isolation-suspension approach". *Sustainable Materials and Technologies* 23: e00139.
- [41] Mazurek S. 2020. „Mineralne surowce krytyczne – nowy wykaz komisji europejskiej”. <https://www.pgi.gov.pl/aktualnosci/display/12526-mineralne-surowce-krytyczne-nowa-lista-komisji-europejskiej.html> (dostęp: 3.03.2023)
- [42] Meng Fei, Qingcai Liu, Rina Kim, Jingxiu Wang, Gui Liu, Ahmad Ghahreman. 2020. „Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: Leaching optimization and kinetic analysis”. *Hydrometallurgy* 191: 105160.
- [43] Meshram Pratima, Abhilash; Banshi Dhar Pandey, Tilak Raj Mankhand, Hacı Devenci. 2016. "Comparison of different reductants in leaching of spent lithium ion batteries". *JOM* 68: 2613-2623.
- [44] Miao Yu, Patrick Hyman, Annette von Jouanne, Alexandre Yokochi. 2019. "Current Li-ion battery technologies in Electric Vehicles and opportunities for advancements". *Energies* 12 (6): 1074.
- [45] Mirza Mateen, Rema Abdulaziz, William C. Maskell, Chun Tan, Paul R. Shearing. 2021. "Recovery of cobalt from lithium-ion batteries using fluidized cathode molten salt electrolysis". *Electrochimica Acta* 391: 138846.
- [46] Moosakazerami Farhad, Sina Ghassa, Mohammad Jafari, Saeed Chehreh Chelgani. 2022. "Bioleaching for Recovery of Metals from Spent Batteries – A Review". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.
- [47] Mukherjee Susmita, Sharanya Paul, Shreya Bhattacharjee, Somava Nath, Upasana Sharma, Sonali Paul. 2023. "Bioleaching od critical metals using microalgae". *AIMS Environmental Science* 10 (2): 226-244.
- [48] Naseri Tannaz, Nazanin Bahaloo-Horeh, Seyyed Mohammad Mousavi. 2019. "Environmentally friendly recovery of valuable metals from spent coin cells through two-step bioleaching using *Acidithiobacillus thiooxidans*". *Journal of Environmental Management* 235: 357-367.
- [49] Nayaka G.P., J. Manjanna, K.V. Pai, R. Vadavi, S.J. Keny, V.S. Tripathi. 2015. "Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acid as alternative to mineral acids". *Hydrometallurgy* 151: 73-77.
- [50] Nayaka G.P., Yingjie Zhang, Peng Dong, Ding Wang, Zhongren Zhou, Jianguo Duan, Xue Li, Yan Lin, Qi Meng, K.V. Pai, J. Manjanna, G. Santhosh. 2019. "An environmental friendly attempt to recycle the spent Li-ion battery cathode through organic acid leaching". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7: 102854.
- [51] Nayl A.A., Mostafa M. Hamed, S. E. Rizk. 2015. "Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries". *Engineers* 55: 119-125.
- [52] Nowacki Maciej, Adam Mroziński. 2012. „Przykłady procesów recyklingu baterii w Polsce”. *Inżynieria i aparatura chemiczna* 5: 239 – 241.
- [53] Osiał Magdalena, Magdalena Abramowicz, Weronika Urbańska, Magdalena Warczak, Agnieszka Pręgoska. 2022. "Ciecz magnetoreologiczna na bazie tlenków metali oraz sposób jej otrzymywania". *Zgłoszenie patentowe nr P.441075 z 30.04.2022*.
- [54] Peng Chao, Joseph Hamuyuni, Benjamin P. Wilson, Mari Lundstrom. 2018. "Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system". *Waste Management* 76: 582-590.
- [55] Pinna Eliana, M.C. Ruiz, Manuel W. Ojeda, Mario H. Rodriguez. 2017. "Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors". *Hydrometallurgy* 167: 66-71.
- [56] „Przełomowa decyzja europarlamentu. Od 2035 r. nowe auta tylko zeroemisyjne”. <https://businessinsider.com.pl/wiadomosci/przełomowa-decyzja-europarlamentu-od-2035-r-nowe-auta-tylko-elektryczne/2gln491> (dostęp: 3.03.2023)
- [57] Rafsanjani-Abbasi Ali, Ehsan Rahimi, Hossein Shalchian, Jalil Vahdati-Khaki, Abolfazl Babakhani, Saman Hossienour, Ali Davoodi. 2018. "Recycled Cobalt from Spent Li-ion Batteries as a Superhydrophobic Coating for Corrosion Protection of Plain Carbon Steel". *Materials* 12 (1): 90.
- [58] Roy Joseph Jegan, Srinivasan Madhavi, Bin Cao. 2021. "Metal extraction from spent lithium-ion batteries (LiBs) at high pulp density by environmentally friendly bioleaching process". *Journal of Cleaner Production* 280 (2): 124242.
- [59] Santana L.L., T.F.M. Moreira, M.F.F. Lelis, M.B.J.G. Freitas. 2017. "Photocatalytic properties of Co3O4/LiCoO2 recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent". *Materials Chemistry and Physics* 190: 38-44.
- [60] Sayilgan E., T. Kruker, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis. 2009. "A review of Technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries". *Hydrometallurgy* 97: 158-166.
- [61] Scrosati Bruno, Jurgen Garche. 2010. "Lithium batteries: Status, prospects and future". *Journal of Power Sources* 195: 2419-2430.
- [62] Sethurajan Manivannan, Stoyan Gaydardzhiev. 2021. „Bioprocessing of spent lithium ion batteries for critical maetals recovery – A review”. *Resources, Conservation and Recycling* 165: 105225.
- [63] Sobianowska-Turek Agnieszka, Weronika Urbańska, Anna Janicka, Maciej Zawisłak, Jędrzej Matla. 2021. "The necessity of recycling of waste Li-ion batteries used in Electric Vehicles as objects posing a threat to human health and the environment". *Recycling* 6 (2): 35.
- [64] Struk Maciej. 2023. „Parlament Europejski przegłosował zakaz sprzedaży nowych aut spalinowych od 2035 roku. Co to będzie oznaczało dla posiadaczy „nieelektryków”?”. <https://magazynauto.pl/wiadomosci/pe-przeglosowal-zakaz-sprzedazy-nowych-aut-spalinowych-od-2035-roku-co-to-będzie-oznaczało-dla-posiadaczy-nieelektrykow,aid,2872> (dostęp: 3.03.2023)
- [65] Szczepaniak Włodzimierz, Agnieszka Sobianowska-Turek. 2007. „Odzysk surowców z odpadów baterii: cz. 1. Baterie cynkowo-manganowe”. *Recykling* 1: 26-27.
- [66] Szczepaniak Włodzimierz, Agnieszka Sobianowska-Turek. 2007. „Odzysk surowców z odpadów baterii: cz.3. Metody hydrometalurgiczne”. *Recykling* 3: 28-29.
- [67] Tarascon J. M., M. Armand. 2001. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries". *Nature* 414: 359-367.
- [68] Traore N., S. Kelebek. 2022. "Characteristics of Spent Lithium Ion Batteries and Their Recycling Potential Using Flotation Separation: A Review". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.
- [69] „Unijny zakaz sprzedaży nowych samochodów spalinowych od 2035 r. – co to oznacza?”. <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/economy/20221019S-T044572/unijny-zakaz-sprzedazy-nowych-samochodow-spalinowych-od-2035-r-co-to-oznacza> (dostęp: 3.03.2023)
- [70] Urbańska Weronika, Magdalena Osiał, Sławomir Wilczewski. 2022. "Application of the Chemical Leaching Method for the Recovery of Li and Co Contained in Spent Li-Ion Batteries" *Environmental Sciences Proceedings* 18(1): 12.
- [71] Urbańska Weronika. 2020. "Recovery of Co, Li, and Ni from Spent Li-Ion Batteries by the Inorganic and/or Organic Reducer Assisted Leaching Method". *Minerals* 10 (6): 555.
- [72] Ustawa z dnia 11 stycznia 2018 o elektromobilności i paliwach alternatywnych. *Dz. U. z 2022 r. poz. 1083, 1260, 2687*.
- [73] Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach. *Dz. U. 2009 Nr 79 poz. 666, tj. Dz. U. 2022 poz. 1113*.
- [74] Wang Jianbo, Mengjun Chen, Haiyan Chen, Ting Luo, Zhonghui Xu. 2012. "Leaching study of spent Li-ion batteries". *Procedia Environmental Sciences* 16: 443-450.
- [75] Wang Wenqiang, Yu Han, Tao Zhang, Lei Zhang, Shengming Xu. 2019. "Alkali Metal Salt Catalyzed Carbothermic Reduction for Sustainable Recovery of LiCoO2: Accurately Controlled Reduction and Efficient Water Leaching". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (19): 16729-16737.
- [76] Windisch-Kern Stefan, Eva Gerold, Thomas Nigl, Aleksander Jandric, Michael Altendorfer, Bettina Rutrecht, Silvia Scherhauser, Harald Rapendtrauch, Roland Pomberger, Helmut Antrekowitsch, Florian Part. 2022. "Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies". *Waste Management* 138: 125-139.
- [77] „Wyzwania dla elektromobilności”. <https://przemyslarodowisko.pl/wyzwania-dla-eklektromobilnosci/> (dostęp: 3.03.2023)
- [78] Xiao Jiefeng, Jia Li, Zhengming Xu. 2017. "Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy". *Journal of Hazardous Materials* 338: 124-131.
- [79] Xin Yayun, Xingming Guo, Shi Chen, Jing Wang, Feng Wu, Baoping Xin. 2016. "Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni I Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery". *Journal of Cleaner Production* 116: 249-258.
- [80] Yanamandra Kaushik, Dinesh Pinisetty, Atef Daoud, Nikhil Gupta. 2022. "Recycling of Li-ion and Lead-Acid Batteries: A review". *Journal of the Indian Institute of Science* 102: 281-295.
- [81] Yao Yonglin, Meiyong Zhu, Zhuo Zhao, Bihai Tong, Youqi Fan, Zhongsheng Hua. 2018. "Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: A critical review". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6: 13611-13627.
- [82] Yu Xiaolu, Weikang Li, Varun Gupta, Hongpeng Gao, Duc Tran, Shatila Sarwar, Zheng Chen. 2022. "Current Challenges in Efficient Lithium-Ion Batteries' Recycling: A Perspective". *Global Challenges* 6 (12): 2200099.
- [83] Zeng Xianlai, Jinhui Li, Bingyou Shen. 2015. "Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid". *Journal of Hazardous Materials* 295: 112-118.
- [84] Zheng Xiaohong, Zewen Zhu, Xiao Lin, Yi Zhang, Yi He, Hongbin Cao, Zhi Sun. 2018. "A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries". *Engineering* 4 (3): 361-370.
- [85] Zheng Ying, Wei Song, Wen-ting Mo, Lai Zhou, Jian-Wen Liu. 2018. "Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery". *RSC Advances* 8: 8990-8998.
- [86] Zhou Mingxian, Bang Li, Jia Li, Zhenming Xu. 2021. "Pyrometallurgical Technology in the Recycling of a Spent Lithium Ion Battery: Evolution and the Challenge". *ACS ES&T Engineering* 1 (10): 1369-1382