



CHALMERS



Återvinning av metaller från litiumjonbatterier

KBTX16-VT26-07

*Maribelle Al Fehaily, Noah Andersson,
Axel Boberg, Mathilda Wilhelmsson*

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK OCH LIFE SCIENCES

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2026
www.chalmers.se

KANDIDATARBETE 2026

Återvinning av metaller från litiumjonbatterier

Kandidatarbete

Maribelle Al Fehaily
Noah Andersson
Axel Boberg
Mathilda Wilhelmsson



CHALMERS

Institutionerna för Kemi och kemiteknik och Life Sciences
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2026

Återvinning av metaller från litiumjonbatterier
Kandidatarbete

Maribelle Al Fehaily
Noah Andersson
Axel Boberg
Mathilda Wilhelmsson

Handledare:
Martina Petranikova, Energy and Materials
Brenda Anahi Segura Bailon, Energy and Materials
Deise Fernanda Barbosa de Mattos, Energy and Materials

Examinator:
Anna Martinelli, Applied Chemistry

Kandidatarbete 2026
Institutionerna för Kemi och kemiteknik och Life Sciences
Energi och Material
Chalmers University of Technology
SE-412 96 Gothenburg

Omslagsbild: Svart massa från LFP batterier.
Foto: Axel Boberg

Typeset in L^AT_EX
Gothenburg, Sweden 2026

Förord

Ett stort tack riktas till våra handledare Martina Petranikova, Brenda Anahi Segura Bailon och Deise Fernanda Barbosa de Mattos för all vägledning. Ett särskilt stort tack för stödet genom hela arbetet samt tålamodet vid all kommunikation via mejl samt sena samtal.

Vi vill även rikta ett stort tack till Anna Martinelli som gav oss feedback på planeringsrapporten samt tog sig tiden att ge oss ytterligare feedback inför vår slutliga inlämning.

Abstract

As a result of the rapid transition to a more sustainable society, with lithium-ion batteries at its core, the development of efficient and sustainable recycling methods is of paramount importance. The lithium iron phosphate ($LiFePO_4$, LFP) battery is one of many different battery chemistries in use today, and it has become increasingly important due to its long life cycle and its excellent thermal stability. As large quantities of these batteries are being produced, a growing volume of spent batteries are entering the waste stream, where their high metal concentration makes them both a valuable resource as well as an environmental hazard.

This work investigates the leaching step of the hydrometallurgical method, which is one of many methods used for the recycling of critical metals from spent lithiumionbatteries. A comparison between an organic acid (acetic acid, CH_3COOH) and an inorganic acid (nitric acid, HNO_3) was made in order to compare the efficiency as well as the selectivity of each acid. Furthermore, the impact of temperature was also analyzed. The use of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) was implemented in order to analyze the leachates and the digested residues, while the precipitate that formed in the acetic acid solutions was analyzed using X-ray diffraction (XRD).

The results showed that acetic acid achieved a lower leaching efficiency than that of nitric acid, but provided a higher selectivity, with the dissolution of iron and phosphorus remaining relatively low. Nitric acid achieved a high leaching efficiency for all metals, making it the stronger solvent at the cost of lithium-selectivity. Following each experiment with acetic acid at room temperature (25°C), a precipitate formed in the solution. Further analysis using XRD and ICP-OES indicated that the precipitate consisted mainly of iron-phosphate, suggesting the low dissolution of iron and phosphorus might be connected to precipitation reactions.

This work demonstrates the differing behaviors of each acid and the fact that the choice of acid greatly impacts overall leaching efficiency and selectivity.

Innehållsförteckning

1	Introduktion	1
1.1	Bakgrund	1
1.1.1	Tidigare forskning	2
1.2	Syfte	3
1.3	Precisering av frågeställningen	3
1.4	Avgränsningar	3
1.5	Hypotes	3
2	Teori	4
2.1	Litiumjonbatteriets uppbyggnad	4
2.1.1	Strukturen i ett litiumjärnfosfatbatteri	4
2.1.1.1	Kemisk nedbrytning av litiumjärnfosfatbatteriet	5
2.2	Återvinning av litiumjonbatterier	5
2.3	Lakning	6
2.3.1	Lakningsmedel	6
2.3.2	Lakning med ättiksyra	6
2.3.3	Lakning med salpetersyra	7
2.4	Faktorer som påverkar lakningen	8
3	Metod/Genomförande	9
3.1	Material	9
3.2	Upplösning av initial svart massa	9
3.2.1	Karaktärisering	9
3.3	Lakningsprocessen	10
3.3.1	Experimentuppställning	10
3.4	Efter lakning	10
3.4.1	Filterkaka	10
3.4.2	Karaktärisering av kvarvarande fast material	10
4	Resultat	12
4.1	Kemisk sammansättning av svart massa	12
4.2	Resultat från lakningsexperiment	12
4.2.1	Lakning vid 25°C	12
4.2.2	Lakning vid 40°C	13
4.2.3	Lakning vid 60°C	14
4.3	Sammanställning av litiumutbytet i lösning vid olika temperaturer	16
4.4	Resultat av kvarvarande fast material	16
5	Diskussion	19
5.1	Övergripande jämförelse mellan lakningsmedel	19
5.2	Temperaturens inverkan på lakning	19

5.2.1	Ättiksyra vid 25°C	19
5.2.2	Ättiksyra vid 40°C och 60°C	21
5.2.3	Salpetersyra vid 25°C	21
5.2.4	Salpetersyra vid 40°C och 60°C	21
5.2.4.1	Effekt av reaktor för salpetersyra	22
5.3	Felkällor	23
5.4	Förbättringar	24
6	Slutsats	25
7	Appendix	28
A1	Beräkningar för referensanalys	28
A2	Beräkning av lakningsgrad	28
A3	Beräkningar för filterkakan och massbalans	29
B4	Lakningsutbyten vid 25 °C med ättiksyra (%)	30
B5	Lakningsutbyten vid 40 °C med ättiksyra (%)	30
B6	Lakningsutbyten vid 60 °C med ättiksyra (%)	30
B7	Lakningsutbyten vid 25 °C med salpetersyra (%)	31
B8	Lakningsutbyten vid 40 °C med salpetersyra (%)	31
B9	Lakningsutbyten vid 60 °C med salpetersyra (%)	31
C10	ICP-OES och XRD	31
D11	Lakningsutbyten vid 25°C med salpetersyra (försök 1)	32
D12	Lakningsutbyten vid 25°C med salpetersyra (försök 2)	32
D13	Lakningsutbyten vid 40°C med salpetersyra	33
D14	Lakningsutbyten vid 60°C med salpetersyra	33

1

Introduktion

1.1 Bakgrund

Transportsektorn står idag för en betydande del av de globala koldioxidutsläppen och inom EU uppskattades utsläppen nå 800 miljoner ton under år 2024 [1]. EU har fastställt ambitiösa mål för minska utsläppen, däribland målet att samtliga nyproducerade person- och lastbilar förväntas vara utsläppsfria från och med år 2035 [2]. För att lyckas med omställningen är elektrifieringen av transportsektorn en central del, vilket i sin tur ställer höga krav på tillförlitliga och effektiva energilagringssystem.

Sedan dess introduktionen under 1970-talet och kommersiella debut på 1990-talet har utvecklingen av litiumjonbatterier ökat drastiskt. Till skillnad från tidigare generationer av litiumjonbatterier är dagens batterier kompaktare, säkrare att använda och kapabla att lagra mer energi [3]. Till följd av denna utveckling ser vi idag implementering i alla typer av laddningsbara enheter, vilket leder till en kraftigt ökande efterfrågan [4].

Litiumjonbatterier består av olika typer av anod- och katodmaterial, där det vanligaste är någon kombination av nickel, mangan, kobolt, litium, järn eller fosfor. Dessa metaller är kritiska för batteriernas funktion och dess efterfrågan förväntas öka kraftigt de kommande åren, vilket medför utmaningar relaterat till hållbar försörjning och tillgång [5]. Efterfrågan för litium förväntas öka nästan tiofaldigt till ca 1700 kiloton år 2050 vid netto noll utsläpp [6]. Produktionen av litiumjonbatterier är i dagsläget starkt koncentrerad till ett fåtal länder. Endast tre länder står för majoriteten av den globala litiumutvinningen (Australien, Kina och Chile), där Australien är den största producenten. Under år 2023 stod Australien för runt 83 kiloton litium, av en total global produktion på 190 kiloton. En annan ledande aktör inom industrin är Kina som förväntas stå för drygt hälften av av den globala raffineringskapaciteten kring år 2030 [6]. Den geografiska koncentrationen av både utvinning och raffinering av litium innebär att försörjningskedjan för litium är sårbar. Störningar i form av exempelvis geopolitiska konflikter kan därför leda till allvarliga konsekvenser för både produktion så väl som behandling av litium. Enligt Internationella Energibyrån (IEA) gäller inte denna problematik enbart litium, utan även andra kritiska råvaror för batteriproduktionen, såsom kobolt och nickel.

Parallellt med den ökade produktionen av litiumjonbatterier växer också antalet uttjänta batterier. Dess höga koncentrationen av metaller medför att dessa både utgör en värdefull resurs samtidigt som det är en potentiell miljö- och hälsorisk. Exponering till nickel och kobolt är kopplade till respiratoriska problem, kontaktallergi, eksem och cancer [7]. Mangan-förgiftning kopplas ofta till neurologiska skador såsom skakningar och försämrad motorik [7]. Effektiv och säker återvinning av dessa metaller är alltså av högt värde, inte bara ur en ekonomiskt synpunkt, men också för att förhindra hälsofaror och miljörisker.

Återvinning kan utföras på olika sätt, men vissa steg är nästan alltid inkluderade. Vanligtvis inleds processen med mekanisk förbehandling i form av demontering och partiell sortering av ingående komponenter. Därefter mals resterna ner till ett finfördelat pulver, ofta kallad svart massa, som sedan på olika sätt kan behandlas för att utvinna metaller. Huvudsakligen används sedan pyro- eller hydrometallurgiska metoder för att möjliggöra extraktion av metallerna. Pyrometallurgi är en metod som med hjälp av höga temperaturer förbränner och på så vis avlägsnar det organiska materialet från den svarta massan, vilket underlättar senare extraktion av litium och andra metaller. Det är en snabb och enkel process, vilket är varför det varit den dominerande metoden för återvinning av batterier och annan avfallshantering under tidigare år. Nackdelen med pyrometallurgi, och alltså den huvudsakliga anledningen till att undersökning av andra potentiella metoder är av värde, är främst den höga energiåtgången och de farliga utsläppen från förbränningen. Hydrometallurgi, vilket är en metod som baseras på lakning med vätskelösningar, erbjuder hög selektivitet och lägre energibehov än termiska processer såsom pyrometallurgi, samtidigt som farliga utsläpp undviks [8]. Det finns däremot ett antal utmaningar inom återvinningen. Komplexa flerkomponentssystem, variation i materialsammansättning och processparametrarnas inverkan på utbytet leder till att uppskalning till industrin är svårt att genomföra. Dessutom är det nödvändigt att en eventuell återvinningsprocess är ekonomiskt gynnsam och hållbar från ett miljöperspektiv.

Mot denna bakgrund undersöker detta arbete lakningssteget av en hydrometallurgisk process, med fokus på litiumjärn(II)fosfat ($LiFePO_4$). Fokus läggs på skillnaden mellan organisk och oorganisk syra (ättiksyra respektive salpetersyra) som lakningsmedel, samt vilken inverkan temperaturen har på processen.

1.1.1 Tidigare forskning

I en tidigare studie, *Selective lithium recovery from LFP-Type black mass: Comparative evaluation of inorganic and organic acid systems under Constant-pH leaching conditions* [9], undersökte Zadeh, Ye och Azimi (2026) skillnaden mellan organiska och oorganiska syror som lakningsmedel. Två syror som jämfördes var salpetersyra och ättiksyra. Den svarta massan bestod av katodmaterial, grafit från anoden samt elektrolytresten från krossade och återvunna litiumjonbatterier. Ett oxidationsmedel används även för att effektivisera lakningen. Generellt tyder resultatet på att det tar cirka tre timmar för utlakningen av litium att nå jämvikt, medan upplösningen av fosfor och järn förblev försumbar.

Med enbart salpetersyra som lakningsmedel, utan tillsatt oxidationsmedel (väteperoxid, H_2O_2), var litiumutbytet vid rumstemperatur begränsad mellan 23-35% men förbättrades till cirka 35% vid 80°C. Fosfor- och järnutbytet förblev under 7% även vid 80°C. Däremot observerades en tydlig effekt vid tillsats av oxidationsmedel, där litiumutbytet ökade till 98% samtidigt som upplösningen av järn och fosfor begränsades till 1-4%. Studien undersökte även lakningsförhållanden med den organiska syran ättiksyra. Eftersom denna syra är svagare än salpetersyra genomfördes inga experiment utan tillsats av oxidationsmedel. Däremot jämfördes hur olika vol% av H_2O_2 påverkade utlakningen av litium. Resultatet visade att en ökning av oxidationsmedlet från 4 till 6 vol% förbättrade litiumutbytet, från 83-96 % vid 4vol % till 96 % vid 6vol %, vid alla temperaturer. Järnutbytet hölls vid 0,1% och fosforutbytet vid 3%. De optimala betingelserna erhöles vid rumstemperatur.

I en annan studie, *Selective lithium recovery from spent LFP Li-ion batteries using organic acids* [8], undersökte Maryam Ali et al. (2025) användningen av organiska syror, närmare bestämt bärnstenssyra och ättiksyra, som lakningsmedel för återvinning av litium från litiumjonbatte-

rier. I kombination med dessa användes även H_2O_2 som oxidationsmedel. Studien undersökte hur lakningseffektiviteten påverkades av parametrar som fast-vätskeförhållande, mängd oxidationsmedel och syrakoncentration.

Resultaten visade att en kombination av H_2O_2 och bärnstenssyra gav upp till 98.7% lakningseffektivitet för litiumet från katodmaterialet, detta vid optimala förhållanden (40 min, 70°C, 15 g/L, 1.5 M bärnstenssyra). Här uppmättes lakningseffektiviteten för järn och fosfor till 6.5% respektive 4.3%. Trots att resultaten inte var riktigt lika starka som för bärnstenssyra, så uppvisade även ättiksyra god lakningsförmåga. Optimala betingelser för denna fastställdes som (40 min, 70°C, 20 g/L, 1.5 M ättiksyra). Studien i sin helhet visar på att en kombination av organiska syror och oxidationsmedel kan möjliggöra en hög selektivitet för litium samtidigt som selektiviteten för järn och fosfor förblir relativt låg. Författarna argumenterar också för att organiska syror är ett hållbart alternativ till starka oorganiska syror som generellt har högre korrosivitet och en tendens att avge giftiga gaser.

1.2 Syfte

Detta arbete syftar till att undersöka skillnaden mellan organiska och oorganiska syror (ättiksyra respektive salpetersyra) som lakningsmedel för svart massa från LFP-batterier, samt hur temperaturen påverkar lakningsutbytet.

1.3 Precisering av frågeställningen

För att uppfylla syftet ställs arbetet mot följande frågeställningar:

- Vilken inverkan har valet av lakningsmedium (ättiksyra respektive salpetersyra) på lakningens effektivitet och selektivitet?
- Hur påverkar temperaturen utbytet?

1.4 Avgränsningar

Arbetet fokuserar enbart på lakningssteget av en hydrometallurgisk process. Därmed undersöks inte andra steg av en typisk hydrometallurgisk process, såsom förbehandling och extraktion, och inte heller andra återvinningsprocesser.

Vidare begränsas arbetet till en jämförelse mellan ättiksyra och salpetersyra som de utvalda organiska respektive oorganiska syrorna. Analys av prover utförs enbart med en analysmetod, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).

1.5 Hypotes

Den oorganiska syran (salpetersyra) förväntas ge en högre lakningsgrad än den organiska syran (ättiksyra). Detta eftersom att salpetersyra är en starkare syra som kan dissociera fullständigt i lösning, vilket bör gynna upplösningen av litium-järn(II)fosfat ($LiFePO_4$). Däremot förväntas ättiksyra ge bättre selektivitet, eftersom salpetersyra kan främja samtidig upplösning av flera komponenter. Vidare förväntas en ökad temperatur medföra ett högre lakningsutbyte för samtliga komponenter.

2

Teori

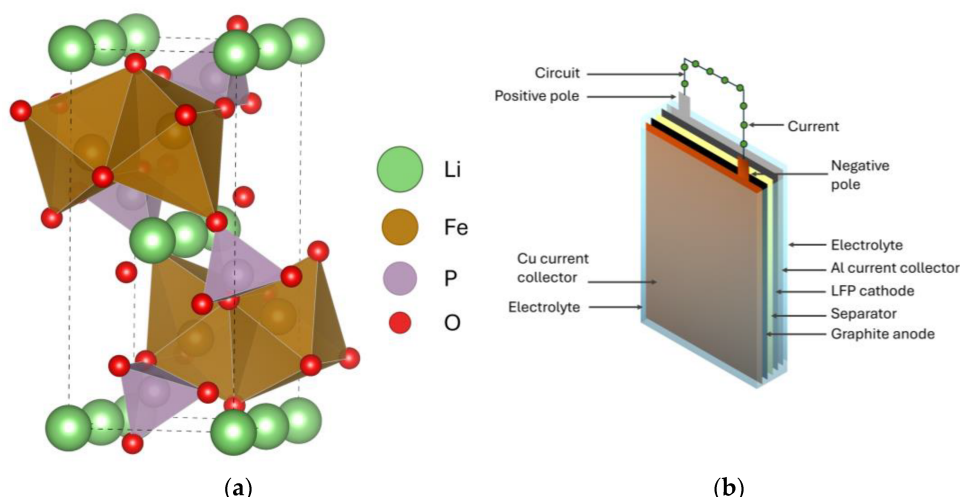
2.1 Litiumjonbatteriets uppbyggnad

De huvudsakliga komponenterna i ett litiumjonbatteri (LIB) utgörs av katodmaterial, anodmaterial, separator samt elektrolyt vilka omsluts av ett metalliskt hölje. Batteriet består av aktiva material i både katod och anod, vilka skiljer sig åt i sammansättning och funktion. Katodens aktiva material utgör dock en större andel av cellens totala massa (26-41%) jämfört med anodens motsvarande andel (13-18%) [10].

2.1.1 Strukturen i ett litiumjärnfosfatbatteri

Katoden i litiumjärnfosfatbatterier (LFP) består av det aktiva materialet $LiFePO_4$, belagt på en aluminiumfolie som fungerar som strömsamlare [11]. Aluminium har ett tunt skyddande lager av Al_2O_3 . Detta stabila och svårlösliga lager bildas så fort aluminium kommer i kontakt med luft [12]. Det aktiva materialet har en kristallin struktur som möjliggör interkalation av litiumjoner, det vill säga litiumjonerna kan röra sig in och ut ur materialet utan att dess struktur bryts ner [11]. Kristallstrukturen i katodens aktiva material består av FeO_6 och LiO_6 oktaedrar samt PO_4 tetraedrar. Eftersom litiumjonerna sitter inbäddade mellan dessa strukturer är deras rörelse begränsad. Kristallstrukturen har en hög stabilitet på grund av den starka och kovalenta P-O bindningen i PO_4 tetraedern [13]. Det aktiva materialet innehåller dessutom bindemedel samt ledande tillsatser för att förbättra den elektriska ledningsförmågan. Anodens aktiva material i ett litiumjonbatteri är oftast grafit. Den skiktade strukturen av grafiten möjliggör att litiumjoner kan lagras mellan skikten. Likt katoden innehåller anoden även bindemedel och ledande material vilka är applicerade på strömsamlare, vanligtvis kopparfolie [11].

Separatorn, elektrolyten och det metalliska höljet utgör tillsammans en mindre andel av batteriets totala massa jämfört med elektroderna. Separatorn är en porös, tunn polymerfilm som separerar katod och anod. Porositeten gör den permeabel för litiumjoner samtidigt som den är elektriskt isolerande vilket förhindrar kortslutning. Elektrolyten möjliggör transport av litiumjoner mellan elektroderna genom separatorns porer och består vanligtvis av ett litiumsalt löst i ett organiskt lösningsmedel. Det metalliska höljet, ofta tillverkat av stål eller aluminium, omsluter batteriets komponenter och fungerar som en skyddande barriär mot omgivningen. Det bidrar till batteriets strukturella stabilitet samt skyddar mot läckage av elektrolyt och inträngning av fukt och syre, vilket annars kan försämra batteriets säkerhet och prestanda [11].



Figur 2.1: (a) Kristallstruktur hos LiFePO_4 och (b) Översiktlig konstruktion av en LFP-battericell [14]

2.1.1.1 Kemisk nedbrytning av litiumjärnfosfatbatteriet

På grund av den starka kristallstrukturen i LiFePO_4 är enbart syror i många fall inte tillräckliga för att bryta ned materialet [8]. Målet är att frigöra litium genom att bland annat bryta ned FeO_6 -strukturen, vilket till viss del kan vara möjligt med enbart syra. Beroende på syrans egenskaper kan ett högt litiumutbyte uppnås, men risken är att även järn frigörs i form av Fe^{2+} . För att maximera litiumutbytet och uppnå en effektiv återvinning av LiFePO_4 krävs därför oxidation av Fe^{2+} till Fe^{3+} , vilket kan leda till att järn fälls ut som FePO_4 och därmed stannar i fast form, medan litium lakas ut i lösningen [13].

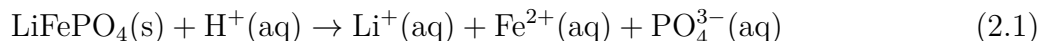
Det finns flera sätt att främja oxidation och destabilisering av den kemiska strukturen. En metod är att tillsätta ett oxidationsmedel, som exempelvis väteperoxid (H_2O_2), vilket medför att utlakning och oxidation kan ske parallellt. En kombination av syra och oxidationsmedel kan i många fall förbättra utlakning av de kritiska metallerna [13].

2.2 Återvinning av litiumjonbatterier

Att kombinera energieffektivitet, kostnadseffektivitet samt miljö- och säkerhetsaspekter är avgörande för en optimal återvinning. Den komplexa och varierande sammansättningen hos förbrukade litiumjonbatterier gör återvinningsprocessen kostsam och komplex [8]. Återvinningsprocessen för litiumjonbatterier, vilket tidigare i stor utsträckning omfattade energikrävande pyrometallurgiska metoder, utgörs idag ofta av energieffektivare och mer selektiva processer såsom hydrometallurgi. Anledningen till detta är att upplösning av metaller kan genomföras vid relativt låga temperaturer med hög renhet och låg energikonsumtion [15]. Metoden bygger främst på lakning, där metaller löses från fast material och överförs till lösning.

2.3 Lakning

Syftet med lakning är att frigöra komponenter från fast fas till lösning, vilket möjliggör extraktion av komponenterna vid senare processteg [16]. En förenklad och generell reaktionsmodell för syralakning av kritiska metaller kan skrivas som:



Lakningsgraden är ett uttryck för hur stor andel av ett fast material som överförs till lösning under en lakningsprocess. Lakningsgraden är användbart vid analys av effektiviteten i en lakningsprocess och ger förutsättningar för att jämföra olika processförhållanden [8].

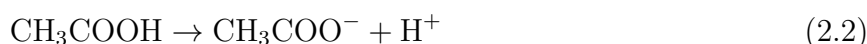
2.3.1 Lakningsmedel

Inom hydrometallurgi används vanligtvis syror som lakningsmedel. Starka syror kan öka lakningseffektiviteten och därmed ge högre utbyte av kritiska metaller. Oorganiska syror är vanligtvis starkare än organiska syror vilket i vissa fall kan medföra oönskade bieffekter. Bland annat kan starka syror angripa utrustning och medföra större risk för utsläpp av farliga gaser [8].

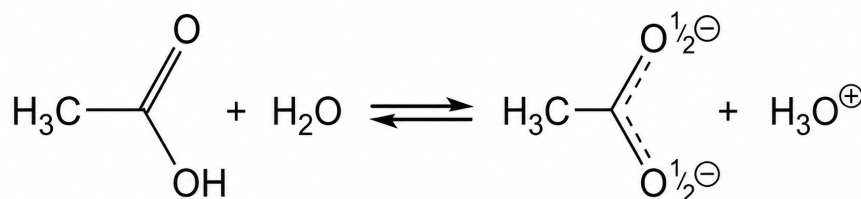
Då organiska syror används som lakningsmedel bildas komplex mellan syran och metalljonerna, vilket innebär att metalljonerna kan stabiliseras i lösningen. Dessutom kan lakning med organiska syror vara mindre kostsam än med oorganiska syror och i många fall genomförs vid lägre temperaturer, beroende på syrans egenskaper såsom syrastyrka. Däremot kan ytterligare kemikalier såsom oxidationsmedel behövas i fallen med organiska syror då dessa är svagare än oorganiska syror [8].

2.3.2 Lakning med ättiksyra

Ättiksyra, CH_3COOH , är en svag organisk syra som innehåller en karboxylgrupp ($-\text{COOH}$) per molekyl. Vid dissociation i vatten kan en mol ättiksyra avge en mol vätejoner, H^+ . Då bildas acetatjonen CH_3COO^- :



Acetatjonen kan fungera som ligand och binda metalljoner. Stabiliteten på komplexet avgörs beroende på vilken metalljon som acetatjonen binder till.



Figur 2.2: Ättiksyrans dissociation i vatten.

Ett komplex är en molekylär struktur bestående av en metall atom eller jon i centrum följt av omringande ligander. I analytisk kemi kan komplexbildning användas som ett sätt att identifiera vissa metalljoner i lösning. Beroende på det bildade komplexet får lösningen en viss färg. Vid tillsatts av ättiksyra sker en partiell upplösning av komponenter i den svarta massan från ett $LiFePO_4$ batteri enligt [17]:



Där M står för envärda joner som Li^+ , D står för tvåvärda joner som Fe^{2+} och Cu^{2+} och E står för trevärda joner som Al^{3+} och Fe^{3+} [18].

I praktiken sker dock inte fullständig dissociation i vatten. Detta innebär att inte alla ättiksyra-molekyler avger vätejoner ty jämvikten begränsar bildningen av H_3O^+ -joner. När det återvunna och krossade litiumjärnfosfatmaterialet kommer i kontakt med lakningsmedlet övergår en del av metallerna till lösningen medan oreagerade metalloxider och andra föroreningar kvarstår i fast fas [8]. Organiska syror förmåga att laka ut metaller är främst beroende av två egenskaper. Den ena är förmågan att ge ifrån sig protoner och den andra är förmågan att binda metalljoner genom komplexbildning. Ättiksyra är en svagare organisk syra jämfört med exempelvis oxalsyra [9]. Trots sin svaga syrastyrka används ättiksyra ofta i lakningsexperiment eftersom den uppvisar hög selektivitet även vid låga metallkoncentrationer samt är miljövänlig på grund av dess låga toxicitet [19].

Acetatjoner från ättiksyra kan bilda svaga komplex med bland annat Fe^{2+} och Fe^{3+} . Dessa svaga komplexbildningar stabiliserar inte metalljonerna i lösning lika effektivt som starkare syror. Att jonernas löslighet är begränsad medför att en större andel joner förekommer som fria joner vilket därmed främjar utfällning av exempelvis järn(III)fosfat, $FePO_4$. Detta leder till ökat litiumutbyte [9]. Utfällningen av $FePO_4$ sker efter att järnet i $LiFePO_4$ har oxiderats från Fe^{2+} till Fe^{3+} . Därefter kan den svårslösliga $FePO_4$ utfällningen bildas, vilket gör att järn och fosfat förblir i fast fas medan litiumjoner lakas ut i lösningen [17]:



Ättiksyra saknar oxiderande egenskaper och är därför inte tillräcklig för att driva oxidationen av Fe^{2+} till Fe^{3+} i större skalor. Detta begränsar bildningen av $FePO_4$ vilket därmed minskar drivkraften för selektiv litiumlakning. För att påskynda oxidationen och öka litiumutbytet kan ett oxidationsmedel, såsom väteperoxid, tillsättas vilket därav möjliggör oxidation av järn i samma lakningssystem. Detta främjar bildningen av $FePO_4$ samtidigt som det förbättrar utlakningen av Li^+ [9]. En ökning av temperaturen kan däremot ha en negativ inverkan på litiumutbytet, på grund av den termiska nedbrytning av oxidationsmedlet. Detta reducerar dess oxidativa effektivitet och därmed bildningen av $FePO_4$, vilket kan medföra att ingen signifikant temperaturberoende ökning av litiumutbytet uppvisas [9].

2.3.3 Lakning med salpetersyra

Salpetersyra kan agera både som en stark protondonator som främjar upplösning av materialet samt som ett oxidationsmedel. Dess starka oxidativa egenskaper härstammar från redoxparet NO_3^-/NO_2 som möjliggör $FePO_4$ bildning genom oxidation av Fe^{2+} till Fe^{3+} . Detta är gynnsamt vid utlakning med fokus på bland annat litiumextraktion [9]. HNO_3 protoneras nästan fullständigt i vatten enligt:



Detta beror på att NO_3^- jonen är resonansstabiliserad och därmed stabil. Den har därför en svagare bindning till vätet och släpper lätt ifrån sig protonen. Den höga koncentrationen av H^+ bidrar till syrans höga styrka [20, kap. 7, s. 154; kap. 8, s. 172–173]. Vid lakning av LiFePO_4 attackeras strukturen av protonerna varav kristallstrukturen bryts ned [9]:



Litiumutbytet ökar gradvis med stigande temperatur ty reaktiviteten hos salpetersyra, som protondonator, ökar och reaktionskinetiken förbättras. Detta leder till snabbare kemiska reaktioner. På grund av salpetersyrans oxidativa egenskaper kan den i många fall ensam oxidera Fe^{2+} till Fe^{3+} , det vill säga utan tillsats av ett separat oxidationsmedel. Förhöjda temperaturer, ofta $\geq 100^\circ\text{C}$, krävs för att möjliggöra hög litiumutlakning samtidigt som FePO_4 förblir stabilt i fast fas, vilket bidrar till en mer selektiv extraktion av litium. I vissa fall krävs även förhöjda tryck [9].

Under milda betingelser, såsom låga temperaturer, är salpetersyra i vissa fall inte tillräcklig för att effektivt driva fullständig omvandling av LiFePO_4 till FePO_4 . Detta innebär att oxidationen av Fe^{2+} till Fe^{3+} kan vara begränsad, vilket kan påverka litiumutlakningen. Det låga utbytet av järn och fosfor innebär att dessa huvudsakligen förblir i fast fas och kan bero på begränsad nedbrytning av materialet och därmed ofullständig oxidation. För att öka utbytet kan tillsats av ett oxidationsmedel, såsom väteperoxid, användas. Om oxidationen sker kraftigt, det vill säga vid höga protonkoncentrationer, kan Fe^{3+} istället bli lösligt och hämma bildandet av LiFePO_4 [9].

2.4 Faktorer som påverkar lakningen

Lakningseffektiviteten påverkas av flera parametrar, där temperaturen utgör en central faktor eftersom den direkt påverkar reaktionskinetiken. Sambandet mellan temperatur och reaktionshastighet beskrivs av Arrhenius ekvationen, som visar hur reaktionshastigheten exponentiellt beror av temperaturen:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.7)$$

Ekvation (2.8) beskriver hur reaktionshastighetskonstanten (k) beror på temperaturen (T) i kelvin. I ekvationen representerar E_a aktiveringsenergin, A frekvensfaktorn och R den allmänna gaskonstanten ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

En ökad temperatur ger en exponentiell ökning av reaktionskonstanten vilket medför en ökad upplösningshastighet av metallerna [21]. Vid design av en hydrometallurgisk process är det viktigt att beakta att temperaturen påverkar fler aspekter än enbart reaktionskinetiken samt att en ökad temperatur inte nödvändigtvis leder till förbättrad processeffektivitet. Exempelvis kan ättiksyra börja sönderfalla vid höga temperaturer, omkring 220°C , under vissa processförhållanden [22]. Detta resulterar i att en del av lakningsmedlet förbrukas genom termisk nedbrytning istället för att delta i upplösningen av den svarta massan, vilket kan minska lakningsutbytet.

Lakningsprocessen är komplex och påverkas av flera faktorer samtidigt. Lakningsbeteenden är i huvudsak oberoende av den svarta massans exakta sammansättning och styrs därför främst av lösningskemin, såsom syra-metall-interaktioner och redoxförhållanden. Variationer i den svarta massans sammansättning kan dock påverka lakningskinetik till en viss grad, eftersom att innehållet av exempelvis grafit och elektrolytresten kan variera mellan olika material. För LFP-batterier är däremot de grundläggande kemiska mekanismerna samma men i praktiken kan materialvariationer påverka processens effektivitet [9].

3

Metod/Genomförande

3.1 Material

Proven består av urladdade litiumjonbatterier (LFP, $LiFePO_4$) som har malts ned till en så kallad svart massa. I denna studie analyseras svart massa från Stena Recycling. Två olika lakningsmedel används: en organisk syra, ättiksyra (CH_3COOH), samt en oorganisk syra, salpetersyra (HNO_3). Som upplösningsmedel vid analys av filterkaka används kungsvatten bestående av saltsyra samt salpetersyra i ett volymförhållande på 3:1. Kungsvatten används för att säkerställa fullständig upplösning på grund av dess starka oxiderande egenskaper. Som spådningslösning används salpetersyra med tillsatt yttrium som intern standard. Ett konstant fast-vätskeförhållande på 100 g/l används genom hela experimentet. Prover tas vid tre olika temperaturer 25, 40 och 60°C. Samtliga experiment utförs i triplikat varpå ett medelvärde samt standardavvikelse kan beräknas.

3.2 Upplösning av initial svart massa

För att bestämma sammansättningen av den initiala svarta massan genomfördes en referensanalys. Denna användes vid beräkning av lakningsutbyten för att därefter kunna genomföra bedömning av lakningens effektivitet.

Upplösningen genomfördes genom att homogeniserade prover av svart massa vägdes upp (ca 0,2g) i E-kolvar inför analys. För att säkerställa reproducerbarhet utfördes försöket i triplikat. Proverna löstes upp i 30 ml kungsvatten, bestående av saltsyra och salpetersyra i ett volymförhållande på 3:1. De tre E-kolvarna placerades på en värmeplatta med en magnetomrörare för kontinuerlig omrörning. Temperaturen i lösningen hölls konstant vid 80°C i fem timmar. Efter fem timmar togs provlösningarna bort från värmeplattan och fick svalna till rumstemperatur. Den erhållna lösningen bestod av de kritiska metallerna samt olöst grafit.

Därefter genomfördes gravitationsfiltrering för att avlägsna olösta komponenter. Filterpappret veks till en konform för att anpassas till tratten och fuktades sedan med en liten mängd vatten med syfte att täppa till potentiella hål och öppningar mellan papper och tratt. Lösningen överfördes därefter försiktigt över till tratten. Volymen justerades sedan till 50 ml med avjoniserat vatten.

3.2.1 Karaktärisering

Inför analys med Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), ThermoFisher, iCAPTM PRO (se appendix C) förbereddes proverna genom spädning med en spådningsfaktor på 100 för att anpassas till instrumentets mätningssområde. Proverna analyserades sedan och en koncentration av metallerna i lösningen kunde fastställas. Element av intresse i den svarta massan är främst litium, järn och fosfor men även aluminium

och koppar analyseras eftersom batteriets elektroder består av dessa.

Koncentrationerna som erhöles ur analysen användes för att beräkna viktprocenten av metallerna i svart massa. De beräknade värdena användes sedan som referensvärden vid resterande beräkningar för att på så sätt kunna bedöma effektiviteten vid olika tider och temperaturer. De experimentella referensvärdena jämfördes även med teoretiskt beräknade värden på viktprocent för litium, järn och fosfor.

3.3 Lakningsprocessen

3.3.1 Experimentuppställning

Bägare innehållande cirka 3g uppvägd svart massa tillsattes till uppmätt syralösning med ett konstant fast-vätskeförhållande. Bägarna placerades därefter på en värmeplatta med magnetisk omrörning vid 500 rpm. För experiment utförda vid 40 respektive 60°C användes vattenbad för temperaturkontroll. Bägarna placerades i vattenbad med önskad temperatur varav tidtagning startades. Vid provtagning användes en filterspruta för att separera ouplöst material från lösningen. Filtratet pipetterades därefter och späddes till en spädningsfaktor på 100 inför vidare analys.

3.4 Efter lakning

3.4.1 Filterkaka

När lakningsexperimentet var över filtrerades kvarvarande lösning för att separera fast material från vätskan med ett Lafil 400 vakuum filtreringssystem, vilket är en vakuumpump som suger vätskan genom en buchnertratt försedd med ett filterpapper. När allt fast material filtrerats bort mättes vätskan som var kvar och förvarades i ett provrör. Eventuell svarta massa som var kvar i bägaren sköljdes ur med vatten och filtrerades ytterligare för att säkerställa att allt fast material följt med. Kakan fick därefter torka i rumstemperatur. När filterkakan hade torkat helt skrapades den av från filterpappret och vägdes. På samma sätt som vid referensanalys av svart massa löstes filterkakan upp med kungsvatten och analyserades med ICP-OES för att kunna fastställa hur mycket av metallerna som inte hade lakats ut. Med hjälp av analysen kunde man göra en massbalans för att bestämma hur mycket som var kvar i den fasta fasen och hur mycket som hade lakats ut.

3.4.2 Karaktärisering av kvarvarande fast material

Efter lakning med ättiksyra vid 25°C observerades en fast utfällning, vilken vidare analyserades tillsammans med filterkakan. Före analys torkades filterkakan i ugn vid 60°C i 48 timmar. Efter 72 timmar vakuumfiltrerades filtratet ytterligare en gång för att avskilja utfällningen som hade bildats. Filtratet som blev över efter andra filtreringen förbereddes för vidare analys i ICP-OES. Utfällningen torkades i ugn på 60°C i fem timmar innan vidare analys.

Både filterkakan samt utfällningen analyserades med hjälp av röntgendiffraktion (XRD). Röntgendiffraktionen utfördes med en XRDP Siemens D5000 diffraktometer (Se appendix D). Diffraktometern arbetade med strålningskälla i ett 2θ intervall av 10°–80° ($\text{Cu } \lambda = 1.54060$), en rotationshastighet på 15 rpm, en ström av 40 mA och en spänning av 40 kV. EVA software och databasen från Joint Committee of Power Diffraction Standards (JCPDS) användes för den

analytiska tolkningen av proven. Vidare utfördes upplösning av resterande filterkaka och vit fällning. Detta gjordes för att fastställa fördelningen av respektive komponent mellan filterkaka, vit fällning och lösning.

4

Resultat

4.1 Kemisk sammansättning av svart massa

Tabell 4.1 visar resultatet av den kemiska sammansättningen i den ursprungliga svarta massan för de ingående komponenterna. Resultatet tyder på att den svarta massan av litiumjonbatterier innehåller fler komponenter än bara litium, järn och fosfor. Däribland observerades låga viktprocent av aluminium och koppar. Järn utgjorde den största andelen, följt av fosfor och litium. Resultatet visar att den svarta massan även innehåller låga viktprocent av aluminium och koppar.

Tabell 4.1: Kemisk sammansättning av svart massa i proven

Komponent	Vikt% $\pm \sigma$
Fe	10.92 ± 1.07
P	6.82 ± 0.65
Li	2.33 ± 0.23
Cu	1.58 ± 0.15
Al	0.80 ± 0.08

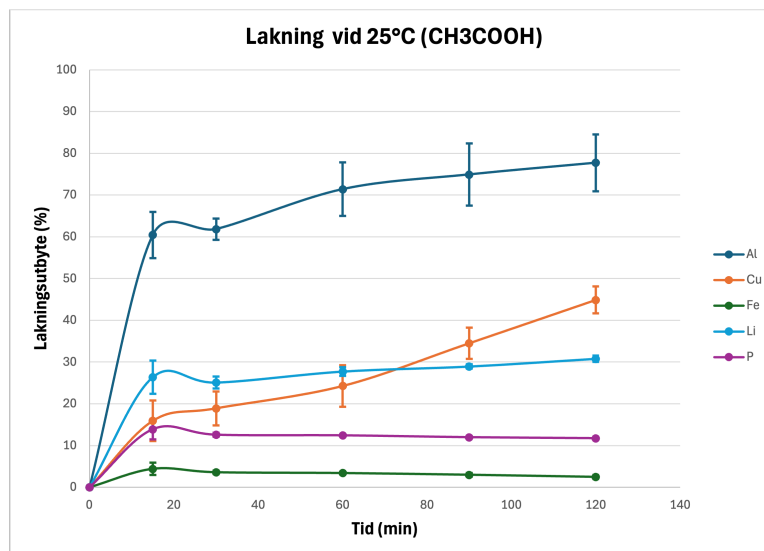
Den kemiska sammansättning användes därefter för att beräkna mängden metaller som har utlakats med organisk respektive oorganisk syra (se appendix A1).

4.2 Resultat från lakningsexperiment

Följande resultat illustrerar lakning vid de tre undersökta temperaturerna (25, 40 och 60°C) med ättiksyra respektive salpetersyra som lakningsmedel. Detta redovisas med lakningsutbyte som funktion av tid för elementen litium, järn, fosfor, aluminium samt koppar. Samtliga värden återfinns i bilagor (se appendix B).

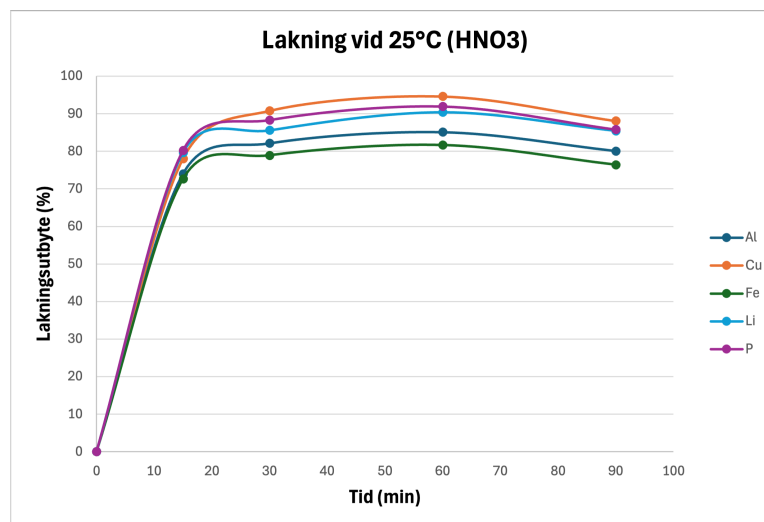
4.2.1 Lakning vid 25°C

Figur 4.1 illustrerar lakningsutbytet vid 25°C för de fem studerade elementen som funktion av tid, vid användning av ättiksyra som lakningsmedel. Efter 15 minuter hade litiumutbytet nått cirka 26%, det vill säga 26% av det totala litiuminnehållet hade lakats ut. Med tiden stabiliserades litiumutbytet och nådde efter 120 minuter cirka 31%. Fosfor- och järnutbytet hölls relativt låga och stabila på cirka 12% respektive 3% efter 120 minuter. Däremot observerades en kraftig ökning i aluminiumutbytet som efter 15 minuter hade nått 60% och som därefter fortsatte öka till 78%. Kopparutbytet ökade i princip genom hela experimentet. Det uppgick till cirka 16% efter 15 minuter och fortsatte öka till cirka 45% efter 120 minuter (se appendix B4).



Figur 4.1: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 25°C med ättiksyra som lakningsmedel.

Figur 4.2 illustrerar lakning vid 25°C med salpetersyra som lakningsmedel. Grafen visar en snabb initial upplösning av samtliga element där alla ämnen efter ungefär 60 minuter hade nått maximalt utbyte. Litiumutbytet uppgick till cirka 90% vid 60 minuter och järn- och fosforutbytet uppgick till 81% respektive 91%. Aluminium och koppar följde samma trend med snabb initial upplösning som uppnådde maximalt utbyte efter 60 minuter (se appendix B7). Detta försök utfördes inte i triplikat, till skillnad från övriga experiment, därav saknar resultatet standardavvikelser. Detta behandlas vidare i avsnittet diskussion.

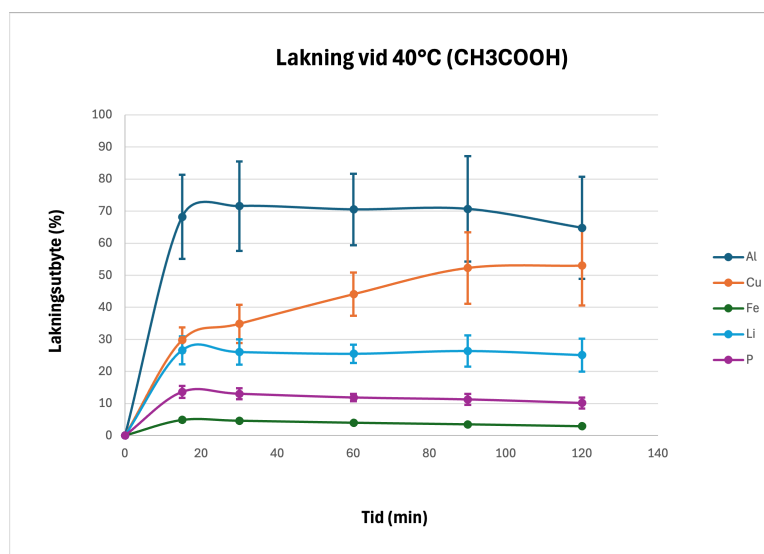


Figur 4.2: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 25°C med salpetersyra som lakningsmedel.

4.2.2 Lakning vid 40°C

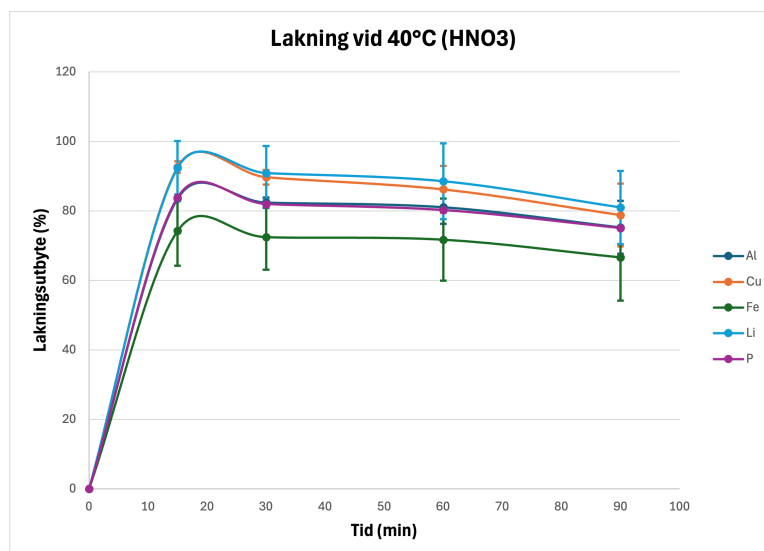
Vid 40°C och ättiksyra som lakningsmedel uppgick litiumutbytet återigen till 26% efter 15 minuter, varefter en marginell minskning till 25% observerades efter 120 minuter. Enligt figur 4.3 hölls fosfor- och järnutbytet relativt låga och stabila, 10 respektive 3%, efter 120 minuter. Aluminiumutbytet uppgick till 68% efter 15 minuter och fortsatte att öka med tiden, men efter cirka 90 minuter noterades en minskning varav aluminiumutbytet minskade till 65%. Kopparutbytet följde ett liknande mönster som vid rumstemperatur och ökade med tiden. Vid

15 minuter var kopparutbytet 30% men efter 90 minuter började det dock stabiliseras och förblev därefter oförändrat omkring 53% (se appendix B5).



Figur 4.3: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 40°C med ättiksyra som lakningsmedel.

Figur 4.4 visar lakning med salpetersyra vid 40°C. På samma sätt som vid 25°C har samtliga komponenter en initial snabb upplösning. Figuren visar att det lokala maximala litiumutbytet uppnåddes efter 15 minuter (92%), varefter utbytet stabiliserades och variationen började minska över tid. Fosfor- och järnutbytet följde ett liknande mönster med höga initiala värden följt av en minskning. Kopparutbytet uppvisade sitt högsta utbyte efter 15 minuter och varierade därefter under experimentets gång. Aluminiumutbytet uppnådde också sitt högsta värde efter 15 minuter, varefter det minskade över tid.

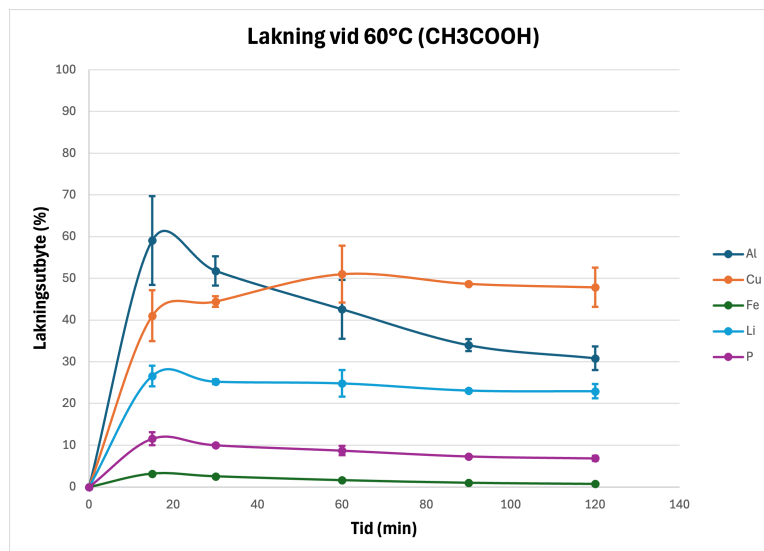


Figur 4.4: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 40°C med salpetersyra som lakningsmedel.

4.2.3 Lakning vid 60°C

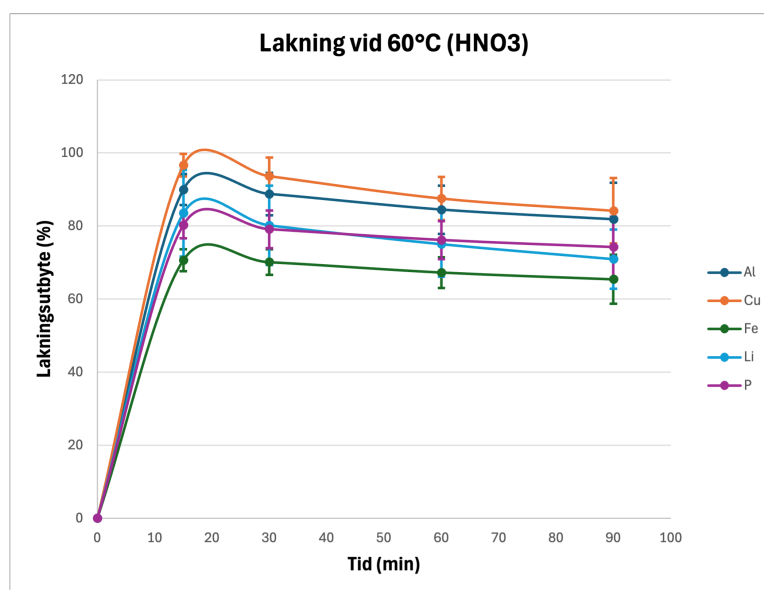
Med ättiksyra som lakningsmedel samt en temperatur på 60°C uppgick litiumutbytet återigen till 26% efter 15 minuter, varefter det minskade till cirka 23% efter 120 minuter. Fosfor- och

järnutbytet hölls låga och stabila, vid cirka 7 respektive 0.75% efter 120 minuter. Aluminiumutbytet uppgick till cirka 60% efter 15 minuter, men en marginell minskning noterades vid 30 minuter. Utbytet minskade och nådde slutligen, efter 120 minuter, cirka 31%. Kopparutbytet var efter 15 minuter cirka 41% varav det redan efter 60 minuter började minska och vid 90 minuter började det stabiliseras. Efter 120 minuter var kopparutbytet 48% (se appendix B6).



Figur 4.5: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 60°C med ättiksyra som lakningsmedel.

För salpetersyra vid 60°C uppnådde litium sitt maximala lakningsutbyte efter 15 minuter med ett utbyte på 83%. Därefter avtog dess lakningsutbyte med tiden och nådde cirka 70% efter 90 minuter. Koppar nådde ett lokalt maximum efter 15 minuter med ett utbyte på cirka 96% varav det därefter avtar till ca 84%. Aluminium följde en liknande trend som koppar där den uppnådde cirka 90% utbyte efter 15 minuter för att sedan avta till 81% efter 90 minuter. Även järn- och fosforutbytet följde denna trend med utbyten på cirka 71% respektive 80% efter 15 minuter, vilka därefter avtog.



Figur 4.6: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 60°C med salpetersyra som lakningsmedel.

4.3 Sammanställning av litiumutbytet i lösning vid olika temperaturer

Tabell 4.2 visar litiumutbytet i lösningen vid de tre undersökta temperaturerna efter 15 respektive 90 minuter, vid användning av ättiksyra som lakningsmedel. Vid rumstemperatur ökade litiumutbytet markant med tiden, medan litiumutbytet vid 40 och 60°C förblev relativt oförändrat.

Tabell 4.2: Sammanställning av litiumutbytet vid olika temperaturer med ättiksyra som lakningsmedel

Litiumutbyte (%)	25 °C	40 °C	60 °C
15 min	26	27	27
90 min	29	26	23

Tabell 4.3 illustrerar upplösningen av litium som vid rumstemperatur ökade med tiden, medan litiumutbytet vid 40 respektive 60°C uppvisade en svag minskning över tid.

Tabell 4.3: Sammanställning av litiumutbytet vid olika temperaturer med salpetersyra som lakningsmedel

Litiumutbyte (%)	25 °C	40 °C	60 °C
15 min	80	92	77
90 min	85	81	63

4.4 Resultat av kvarvarande fast material

Vid lakning med ättiksyra, vid rumstemperatur, observerades en utfällning cirka 24 timmar efter avslutad lakning. För att undersöka dess sammansättning analyserades filtratet vid två tidpunkter, direkt efter avslutad lakning samt efter 72 timmar efter, vilket illustreras tabell 4.4. Resultatet visar att fosforhalten efter 72 timmar hade minskat från cirka 7.32 till 6.87 mg/g, medan järnhalten minskade markant från 2.34 till 0.73 mg/g. Samtidigt ökade kopparhalten från cirka 4.40 till 7.91 mg/g. Ingen signifikant förändring observerades i litium- och aluminiumhalten.

Tabell 4.4: Kemisk sammansättning i filtratet vid avslutad lakning (2h) och 72h efter avslutad lakning vid 25 °C

Element	2h (mg/g)	72h (mg/g)
Li	8.06	8.12
P	7.32	6.87
Al	6.30	6.75
Cu	4.40	7.91
Fe	2.34	0.73

Tabell 4.5 sammanställer den kemiska sammansättningen i filterkakan efter lakning vid 25°C samt i utfällningen som bildades i filtratet. Filterkakan innehöll en stor mängd järn och fosfor. Mindre mängder av dessa återfanns även i utfällningen. Den återstående mängden litium, aluminium och koppar, som inte återfanns i filtratet, var istället i filterkakan med försumbara mängder i utfällningen.

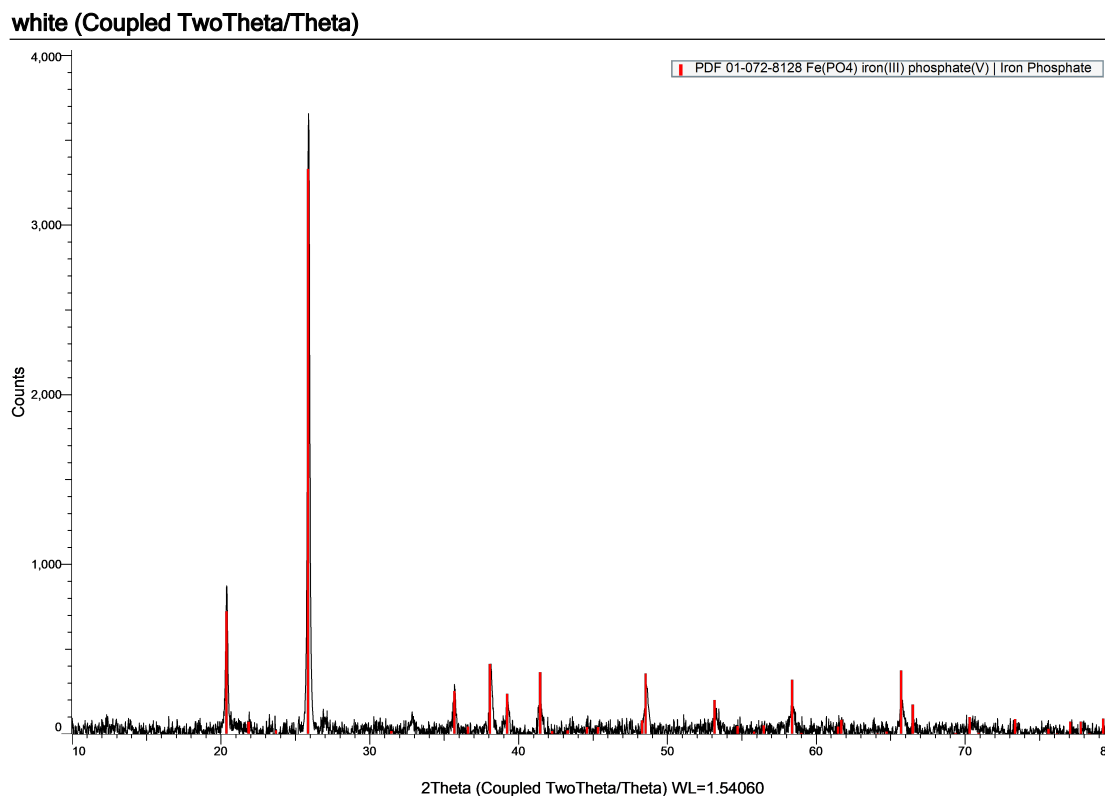
Tabell 4.5: Kemisk sammansättning i filterkaka samt i utfällning efter lakning vid 25 °C

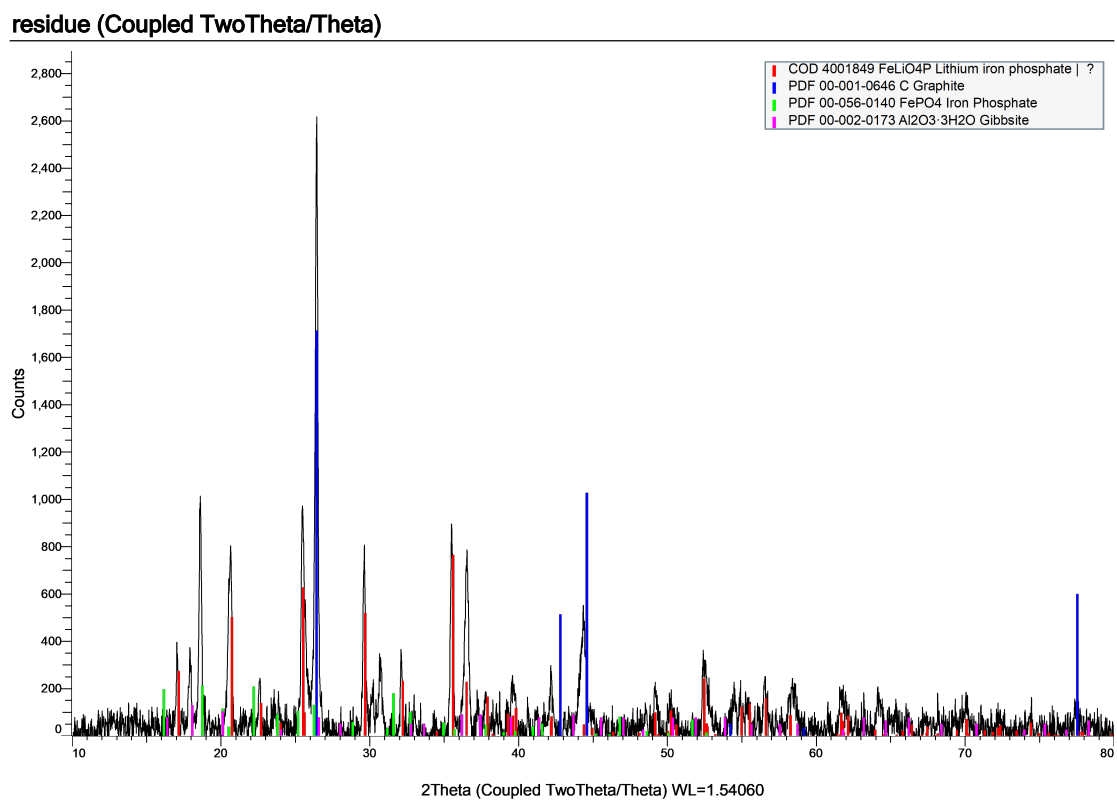
Element	Filterkaka (mg/g)	Utfällning (mg/g)
Li	12.56	< 0.1
P	47.89	0.76
Al	1.79	< 0.1
Cu	5.71	< 0.1
Fe	80.31	1.32

Resultatet från XRD-analysen av den vita fällningen överensstämmer väl med data för järn-fosfat ($FePO_4$). I figur 4.7 kan det resulterande diffraktionsmönstret samt en jämförelse med referensmönstret för $FePO_4$ illustreras. Endast ett fåtal övriga faser identifierades under analysen och därmed kan provet bedömas vara förhållandevis rent.

Observationen stöds dessutom av data från ICP-OES analysen. Resultatet från XRD-analysen, i kombination med att järn- och fosforhalten minskade avsevärt under 72 timmar, visar att den vita fällningen sannolikt består av hög andel $FePO_4$.

Figur 4.8 visar resultatet från analysen av filterkakan. Förekomst av $FePO_4$ kunde observeras även här, men främst identifierades grafit och litiumjärnfosfat ($LiFePO_4$), samt små mängder aluminiumoxid (Gibbsit, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). Detta är en följd av att 100% lakningseffektivitet inte uppnåddes i samtliga experiment med ättiksyra, vilket indikerar att föreningen inte fullständigt bröts ned under lakningsprocessen.

**Figur 4.7:** XRD-diffraktogram för utfällningen mot JCPDS.



Figur 4.8: XRD-diffraktogram för filterkakan mot JCPDS.

5

Diskussion

5.1 Övergripande jämförelse mellan lakningsmedel

Resultaten från avsnitt 4.2 visar tydliga skillnader mellan de undersökta lakningsmedlen. Salpetersyrans oxidativa egenskaper, som ensamt kan oxidera Fe^{2+} till Fe^{3+} , möjliggjorde högre lakningsutbyten av samtliga metaller. Ättiksyra är en svagare syra med begränsad förmåga att bryta ned $LiFePO_4$ strukturen, vilket därav kan begränsa lakningseffektiviteten.

Tabell 4.2 visar att en ökad temperatur endast gav små skillnader i litiumutbytet, vilka därav bedöms vara försumbara. Inga större skillnader i utbytet för litium, järn eller fosfor observerades mellan försöken. Däremot observerades förändrat beteende hos aluminium och koppar. För systemet med salpetersyra följdes däremot trenden att högre temperaturer gav en snabbare initial upplösning och därmed högre utbyten redan efter 15 minuter. En ökad temperatur observerades även vara gynnsam för systemen, då högre lakningsutbyten uppnåddes vid högre temperaturer.

Ättiksyra gav däremot upphov till bättre selektivitet för bland annat litium. En jämförelse mellan exempelvis figur 4.1 och 4.2 visar att systemet med ättiksyra ger lägre lakningsutbyten för bland annat järn och fosfor än systemet med salpetersyra. Detta kan förklaras av skillnaden i syrastyrka. Nitratjonen i salpetersyran är stabil vilket därför medför att salpetersyra i princip dissocierar fullständigt i vatten. Figur 4.2, 4.4 och 4.6 visar att lakning med salpetersyra initialt nådde ett högt lakningsutbyte, sannolikt till följd av den höga protonkoncentrationen, varpå utbytet avtog. Detta kan förklaras av att protoner förbrukas under lakningsprocessen samtidigt som koncentrationen av lösta metalljoner ökar, vilket minskar lakningens drivkraft och systemet närmar sig jämvikt.

Den högre protonkoncentrationen i systemet med salpetersyra bidrar till att hålla jonerna i lösning, vilket kan förklara varför utfällning enbart bildades i systemet med ättiksyra. En lägre protonkoncentrationen kan istället möjliggöra att upplösta joner reagerar med varandra och därmed bildar utfällningar. Däremot kan systemet med ättiksyra bilda komplexbildningar som också kan påverka jämvikten och eventuellt hålla kvar jonerna i lösning. Däremot är inte alla acetatkomplex lika starka och därmed i vissa fall inte tillräckliga för att hålla kvar jonerna i lösning. Detta innebär att vissa joner gynnas av att fällas ut och vara i fast fas. I sådana fall dominerar utfällningsreaktioner över komplexbildning och utfällning främjas.

5.2 Temperaturens inverkan på lakning

5.2.1 Ättiksyra vid 25°C

Figur 4.1 illustrerar en ökning av litiumutbytet samtidigt som järn- och fosforutbytet minskade. I tabell 4.4 framgår en tydlig minskning av järn- och fosforhalten i filtratet mellan avslutad

lakning samt 72 timmar efter lakningen. Detta kan jämföras med tabell 4.5 som visar att järn och fosfor istället återfanns i filterkakan, varav en mindre andel bildade utfällning av $FePO_4$.

] Utfällningen kan delvis förklaras av den låga protonkoncentrationen i lösningen vilket kan leda till minskad stabilisering av joner. Detta möjliggör att järn- och fosfatjoner kan reagera och bilda föreningar, exempelvis $FePO_4$. För att en utfällning av $FePO_4$ ska kunna bildas krävs att järn befinner sig i form av Fe^{3+} . Att det bildades en utfällning i systemet med ättiksyra, trots att ättiksyra saknar oxidativa egenskaper samt avsaknad av oxidationsmedel, kan bero på att en liten del järn redan från början befann sig i form av Fe^{3+} . Detta kan möjligtvis förklaras av att syret i luften fick järnet att oxidera. Genom att tillsätta ett oxidationsmedel hade det varit möjligt att främja utfällningsreaktionen och på så sätt ökat litiumutbytet. Detta kan jämföras med resultaten från Zadeh, Ye och Azimis studie som observerade en tydlig ökning av litiumutbytet vid ökad väteperoxidkoncentration från 4 till 6 vol%.

Att järn- och fosforutbytet minskade med tiden innebär därmed att de inte förblir i lösningen, utan antingen fälls ut eller återfinns i filterkakan. Samtidigt ökade aluminium-, koppar- och litiumutbytet vilket istället tyder på att dessa successivt löstes upp och lakades ut från den svarta massan till lösningen. Däremot uppnåddes inte fullständig upplösning av samtliga metaller vilket även framgår av tabell 4.5 där filterkakan innehöll rester av litium, koppar och aluminium. En jämförelse mellan laklösningen direkt vid avslutad lakning samt 72 timmar efter visas i figur 5.1.



(a) Laklösning direkt efter lakning



(b) Laklösning med sedimenterad utfällning efter 72 h

Figur 5.1: Vit utfällning observerad efter lakning med ättiksyra vid rumstemperatur.

Aluminiumhalten i filterkakan var däremot relativt låg, vilket sannolikt kan förklaras av de höga aluminiumutbytena i laklösningarna. Som tidigare nämnts förekommer aluminium huvudsakligen inte i metallisk form utan i form av aluminiumoxider. Detta illustreras i figur 4.8 där små mängder gibbsit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) observerades i filterkakan. Eftersom aluminium redan befinner sig i oxiderad form kan detta underlätta dess upplösning i lakningsmediet jämfört med metalliskt aluminium. Den snabba initiala upplösningen av aluminium illustreras i figurerna 4.1, 4.3 och 4.5. En annan möjlig förklaring till den snabba upplösningen av aluminium kan vara att aluminium endast utgör en liten andel av den svarta massans initiala sammansättning (se tabell 4.1) och därav är lättåtkomligt.

5.2.2 Ättiksyra vid 40°C och 60°C

Även vid högre temperaturer följde järn- och fosforutbytet liknande mönster som vid rumstemperatur och minskade med tiden. Litiumutbytet efter 15 minuter uppgick till cirka 26% för samtliga experiment, vilket motsvarar samma nivå som vid 25°C. Efter 120 minuter observerades endast små skillnader i utbyte mellan försöken vilka bedöms vara försumbara. Detta beror återigen på avsaknad av oxidationsmedel.

Vid 40°C fortsatte aluminium- och kopparutbytet att öka med tiden men vid 60°C observerades däremot minskning i aluminiumutbytet. Detta kan förklaras av att koppar kan bilda starkare komplex tillsammans med acetatjonen, vilket medför långsammare upplösning än aluminium. Därmed gynnades kopparutbytet av högre temperaturer. I figur 4.5 illustreras hur aluminiumutbytet började minska samtidigt som kopparutbytet ökade, vilket indikerar att systemets selektivitet förändras när reaktionshastigheten för andra komponenter ökar.

Vid högre temperaturer observerades ingen utfällning i filtratet. Figur 4.3 och 4.5 visar att litiumutbytet redan efter 30 minuter började stabiliseras och att ingen tydlig skillnad mellan litiumutbyte vid de högre temperaturerna kunde observeras. Detta skiljer sig från systemet vid rumstemperatur där en fortsatt ökning av litiumutbytet observerades, till följd av utfällningen. Avsaknaden av utfällning vid högre temperaturer kan delvis förklaras av den ökade reaktionskinetiken enligt Arrhenius sambandet. Vid snabb kinetik kan reaktionsförloppet påverkas då jonerna delvis kan omvandlas eller bindas i andra reaktioner. Detta kan därmed hämma bildningen av $FePO_4$.

5.2.3 Salpetersyra vid 25°C

Figur 4.2 visar att samtliga analyserade element vid 25°C uppvisade maximalt utbyte redan efter 30 minuter. Koppar hade det högsta utbytet på cirka 76%, vilket tyder på en snabb initial upplösning. Den initialt snabba upplösningen beror sannolikt på att salpetersyran är en stark syra med hög koncentration av vätejoner som kan angripa kristallstrukturen $LiFePO_4$ effektivt och bryta ner den. I jämförelse med lakningen vid 25°C där ättiksyra användes som lakningsmedel, uppvisar lakning med salpetersyra höga lakningsutbyten för samtliga metaller. Ättiksyra gav exempelvis ett aluminiumutbyte på cirka 60%, medan utbytet för järn och fosfor låg under 14%. Vid användning av salpetersyra var aluminiumutbytet i samma storleksordning, medan fosforutbytet enbart var marginellt lägre. Detta medför att salpetersyra inte uppvisar selektivitet för någon av de ingående metallerna.

Inga element nådde fullständig upplösning, det vill säga 100%, i lakningen vid 25°C. En möjlig förklaring till detta kan vara att lakningarna utfördes utan tillsatts av oxidationsmedel. Även om salpetersyra har oxidativa egenskaper är det inte alltid tillräckligt för att uppnå högsta möjliga utbyte. Detta kan jämföras med Zadeh, Ye och Azimis studie där utbytena av samtliga element förbättrades vid tillsats av oxidationsmedel.

5.2.4 Salpetersyra vid 40°C och 60°C

I tabell 4.3 framgår att en snabbare initial upplösning delvis gynnas av högre temperatur då samtliga utbyten uppnår höga värden redan efter 15 minuter. Varje enskild metall följer samma trend, vilket kan tolkas som att salpetersyran är en stark syra som löser alla ämnen väl, vilket leder till en låg selektivitet. Vid jämförelse mellan rumstemperatur och 40°C framträder en tydlig ökning i utbytet under perioden mellan 15 och 90 minuter.

En annan observation är att aluminium-och kopparutbytet ökade i samband med ökad temperatur, vilket tyder på att dessa element gynnas av en temperaturökning. Däremot uppvisar inte litium, järn och fosfor samma temperaturberoende beteende. Vid 60°C är den initiala upplösningen lägre än vid 40°C. Enligt 4.3 nådde litiumutbytet efter 15 minuter vid 40°C cirka 92% (se appendix B8) medan det vid 60°C uppnådde 84% (se appendix B9). Tidigare studier, såsom Zadeh, Ye och Azimis studie, har visat att högre temperaturer generellt sätt främjar lakning med oorganiska syror som lagningsmedel och till följd av det ger högre lagningsutbyten. Även med hänsyn tagen till Arrhenius ekvation och reaktionskinetik bör snabbare kinetik gynna lakningseffektiviteten. Enbart baserat på trender i graferna och inte på en utförd kinetisk analys, avviker resultatet från detta. Detta illustreras i figur 4.2, 4.4 och 4.6.

Detta kan bero på att det uppstått systematiska fel under lagningsförsöket vid 60°C eller i samband med efterföljande analys av prover. Detta resonemang är dock för svagt i detta sammanhang, då eventuella skillnader mellan 40 och 60°C inte har kunnat undersökas närmare på grund av tidsbegränsningar. De observerade förändringarna mellan temperaturerna är dessutom relativt små, vilket är varför systemen vid 40 och 60 °C bedöms följa samma övergripande trend. Däremot uppvisar systemen vid 40 °C och 60 °C fortfarande en snabb initial upplösning, men till skillnad från systemet vid rumstemperatur avtar utbytet med tiden. Detta kan förklaras av den höga protonkoncentrationen i början av processen som sedan avtar med tiden och systemet går mot jämvikt. Detta då strukturen inte längre attackerar av protonerna i samma utsträckning.

Ytterligare en observation är att det efter 90 minuter i lakning med salpetersyra vid rumstemperatur (se appendix B7) påvisade högre lagningsutbyten än motsvarande vid 40°C (se appendix B8). I tidigt skede tolkades detta vara beroende av reaktorstorleken. Vid experimenten för 40°C och 60°C användes en smalare reaktor än vid 25°C. För att säkerställa detta genomfördes ett kompletterande lagningsförsök med motsvarande uppställning som för 40°C och 60°C.

5.2.4.1 Effekt av reaktor för salpetersyra

För lakning vid rumstemperatur användes en bägare (50ml) som reaktor till skillnad från lakningen vid 40 och 60°C där ett glasprovrör användes. Baserat på enbart trender i graferna och inte på en utförd kinetisk analys, För att undersöka reaktorns påverkan gjordes ett kontrollförsök vid 25°C men denna gången med samma reaktor som för lakningen vid 40°C och 60°C. Resultatet från experimentet presenteras i figur 7.2. I jämförelse med resultatet i figur 4.2 så uppnås lägre lagningsutbyten efter 15 minuter som därefter stabiliseras. En möjlig orsak till de lägre lagningsutbytena kan därför vara försämrad omrörning i glasprovröret jämfört med den bredare bägaren, där en mer effektiv omrörning observerades.

Till skillnad från systemet med ättiksyra bildades en hinna av svartmassa ovanpå salpetersyran. En möjlig tolkning av detta är att ättiksyra kan bilda komplex med metalljoner, vilket potentiellt påverkar partiklarnas dispersion i lösningen och därmed systemets beteende. Det bör dock betonas att detta är en egen tolkning och inte direkt kemiskt bekräftat. En annan orsak skulle kunna vara de olika lösningarnas ytegenskaper vilket eventuellt kan ge olika ytspänning. I ett sådant fall skulle en reaktor med större diameter ge en svagare ytspänning.

De sämre omrörningsegenskaperna medförde att omrörning utfördes manuellt med plastpipett istället vilket medförde att en del av den svarta massan fastnade på pipetten som därefter slängdes. På motsvarande sätt skulle försöken vid 40°C och 60°C potentiellt kunna ge högre utbyten om de också genomfördes i en större reaktor. Detta är däremot endast en observation och inte baserat på tidigare vetenskaplig litteratur. Observationen tyder på att reaktorstorle-

ken kan påverka lakningsutbytet, även om denna parameter inte ingick som ett centralt syfte i studien.



Figur 5.2: Svart massa som ansamlas vid ytan under experiment med salpetersyra.

5.3 Felkällor

De mest sannolika felkällorna i detta arbete bedöms vara kopplade till laboratorieteknik och experimentell hantering av prov. Detta innefattar osäkerheter vid bland annat pipettering av syralösningar där små volymavvikelser kan påverka den effektiva syrakoncentrationen och därmed effektiviteten på lakningen.

Felhantering vid pipettering bedömdes vara orsaken till att experimentet vid 25°C behövde upprepas. Anledningen till det upprepade försöket var att lakningsutbytena med salpetersyra översteg 100% för samtliga analyserade element, vilket inte är kemiskt möjligt (se appendix D11). De kraftigt avvikande resultaten indikerar sannolikt felhantering vid pipettering och utspädningsfaktor. Ett nytt experiment vid 25°C genomfördes därför, vilket resulterade i mer rimliga och tillförlitliga värden (se appendix D12). På grund av tidsbegränsningar utfördes det upprepade experimentet endast en gång och inte i triplikat, därav saknar figur 4.2 standardavvikelser.

Efter analys av experiment vid 40 och 60°C observerades liknande beteende enbart för den sista provtagningen efter 90 minuter. Det är möjligt att detta var kopplat till spädningsfel av provet. Däremot observerades det vid samtliga experiment med salpetersyra, vilket snarare tyder på att det rör sig om systematiska fel. Eftersom vätejoner förbrukas över tid minskar den drivande kraften för lakningen, vilket normalt skulle ge en avtagande trend. En möjlig förklaring till de avvikande resultaten kan vara avdunstning av vatten, vilket leder till högre protonkoncentration som destabiliserar kristallstrukturen. Detta indikeras av att lösningsvolymerna vid de högre temperaturerna minskade från 30 ml till cirka 20 ml.

Vid samtliga experiment med salpetersyra fastnade den svarta massan på ytan istället för att direkt lösas upp vid kontakt med lakningsmediet. Detta representerar en annan potentiell felkälla då det delvis medförde att den svarta massan inte direkt började reagera med salpetersyran och delvis att potentiellt avgörande mängder avlägsnades från reaktorn vid provtagning.

Analytiska osäkerheter kopplade till ICP-OES kan också ha påverkat resultaten. Komplexa lösningar kan eventuellt bidra till interferenser i matrisen och de uppmätta koncentrationernas precision. Under experimenten genomfördes många moment där väldigt små volymer hanterades upprepade gånger. Små avvikelser vid pipettering, såsom att pipetten användes med vinkel, kan ha gett upphov till volymfel och därmed lett till fel spädningsfaktor.

Ytterligare en möjlig felkälla kan förklaras av att den svarta massan utgör ett heterogent material bestående av flera olika komponenter av olika partikelstorlek. Om proverna inte homogeniserades väl kan delproverna ha innehållit varierande andelar grafit, kritiska metaller och andra beståndsdelar. Exempelvis kan små partiklar lösas upp snabbare än stora. Detta kan vara en anledning till att experimenten med salpetersyra vid rumstemperatur gav lakningsutbytena högre än vid 40°C. Det kan också vara en anledning till att experimenten vid 40 och 60 grader liknade varandra.

5.4 Förbättringar

Potentiella förbättringar för framtida experiment hade kunnat vara mer konsekvent användning av storlek samt förslutning av reaktor. En bättre förslutning av reaktorerna hade kunnat minska avdunstning och därmed reducera förändringar i lösningens koncentration. En större reaktor gav upphov till bättre omblandning vilket därmed hade kunnat leda till större lakningsutbyten vid 40 och 60°C.

Ytterligare en förbättring hade kunnat vara att begränsa antalet provtagningstillfällen, exempelvis genom provtagning efter endast 15 respektive 120 minuter. Ett stort antal provtagningar kan medföra förluster av svart massa i samband med omblandning och provhantering.

Det hade även varit av intresse att göra lakningsförsöken över en längre tid för att undersöka händelseförloppet samt att göra fler än tre replikat med syfte att få mer tillförlitliga resultat.

I mån av tid hade det varit intressant att vidare undersöka effekten av olika processparametrar, exempelvis effekten av pH och tillsatts av oxidationsmedel, och hur det kan påverka lakningsutbytet och selektiviteten. Ytterligare en aspekt som hade varit intressant att undersöka vidare är trenden för salpetersyra. Mer specifikt mellan 90 och 120 minuter, där en spontan ökning av lakningsgraden observerades efter att den gradvis avtagit under processen. Utöver detta hade projektet gynnats av att mer noggrant undersöka vilka våglängder som valdes vid ICP-OES analys.

6

Slutsats

I detta arbete undersöktes lakning av svart massa från uttjänta litiumjonbatterier av typen LFP. Huvudsakligen jämfördes två olika lakningsmedel, ättiksyra och salpetersyra, och temperaturens inverkan på lakningsgraden. Båda syrorna undersöktes under samma betingelser på triplikat (120 min, 25°C, 40°C och 60°C, 100 g/L, 2M acid)

Sammantaget indikerar resultaten att hypotesen delvis stämmer. Resultatet visade att ättiksyra gav en högre selektivitet för litium jämfört med salpetersyra, samtidigt som lakningsgraden för järn och fosfor förblev relativt låg. Salpetersyra gav istället en högre lakningsgrad för samtliga metaller, vilket var förväntat. Resultaten indikerar också att lakningen är kinetiskt begränsad av temperatur. Vid experiment med ättiksyra ökade lakningsgraden för de flesta metallerna med temperaturen, bortsett från lakningsgraden för aluminium som istället minskade. Med salpetersyra som lakningsmedel ökade lakningsgraden för koppar och aluminium mellan 40 och 60°C, men minskade för övriga metaller. Utöver detta stämde resultaten med vad som förväntades.

Vid experiment med ättiksyra under lakningsbetingelser vid rumstemperatur observerades en utfällning. Efter XRD-analys kunde det fastställas att utfällningen bestod av järn(III)fosfat ($FePO_4$), vilket indikerar att utfällningsreaktioner i viss mån påverkade lakningsgraden för dessa komponenter.

Sammanfattningsvis visar resultaten att valet av lakningsmedel har stor påverkan på lakningsprocessen. Den största skillnaden var salpetersyrans tendens att lösa upp samtliga metaller, medan ättiksyran gav en högre selektivitet för litium och låg upplösning av järn och fosfor.

Litteraturförteckning

- [1] European Environment Agency. Greenhouse gas emissions from transport in europe, 2023. Figure used in this report.
- [2] European Commission. Cars and vans - climate action - european commission.
- [3] Rajasekar Krishnan, Vinitha Packirisamy, Deva Palani, and Rajabhuvaneswari Ariyamuthu. Historical perspective in technological advances in lithium-ion battery development, 4 2026.
- [4] Kitalu Ricin Ngoy, Valantine Takwa Lukong, Kelvin O. Yoro, John Beya Makambo, Nonso Christopher Chukwuati, Chinedu Ibegbulam, Orevaoghene Eterigho-Ikelegbe, Kingsley Ukoba, and Tien Chien Jen. Lithium-ion batteries and the future of sustainable energy: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 223:115971, 11 2025.
- [5] Teo Lombardo, Leonardo Paoli, Araceli Fernandez Pales, and Timur Gül. Global battery markets are growing strongly – and so are the supply risks – analysis - iea, 2 2026.
- [6] International Energy Agency. Global critical minerals outlook 2024 – analysis - iea, 2024.
- [7] Connor W. Brown, Charlotte E. Goldfine, Lao Tzu Allan-Blitz, and Timothy B. Erickson. Occupational, environmental, and toxicological health risks of mining metals for lithium-ion batteries: a narrative review of the pubmed database. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology (London, England)*, 19:35, 12 2024.
- [8] Maryam Ali, Naseem Iqbal, Tayyaba Noor, and Neelam Zaman. Selective lithium recovery from spent lfp li-ion batteries using organic acids. *Ionics*, 31:273–286, 1 2025.
- [9] Amir Hossein Mohammad Zadeh, Angela Ye, and Gisele Azimi. Selective lithium recovery from lfp-type black mass: Comparative evaluation of inorganic and organic acid systems under constant-ph leaching conditions. *Waste Management*, 217:115517, 5 2026.
- [10] J D S ; A S ; Tenório, Junior Botelho, Jean François Blais, David Da, Silva Vasconcelos, Jorge Alberto, Soares Tenório, Amilton Barbosa, Botelho Junior, Denise Croce, and Romano Espinosa. Circular recycling strategies for lfp batteries: A review focusing on hydrometallurgy sustainable processing. *Metals 2023, Vol. 13, Page 543*, 13:543, 3 2023.
- [11] D. Bresser, E. Paillard, and S. Passerini. Lithium-ion batteries (libs) for medium- and large-scale energy storage:: current cell materials and components. *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*, pages 125–211, 1 2015.
- [12] A. M. Salomatin, I. V. Zinov’eva, Yu A. Zakhodyaeva, and A. A. Voshkin. Co-leaching of li, fe, al, and cu from active materials of lfp batteries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry 2024 69:7*, 69:1084–1091, 8 2024.
- [13] Dan Feng Wang, Min Chen, Jing Jing Zhao, Feng Yin Zhou, Hong Ya Wang, Xin Qu, Yu Qi Cai, Zhi Yu Zheng, Di Hua Wang, and Hua Yi Yin. Revealing role of oxidation in recycling spent lithium iron phosphate through acid leaching. *Rare Metals*, 44:2059–2070, 3 2025.
- [14] Deise F. Barbosa de Mattos, Simon Duda, and Martina Petranikova. Recycling of lithium iron phosphate (lifepo4) batteries from the end product quality perspective. *Batteries 2025, Vol. 11, Page 33*, 11:33, 1 2025.

-
- [15] Nathália Vieceli, Raquel Casasola, Gabriele Lombardo, Burçak Ebin, and Martina Petráňková. Hydrometallurgical recycling of ev lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid. *Waste Management*, 125:192–203, 4 2021.
 - [16] Zsolt Dobó, Truong Dinh, and Tibor Kulcsár. A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports*, 9:6362–6395, 12 2023.
 - [17] Mengyu Lin, Jialiang Zhang, Chengjun Xu, Yongqiang Chen, and Chengyan Wang. Two targets, one strike: Efficient recovery of lithium and simultaneous removal of impurities from spent lfp batteries via ferric ions assisted air oxidation method. *Separation and Purification Technology*, 355:129558, 3 2025.
 - [18] Brenda Anahi Segura Bailon. Acetic acid system.pptx, 2026. PowerPoint-presentation, Chalmers tekniska högskola.
 - [19] Deane Nurul Amalia, Asep Supriatna, and Ahmad Mudzakir. Green chemistry on the ores leaching processes using organic acids: A qualitative pedagogical content analysis study. *KnE Social Sciences*, 4 2024.
 - [20] Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren. *Organic Chemistry*. Oxford University Press, 2 edition, 2012.
 - [21] Michael L. Free. *Hydrometallurgy*, pages 95–96. Springer International Publishing, 2nd edition, 2022.
 - [22] Yuanju Li, Shixin Zhou, Jing Li, Yu Ma, Kefei Chen, Yuandong Wu, and Yuhong Zhang. Experimental study of the decomposition of acetic acid under conditions relevant to deep reservoirs. *Applied Geochemistry*, pages 306–313, 2017.
 - [23] Asif Ali, Yi Wai Chiang, and Rafael M. Santos. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12, 2 2022.

7

Appendix

Appendix A

Formler och beräkningar använda i studien

A1 Beräkningar för referensanalys

Efter digestion av svart massa analyserades proverna med ICP-OES för att bestämma de ingående metallernas koncentrationer. De erhållna koncentrationerna avsåg de utspädda proverna och justerades därför med en spädningsfaktor i syfte att få de verkliga koncentrationerna och beräknades enligt:

$$C_{i,\text{verklig}} = C_{i,\text{ICP}} \cdot DF \quad (7.1)$$

Där $C_{i,\text{ICP}}$ är koncentrationen för metall i från analysen i (mg/L) i det utspädda provet, DF är spädningsfaktorn och $C_{i,\text{verklig}}$ är spädningsjusterad koncentration i (mg/L). Mängden av metall i i lösningen beräknades enligt:

$$m_i = C_{i,\text{verklig}} \cdot V \quad (7.2)$$

där m_i är i (mg) och V är den totala volymen av provlösningen i (L). För att avgöra halten av metall i den ursprungliga svarta massan jämfördes den med den invägda mängden svart massa. Metallhalten uttryckt i viktprocent beräknades enligt:

$$w_i(\%) = \frac{m_i}{m_{\text{BM}} \cdot 1000} \cdot 100 \quad (7.3)$$

Där w_i är massandelen av metall i , m_i är metallmängden i lösningen i (mg) och m_{BM} är den invägda mängden svart massa i (g) och omvandlades därför till (mg). Beräkningar genomfördes för tre parallella prover och ett medelvärde samt standardavvikelse beräknades:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (7.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7.5)$$

där $\bar{x}$ är medelvärdet, $n = 3$ står för antalet replikat, x_i är värdet på ett av proven och σ är standardavvikelsen.

A2 Beräkning av lakningsgrad

Analys med ICP-OES genomfördes för samtliga laklösningar och koncentrationer för aluminium, koppar, järn, litium och fosfor erhöles vid varje temperatur och provtagningsstid. Koncentrationer från analysen avsåg de utspädda proverna och korrigeras med spädningsfaktorn för att få den verkliga koncentrationen i laklösningen. Verklig koncentration för metall i i laklösningen beräknades:

$$C_{i,\text{verklig}}(t) = C_{i,\text{ICP}}(t) \cdot DF \quad (7.6)$$

Där $C_{i,\text{ICP}}(t)$ är den erhållna koncentrationen från analysen för metall i vid tidpunkt t i det utspädda provet i (mg/L), $C_{i,\text{verklig}}(t)$ är den verkliga koncentrationen för metall i vid tidpunkt t i (mg/L) och DF är spädningsfaktorn. Prover togs successivt under lakningen, vilket minskade volymen. Provvolymer antogs vara samma vid varje tillfälle och beräknades som skillnaden mellan startvolym och slutvolym dividerad med antalet prover:

$$V_{\text{prov}} = \frac{(V_{\text{start}} - V_{\text{slut}})}{n_{\text{prover}}} \quad (7.7)$$

Där V_{prov} är den volym som togs vid provtagningen i (L), V_{start} är lösningens volym vid lakningens start, V_{slut} är lösningens volym efter avslutad lakning och n_{prover} är antalet prover som togs under lakningen. Volymen som var kvar efter provtagning k beräknades därefter enligt:

$$V_k = (V_{\text{start}} - kV_{\text{prov}}) \quad (7.8)$$

där k är provtagningsnumret. Kvarvarande mängd metall i laklösningen vid tidpunkt för varje provtagning beräknades som:

$$m_{i,\text{lak}}(t) = C_{i,\text{verklig}}(t) \cdot V_k \quad (7.9)$$

där $m_{i,\text{lak}}(t)$ är mängden av metall i i lösningen vid tidpunkt t och V_k är lösningens volym vid tiden t . För metall i beräknades hur mycket av metallen i (mg) som fanns i provet från början innan lakningen startade enligt:

$$m_{i,\text{initial}} = (m_{\text{BM}} \cdot 1000) \cdot \frac{w_i}{100} \quad (7.10)$$

Där m_{BM} är den svarta massa som vägdes inför lakningen i (g), och w_i är metallhalten i svart massa i viktprocent (wt%). Lakningsgraden i procent för metall i vid tiden t beräknades enligt:

$$X_i(t) = \frac{m_{i,\text{lak}}(t)}{m_{i,\text{initial}}} \cdot 100 \quad (7.11)$$

Experimentet genomfördes i triplikat för varje temperatur och provtagningstid. Medelvärde och standardavvikelse beräknades för triplikaten enligt:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (7.12)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7.13)$$

Där $\bar{x}$ är medelvärdet av lakningsgraden, x_i är lakningsgrad för ett specifikt prov, $n = 3$ är antalet replikat, och σ är standardavvikelsen.

A3 Beräkningar för filterkakan och massbalans

Koncentrationerna från analys av kvarvarande fast material i filterkakan korrigerades för spädnings på samma sätt som tidigare:

$$C_{i,\text{verklig}} = C_{i,\text{ICP}} \cdot DF \quad (7.14)$$

För att erhålla massan av metall i som fanns kvar efter lakningen i filterkakan multipliceras den verkliga koncentrationen av metallen med den slutliga volymen enligt:

$$m_{i,\text{filter}} = C_{i,\text{verklig}} \cdot V \quad (7.15)$$

där $C_{i,\text{verklig}}$ är justerad koncentration i (mg/L) och V är slutvolymen för lösningen i (L). Hur stor andel av metallen som finns kvar i filterkakan beräknades enligt följande:

$$X_{i,\text{filter}}(\%) = \frac{m_{i,\text{filter}}}{m_{i,\text{initial}}} \cdot 100 \quad (7.16)$$

Som kontroll adderas beräknad procent utlakad metall med beräknad procent metall som inte hade lakats ut utan var kvar i filterkakan på följande vis:

$$X_{i,\text{lak}} + X_{i,\text{filter}} \approx 100\% \quad (7.17)$$

Om massabalansen stämmer och all metall antingen återfinns i laklösningen eller i filterkakan, borde summan vara nära 100%. För massbalansen användes mängden lakad metall vid sluttiden tillsammans med metallen som fanns kvar i filterkakan och beräknades enligt:

$$\text{Massbalans} = \frac{m_{i,\text{lak}}(t_{\text{slut}}) + m_{i,\text{filter}}}{m_{i,\text{initial}}} \cdot 100 \quad (7.18)$$

Appendix B

Medelvärden för lakningsutbyten av analyserade element

B4 Lakningsutbyten vid 25 °C med ättiksyra (%)

Tid (minuter)	15	30	60	90	120
Litiumutbyte (%)	26.40	25.10	27.74	28.94	30.80
Järnutbyte (%)	4.42	3.60	3.41	3.00	2.49
Fosforutbyte (%)	13.90	12.58	12.43	11.99	11.76
Aluminiumutbyte (%)	60.44	61.84	71.39	74.91	77.71
Kopparutbyte (%)	15.92	18.92	24.27	34.51	44.88

B5 Lakningsutbyten vid 40 °C med ättiksyra (%)

Tid (minuter)	15	30	60	90	120
Litiumutbyte (%)	26.60	26.04	25.05	26.37	25.09
Järnutbyte (%)	4.88	4.64	4.01	3.51	2.91
Fosforutbyte (%)	13.63	13.05	11.88	11.28	10.16
Aluminiumutbyte (%)	68.22	71.56	70.53	70.68	64.79
Kopparutbyte (%)	29.77	34.87	44.10	52.30	53.01

B6 Lakningsutbyten vid 60 °C med ättiksyra (%)

Tid (minuter)	15	30	60	90	120
Litiumutbyte (%)	26.61	25.23	24.82	23.11	22.94
Järnutbyte (%)	3.19	2.55	1.64	1.02	0.75
Fosforutbyte (%)	11.56	10.01	8.72	7.33	6.86
Aluminiumutbyte (%)	59.08	51.79	42.58	33.97	30.84
Kopparutbyte (%)	41.03	44.60	51.03	48.70	47.87

B7 Lakningsutbyten vid 25 °C med salpetersyra (%)

Tid (minuter)	15	30	60	90	120
Litiumutbyte (%)	79.65	85.56	90.39	85.45	135.46
Järnutbyte (%)	72.64	78.91	81.64	76.40	130.43
Fosforutbyte (%)	80.23	88.32	91.93	85.78	161.72
Aluminiumutbyte (%)	74.03	82.11	85.08	80.07	146.46
Kopparutbyte (%)	78.04	90.77	94.59	88.06	171.84

B8 Lakningsutbyten vid 40 °C med salpetersyra (%)

Tid (minuter)	15	30	60	90	120
Litiumutbyte (%)	92.36	90.84	88.49	80.96	102.01
Järnutbyte (%)	74.25	72.44	71.71	66.61	90.44
Fosforutbyte (%)	83.82	81.92	80.19	75.02	104.28
Aluminiumutbyte (%)	83.52	82.38	81.04	75.24	104.48
Kopparutbyte (%)	92.58	89.66	86.16	78.78	108.05

B9 Lakningsutbyten vid 60 °C med salpetersyra (%)

Tid (minuter)	15	30	60	90	120
Litiumutbyte (%)	83.51	80.20	75.04	70.94	75.75
Järnutbyte (%)	70.68	70.10	67.29	65.42	82.99
Fosforutbyte (%)	80.27	79.11	76.16	74.22	96.56
Aluminiumutbyte (%)	90.00	88.76	84.49	81.83	102.83
Kopparutbyte (%)	96.66	93.65	87.54	84.19	106.46

Appendix C

Analysmetod

C10 ICP-OES och XRD

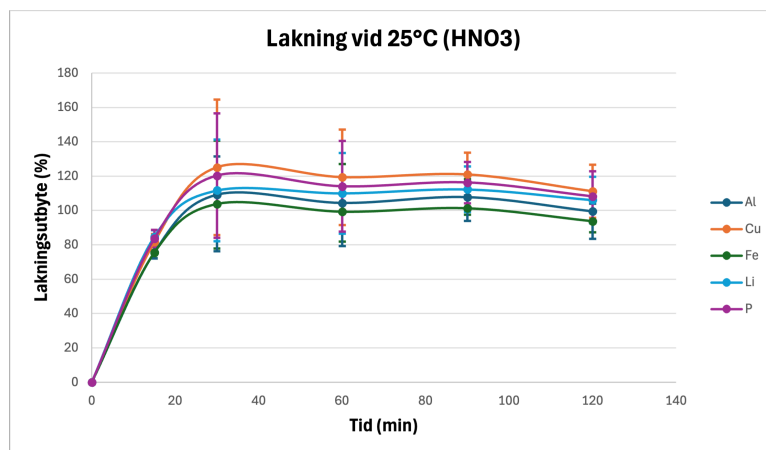
Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) är ett analytiskt verktyg som kan användas för att avgöra kompositionen av diverse prover. Vid analys finfördelas provet till mycket små droppar som därefter introduceras i en argon-plasma vid 8000-10000K. Vid kontakt med plasman exciteras atomerna, varefter de avger ljus när det återgår till en lägre energinivå. Ljuset som emitteras delas sedan upp i en spektrometer, där olika karaktäristiska våglängder kan användas för att identifiera och kvantifiera ämnena.

Röntgendiffraktion (XRD) är en analysmetod där provet varken kommer i fysisk kontakt med instrumentet eller förstörs under analysen. Röntgendiffraktion är avgörande för att förstå materialens strukturella egenskaper och de kristallina faserna. Med hjälp av denna analysmetod är det därför möjligt att analysera och identifiera kristallina faser i fasta prover. Det är därför viktigt att provet är torrt, eftersom röntgendiffraktion främst detekterar kristallina strukturer och inte de amorfa faserna. I en blandning med flera element skapar röntgendiffraktion ett specifikt diffraktionsmönster för varje ämne oberoende av de andra ämnena, vilket medför att de lättare kan skiljas åt. Röntgendiffraktion går till på så sätt att när röntgenstrålarna träffar kristallen sprids dem. Strålarna interfererar och skapar därmed ett mönster [23].

Appendix D

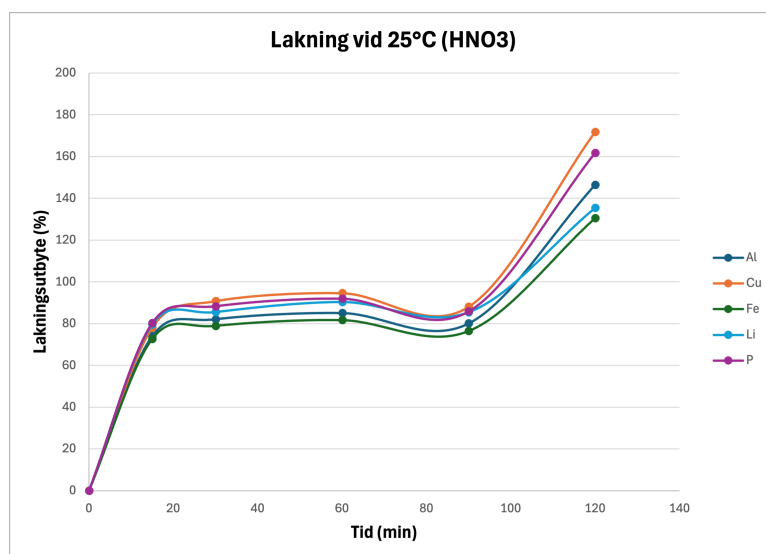
Felkällor

D11 Lakningsutbyten vid 25°C med salpetersyra (försök 1)



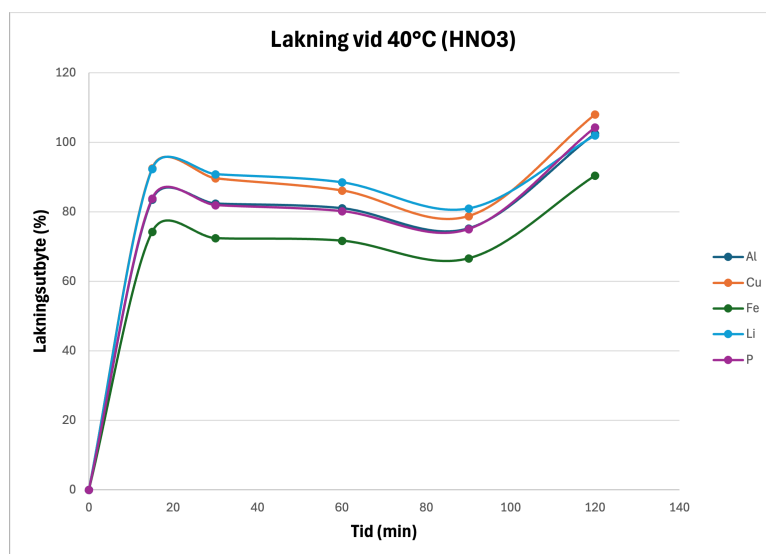
Figur 7.1: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 25°C med salpetersyra som lakningsmedel (i triplikat).

D12 Lakningsutbyten vid 25°C med salpetersyra (försök 2)



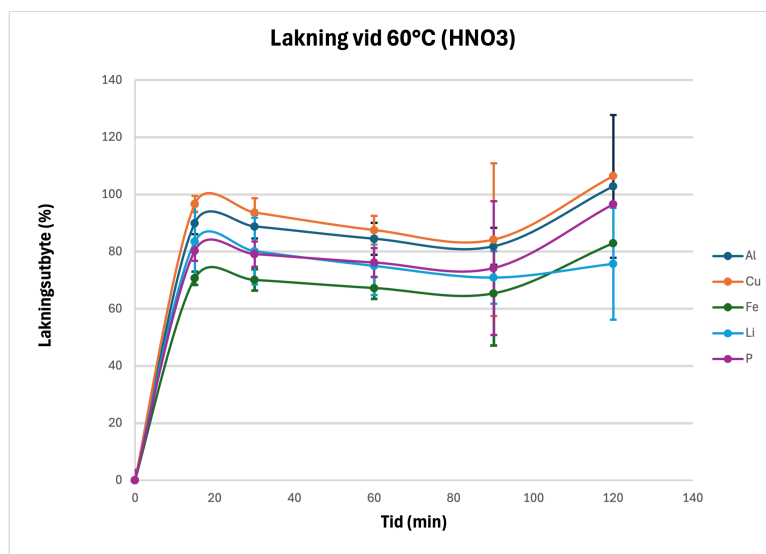
Figur 7.2: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 60°C med salpetersyra som lakningsmedel (ej i triplikat).

D13 Lakningsutbyten vid 40°C med salpetersyra



Figur 7.3: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 40°C med salpetersyra som lakningsmedel.

D14 Lakningsutbyten vid 60°C med salpetersyra



Figur 7.4: Lakningsutbyte för Al, Cu, Fe, Li och P som funktion av tid vid 60°C med salpetersyra som lakningsmedel.



CHALMERS