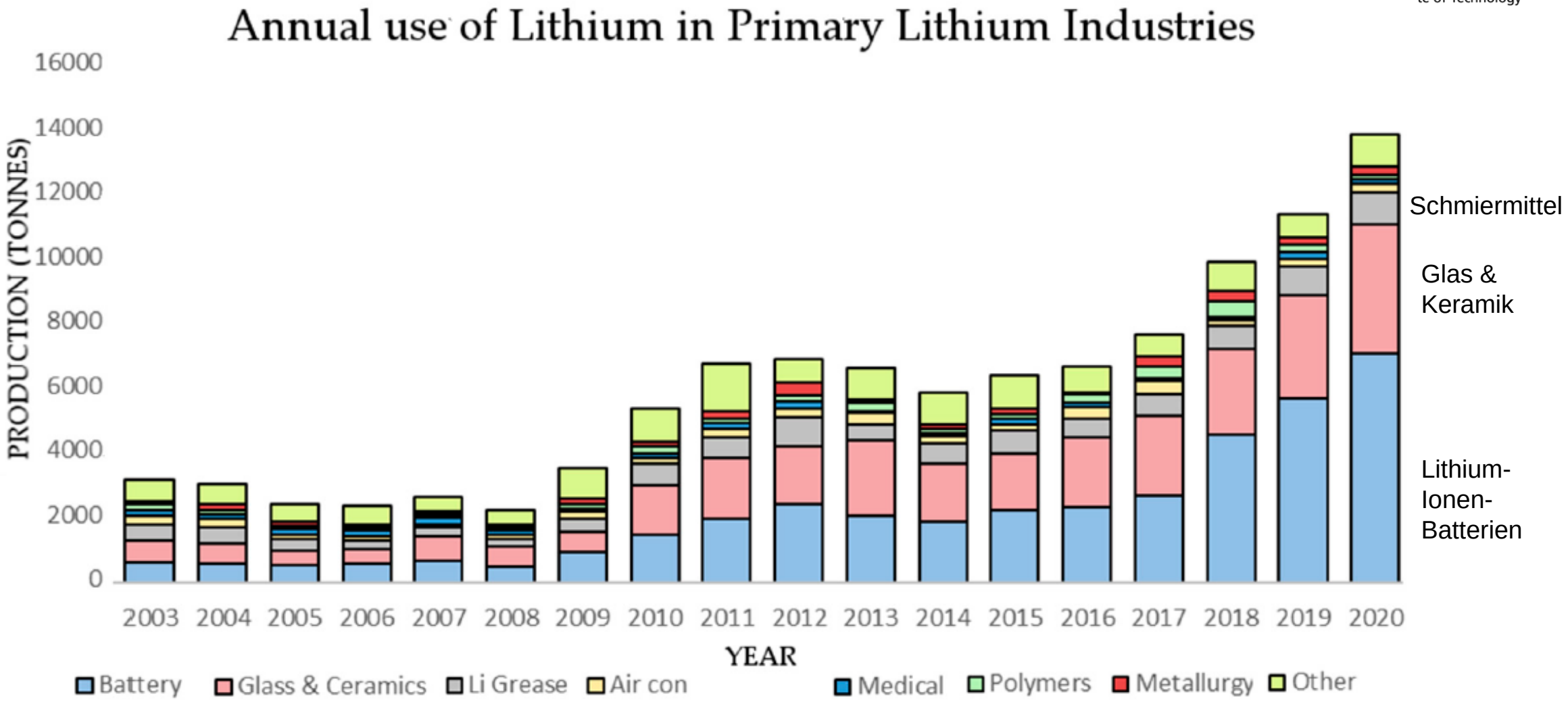
Karlsruhe Institute of Technology

Lithiumextraktion aus geothermalen Fluiden

Rebekka Reich

Warum ist Lithium plötzlich interessant?



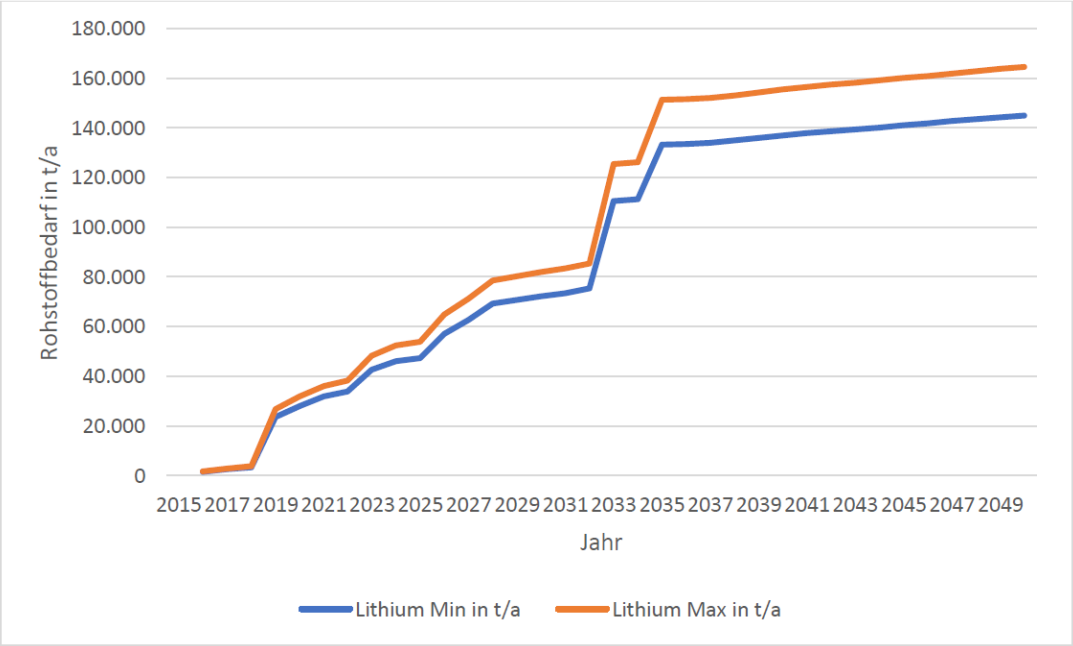
Kavanagh et al. 2018

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

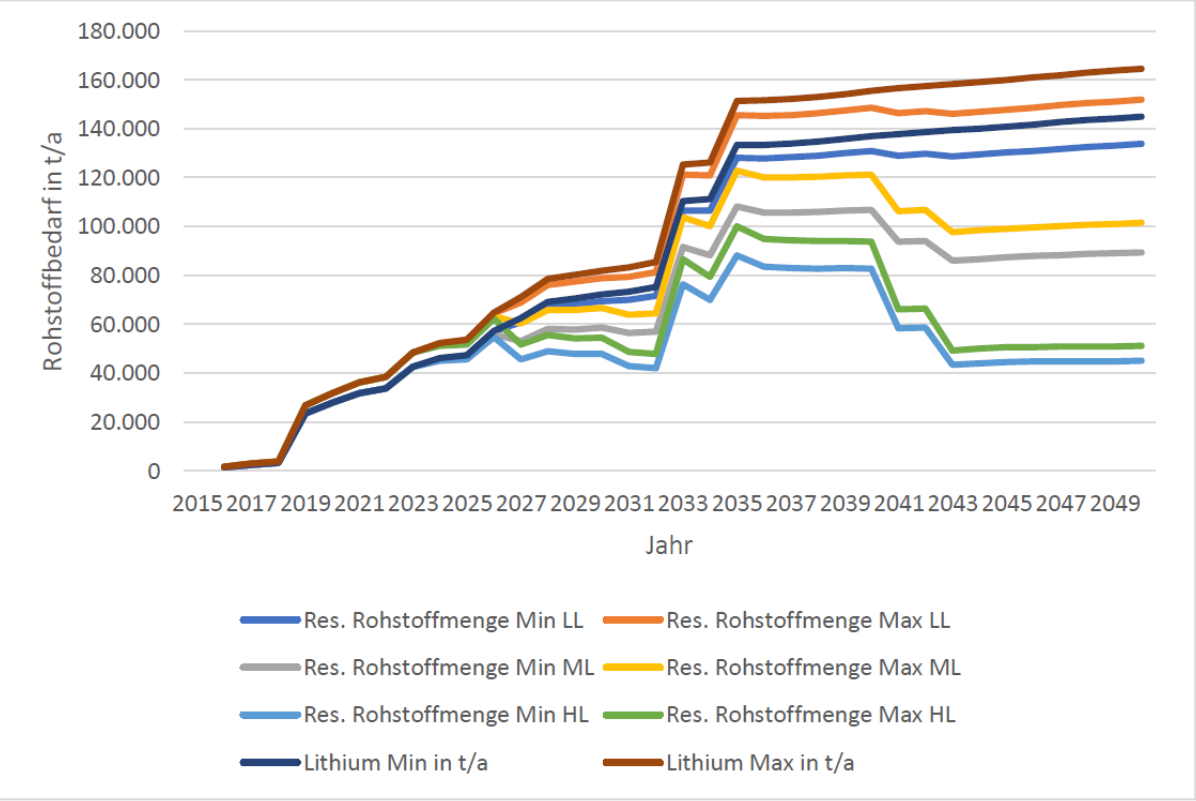
Modellierung der Nachfrage an Lithium

Karlsruhe Institute of Technology

Ohne Recycling



Mit Recycling

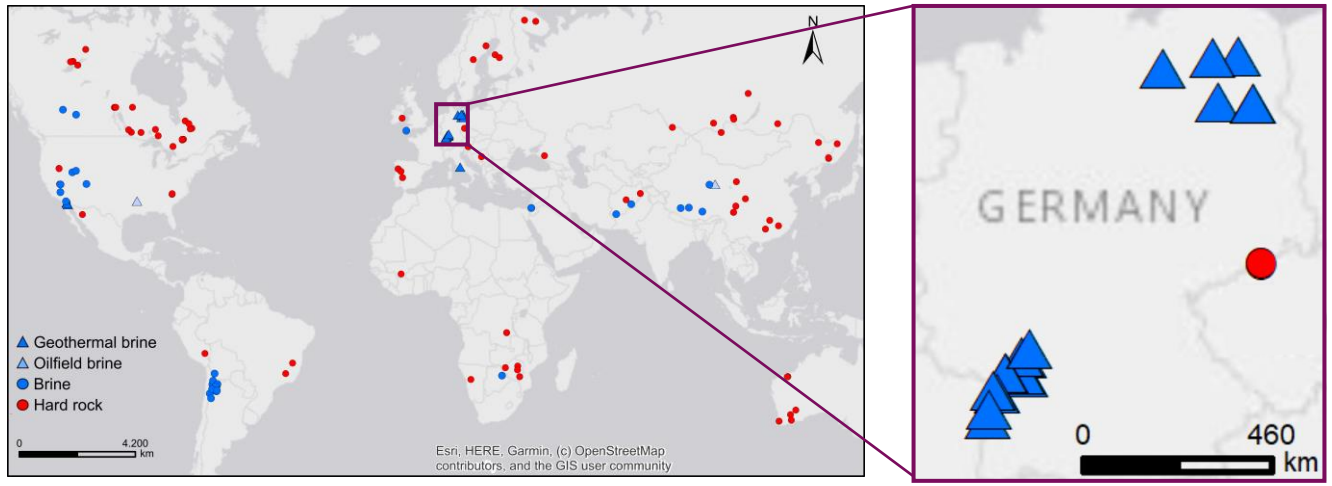


→ Recycling allein deckt den Bedarf nicht!

Böke 2020

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

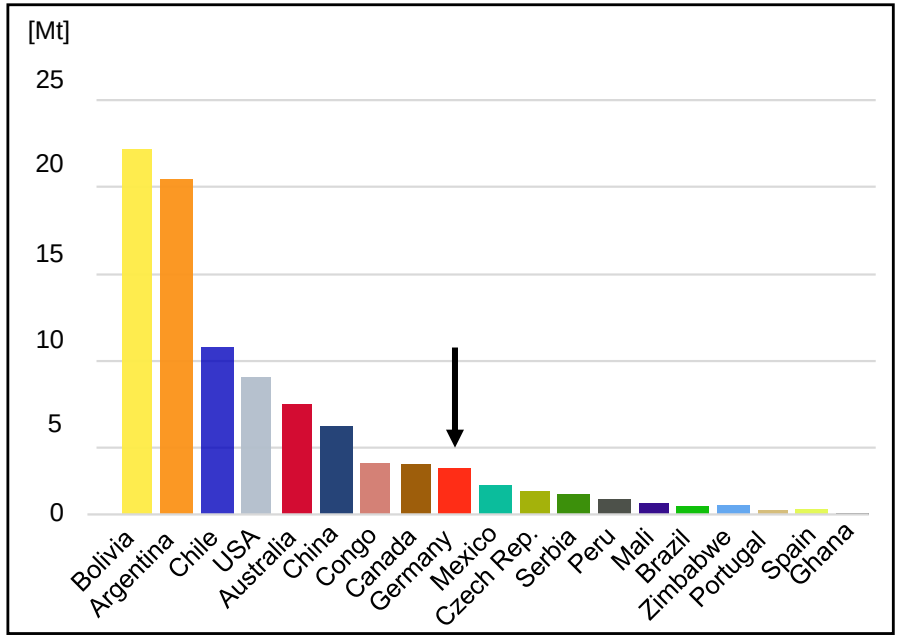
Lithiumvorkommen



Daten entnommen aus Pauwels et al. (1993), Houston (2010), Savannah Resources Plc (2010- 2021), Kesler et al. (2012), Schmidt (2017), Sykes (2019), The Mineral Corporation (2019), Bowell et al. (2020), Bundesanstalt für Geowissenschaften and Rohstoffe (2020), Rio Tinto (2020), Mining Data Online (2021). Basemap from ArcGIS (2020).

- Vorkommen von Lithiumlagerstätten
  - Gesteine (magmatisch und sedimentär)
  - Solen

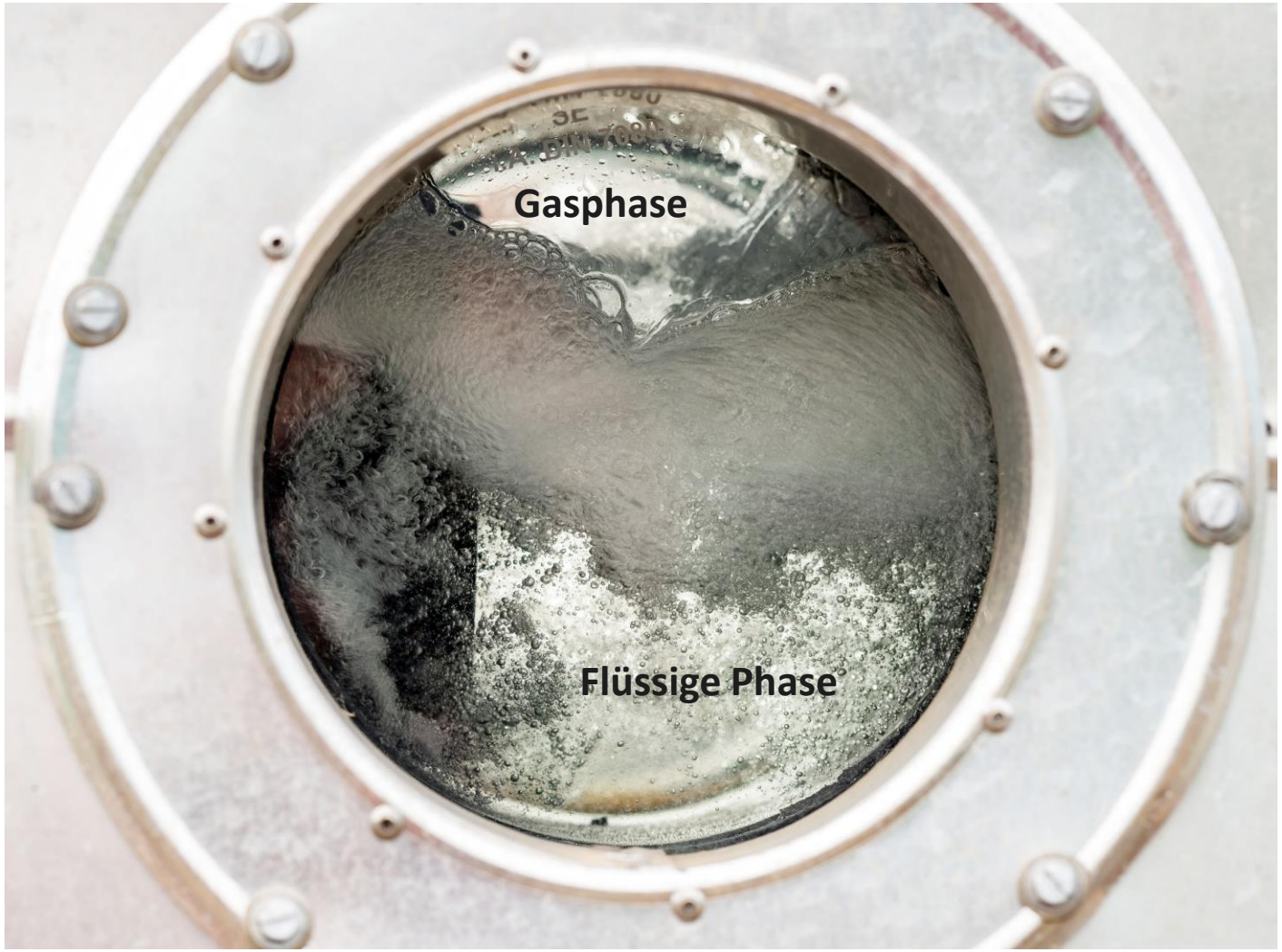
- Deutsche Lithiumvorkommen
  - 9. größte Ressource der Welt
  - 2.7 Mt Li

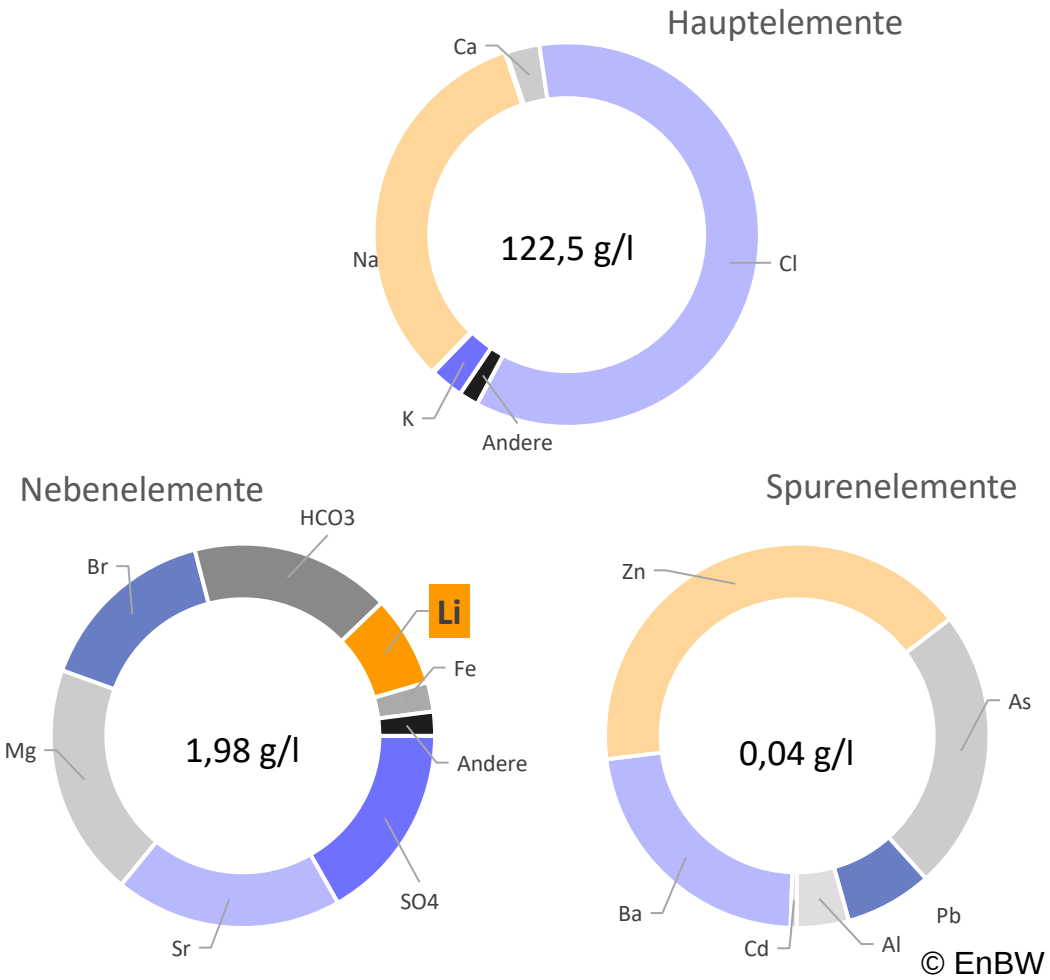


Daten entnommen aus Schmidt, 2017; US Geological Survey, 1996-2021; Mohr et al., 2012.

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Zusammensetzung des Thermalwassers: Beispiel Bruchsal (EnBW)

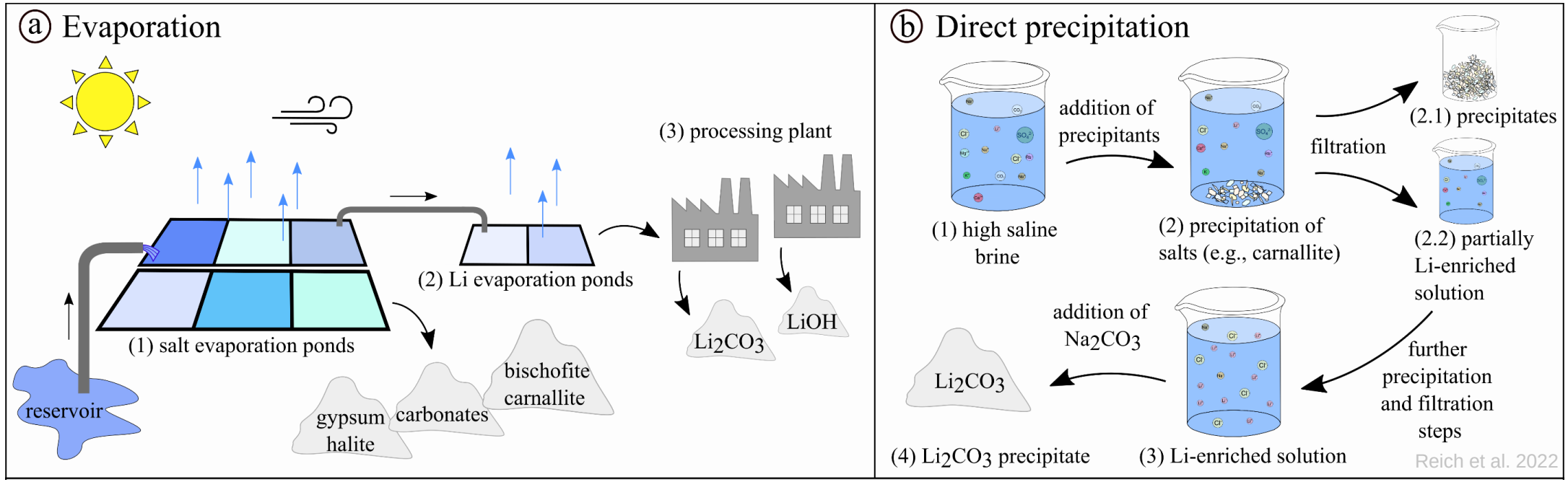




© EnBW

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Direkte Lithiumextraktionsverfahren (DLE)



- langsamer Prozess
- Beeinflussung des natürlichen Wasserkreislaufs
- an spezielle klimatische Voraussetzungen gebunden
- hoher Flächenverbrauch

- günstige Methode
- hoher Verbrauch an Chemikalien zur Fällung
- nicht für jede chemische Zusammesetzung des Thermalwassers anwendbar (Scalings, limitierte Trennung von Magnesium und Lithium)
  → Verringerung der Lithiumausbeute

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Direkte Lithiumextraktionsverfahren (DLE)

Table 2. Overview of commonly used and recently studied lithium extraction methods.

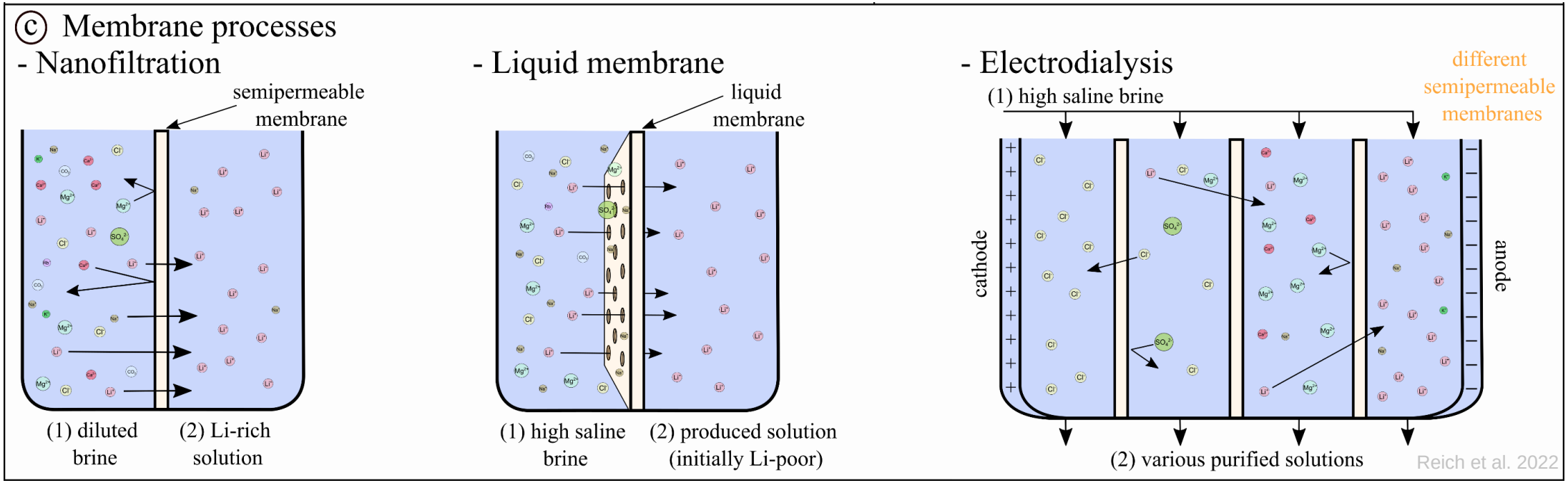
Method	Time	Technical effort	Industrial scale	Energy consumption	CO_2	Applicable to (medium)
Evaporation	+	-	Yes	-	o	Brine
Precipitation	-	-	Yes	-	o	(Low Mg/Li-) brine
Membrane processes	o	-	Pilot	-	-	Seawater, (low-Mg -B/"low"-Na) brine, LIBs
Solvent extraction	o	o	Pilot	-	-	Brine, seawater, LIBs
Sorption and ion exchange	-	o	Pilot	-	-	Brine, LIBs

- Minor/less.
o Neutral/none/average.
+ Yes/high/much.
? No literature data.
* Estimated resource to which the method is applicable.

Reich et al. 2022

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

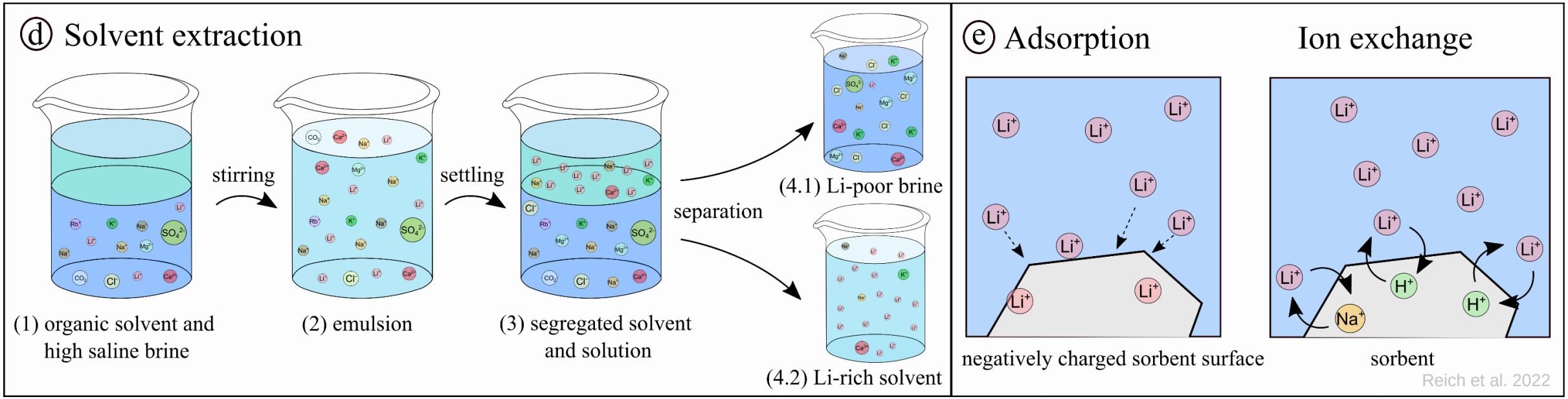
Direkte Lithiumextraktionsverfahren (DLE)



- Gefahr von unerwünschten Ausfällungen aufgrund relativer Anreicherung von Ionen bei schrittweisem Entfernen anderer Bestandteile
- langsame Reaktionskinetik

- i.d.R. muss das Wasser abgekühlt werden
- limitiert für Wässer mit niedrigen Natrium, Magnesium und Bor-Verhältnissen
- teuer

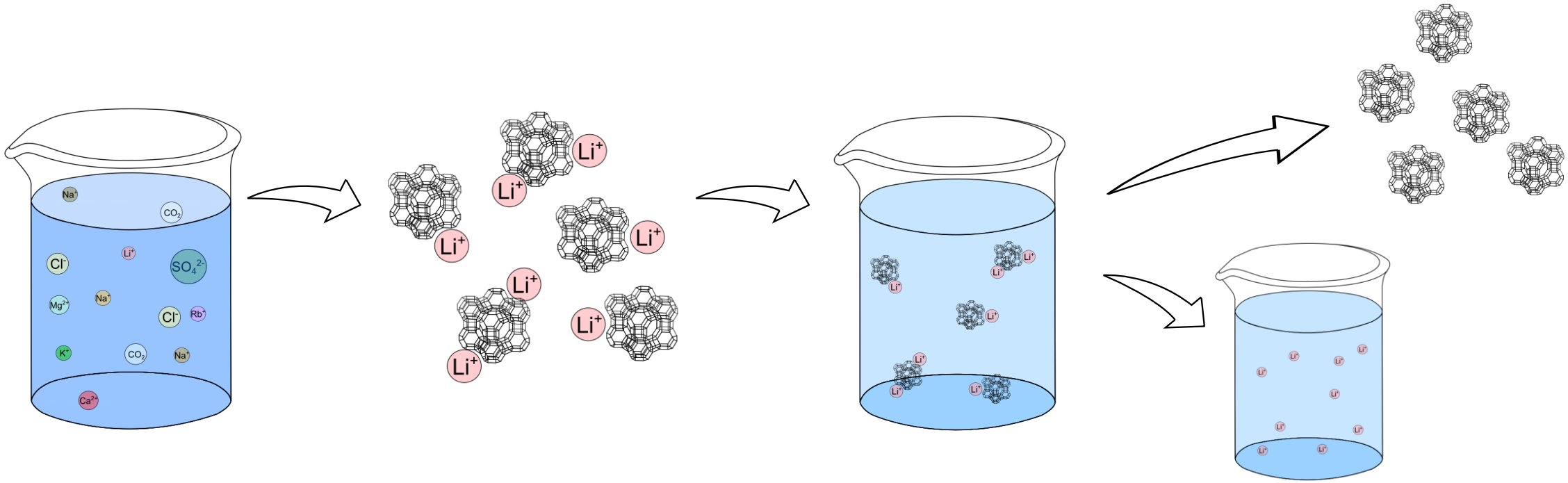
Direkte Lithiumextraktionsverfahren (DLE)



- Nicht anwendbar für Fluide mit hohem Magnesium/Lithium-Verhältnis
- pH muss meist stark erhöht werden
  → Gefahr von unerwünschten Ausfällungen

- Sehr viele unterschiedliche Möglichkeiten
  → ermöglicht Verwendbarkeit einer Technik für unterschiedliche Fluide und Anpassung an spezifische hydrochemische Bedingungen
- Jedes/r Sorbens/Ionentauscher muss im Einzelfall betrachtet werden

Sorption und Ionenaustausch



(1) Geothermales Fluid

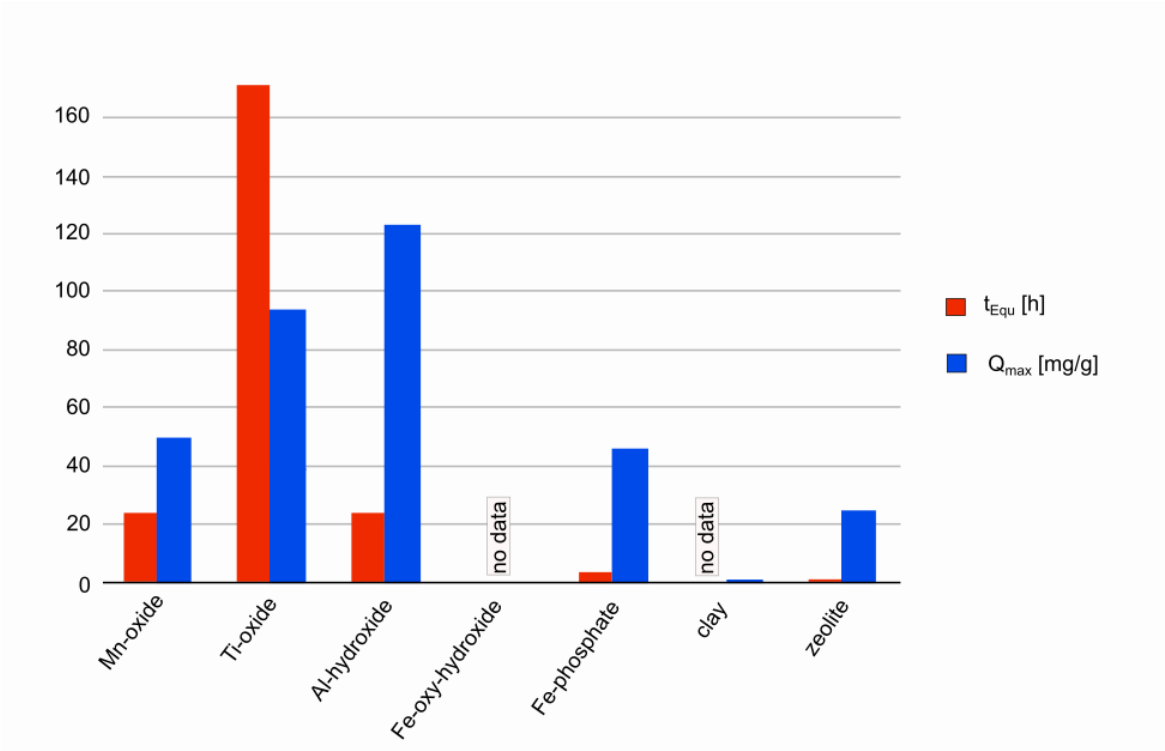
(2) Li-beladenes Sorbens

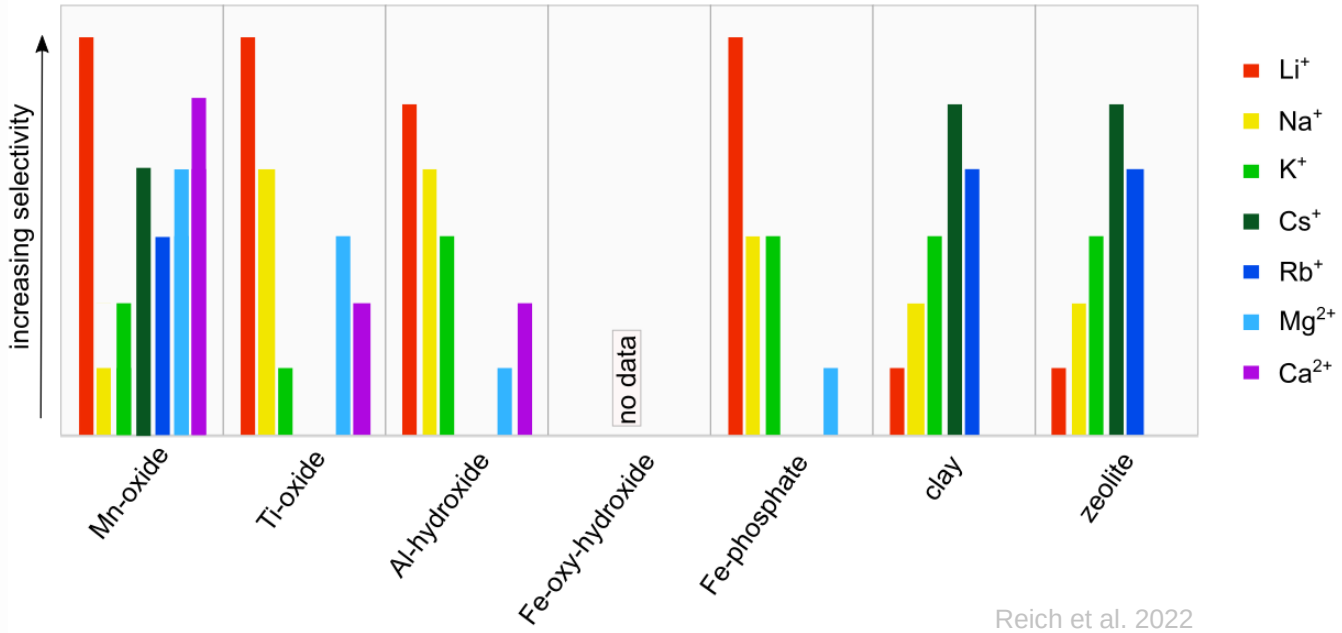
(3) Desorption

(4) Unbeladenes Sorbens und Li-reiche Lösung

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Sorption und Ionenaustausch





Reich et al. 2022

Sorption und Ionenaustausch

Table 3. Overview of different mineral sorbents studied for selective Li-extraction from geothermal brines.

Sorbent	t_{Equ}	Ideal pH	Ideal temperature [°C]	Type of sorption	Q_{max} [mg/g]	Chemicals/ hazards	Industrial scale
Mn-oxides	24 h	Alkaline	>30	$H^+ \leftrightarrow Li^+$ ion exchange	53.5	HCl, HNO_3	Pilot
Ti-oxides	10–192 h	Alkaline	60	$H^+ \leftrightarrow Li^+$ ion exchange	94.5	HCl, HNO_3	Pilot
Al-hydroxides	5 min–24 h	7–9	30–80	Physisorption & $H^+ \leftrightarrow Li^+$ ion exchange	123.5	CH_3COONH_4, H_2SO_4, HF	Pilot
Fe-oxy-hydroxides	?	Alkaline	?	Physisorption & $H^+ \leftrightarrow Li^+$ ion exchange	3.5	?	No
$FePO_4$	1.5–3 h	7	25–65	$Na^+ \leftrightarrow Li^+$ ion exchange/redox reaction	46.4	$K_2S_2O_8$, NaCl	No
Clay minerals	?	Alkaline?	<50	Physisorption & $H^+ \leftrightarrow Li^+$ ion exchange	0.9	$Ca(CH_3COO)_2$	No
Zeolites	15–30 min	Alkaline	40– ?	$Na^+ \leftrightarrow Li^+$ ion exchange	25.0	HCl	No

? No literature data.

Reich et al. 2022

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

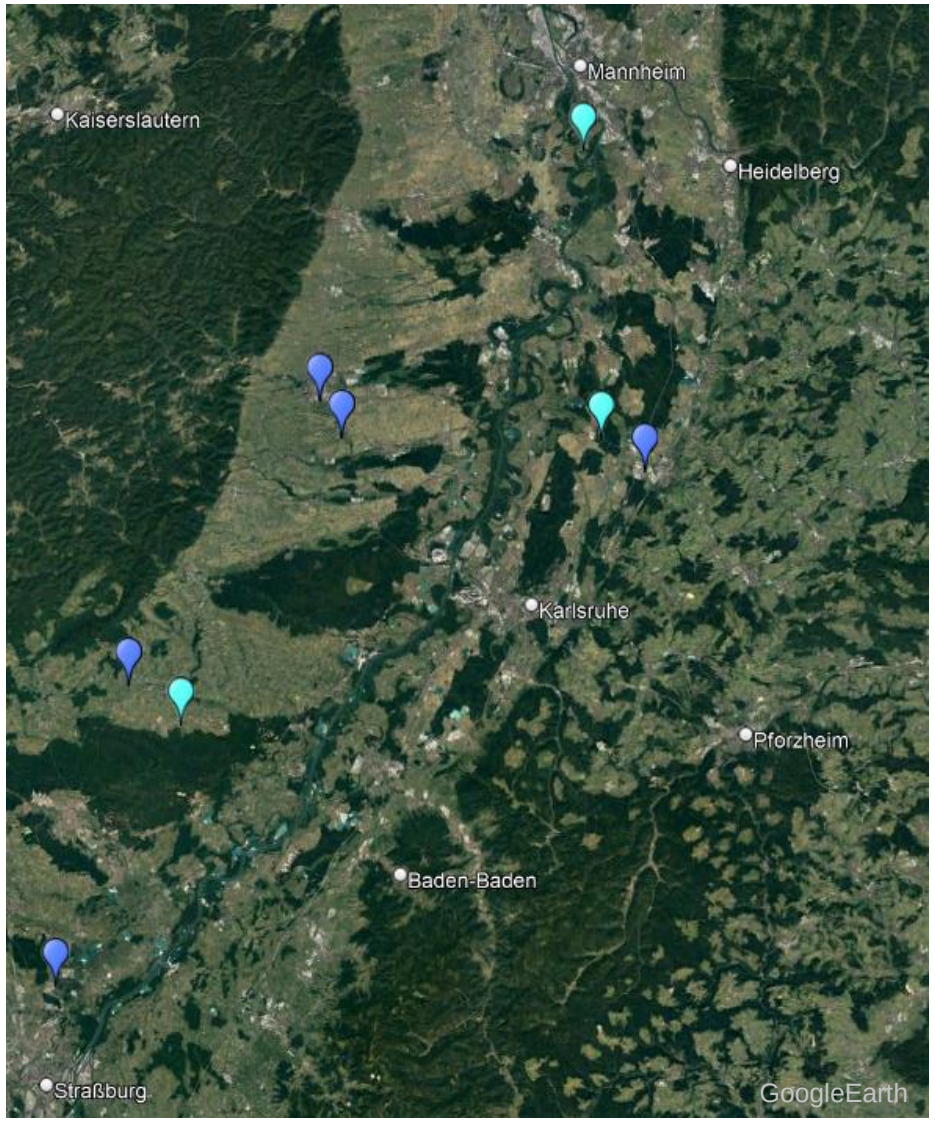
Überblick Oberrheingraben

EuGeLi

GEOLITH Sustainable Lithium Solutions

UnLimited

VULCAN ENERGIE ZERO CARBON LITHIUM™



Förderung TW*

↓

Vorbehandlung (?)

↓

DLE → Nachbehandlung des TW (?) → Reinjektion Li-armes TW

↓

Weiterverarbeitung Li-reiche Lösung (?)

↓

Fällung Produkt → Vermarktung

*Thermalwasser

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Beispielrechnung ~ Recovery pro Geothermiekraftwerk

- Annahme: Realistische Extraktionsraten aus der konventionellen Bergbauindustrie liegen bei ~ 60 – 70 %

Li-Extraktionsrate abhängig von Förderrate, Betriebsdauer des Geothermiekraftwerks und Lithiumgehalt in der Sole

$$m(Li)\ [g] = Q\ [L/s] * c(Li)\ [g/L] * t\ [s] * R$$

m = Masse
Q = Förderrate
c = Konzentration
t = Betriebszeit
R = Ausbeute

- Zusätzlich zu berücksichtigen sind variable Parameter abhängig vom gewählten Sorbens, wie:
  - → benötigte Reaktionszeit
  - → Desorptionseffizienz
  - → Reservoireigenschaften
  - → technische Details
  - → Wirtschaftlichkeitsaspekte

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Beispielrechnung ~ Ausbeute pro Geothermiekraftwerk

	Bruchsal	Landau	Insheim	Rittershoffen
Lithium-konzentration[1]	160 mg/L	180 mg/L	170 mg/L	190 mg/L
Fließrate[2]	24 L/s	70 L/s	85 L/s	70 L/s
Ausbeute[3]	70%	70%	70%	70%
Betriebszeit[4]	8000 h	8000 h	8000 h	8000 h
Extrahierbare Menge pro Jahr - Lithium	~ 40 – 80 t	~ 130 – 250 t	~ 145 – 300 t	~ 135 – 270 t
- Lithium-karbonat	~ 400 – 820 t	~ 1 350 – 2 700 t	~ 1 550 – 3 100 t	~ 1 430 – 2 850 t
- Lithium-hydroxid Monohydrat	~ 230 – 470 t	~ 770 – 1 540 t	~ 880 – 1 760 t	~ 810 – 1 620 t
# Autobatterien[5]	3 800 – 7 700	12 700 – 25 400	14 500 – 29 100	13 400 – 26 800

[1] *Sanjuan et al. 2016*
[2] *Informationsportal Tiefe Geothermie https://www.tiefegeothermie.de/projekte/ ; 50 – 100% des Volumenstroms für Berechnungen angenommen*
[3] *angenommener Wert*
[4] *angenommene durchschnittliche Betriebszeit pro Jahr*
[5] *10 kg Li pro Autobatterie angenommen*

Bewertungskriterien zur Wirtschaftlichkeit nach deutschen und europäischen Standards

- Preis des Produkts
  Li_2CO_3 *battery grade* kostet ca. 65 000 €/t[1]

- Kapitalkosten
  - Entwicklung und Aufbau der Extraktionsanlage(n)
  - Instandhaltung, Reparaturen, weitere langfristige Investitionen

- Betriebskosten[2]
  - Energie
  - Sorbens
  - Wasser
  - Chemikalien
  - Personal
  - Vertrieb
  - Umwelt- und Arbeitsschutz
  - Monitoring
  - weitere administrative Kosten

[1] *Schmidt 2022*
[2] *nur der Anteil für die Lithiumextraktion, da das Geothermiekraftwerk selbst primär Wärme (und Strom) produziert*

Ökologische Risiken

	Festgestein	Sole	Geothermalwasser
Energieverbrauch in MJ/t Li_2CO_3	175 000	13 000	<
Emissionen In t CO_2-Äquivalent/t Li_2CO_3	2,2 – 20,5	2 – 4	<
Wasserverbrauch in m^3/t Li_2CO_3	40 – 60	270 – 380	Durchfluss
davon Süßwasser in m^3/t Li_2CO_3	40 – 60	5 – 50	<
Flächenbedarf in m^2/t Li_2CO_3	4 – 13	~ 850	<

Steiger et al. (unv.)
Flexer et al. 2018
Drobe 2020
Cabello 2021

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Ökologische Risiken

- Ein Restrisiko bleibt immer!
- <u>ABER:</u> Vergleich zwischen Bolivien und Deutschland

Bolivien	Deutschland
Salz wird unnutzbar für die indigene Bevölkerung	Arbeits- und umweltrechtliche Standards
Eingriff in den natürlichen Wasserkreislauf der Region	Überwiegend geschlossener Kreislauf – Entnahme und Reinjektion des TW aus und in ein Reservoir
Tourismus an Salzseen als Einnahmequelle gefährdet durch Industrieanlagen	Geothermiekraftwerke sind räumlich klein und haben einen kleinen ökol. Fußabdruck
Potentielle Gefährdung von Flamingo-Brutgebieten und Pflanzenarten	Keine Gefährdung von bedrohten Arten (Naturschutzgebiete, FFH-Gebiete, etc.)

Deutscher Bundestag 2019

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Geowissenschaften,
Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde

Literatur

- Bowell, RJ, Lagos, L, de los Hoyos, CR and Declercq, J. (2020). Classification and characteristics of natural lithium resources. Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology 16, 259-264.
- Böke, LL. (2020). Rohstoffbedarf bis 2050 für Lithium-Ionen-Batterien in der Elektromobilität. B.Sc. Thesis, In: Angewandte Geowissenschaften, Professur für Geochemie und Lagerstättenkunde: Karlsruher Insitut für Technologie, 65.
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. 2020. Lithium: Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe. 6.
- Drobe, M. (2020). Vorkommen und Produktion mineralischer Rohstoffe - ein Ländervergleich (2020). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 36.
- Cabello, José. (2021). Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review. Ore geology reviews 128, 103883.
- Enerchange. (2021). Informationsportal tiefe Geothermie. https://www.tiefegeothermie.de/ (10.08.2021).
- Flexer, Victoria, Baspineiro, Celso Fernando and Galli, Claudia Inés. (2018). Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. Science of the Total Environment 639, 1188-1204.
- Houston, J. 2010. Technical report on the Cauchari Project, Jujuy Province, Argentina. ed. Orocobre Ltd. Queensland: FloSolutions.
- Kavanagh, L, Keohane, J, Garcia Cabellos, G, Lloyd, A and Cleary, J. (2018). Global lithium sources—industrial use and future in the electric vehicle industry: a review. Resources 7, 57.
- Kesler, SE, Gruber, PW, Medina, PA, Keoleian, GA, Everson, MP and Wallington, TJ. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore geology reviews 48, 55-69.
- Mining Data Online. (2021). Sal de Vida Project. https://miningdataonline.com/property/3228/Sal-de-Vida-Project.aspx (21.05.2021).
- Mohr, SH, Mudd, GM and Giurco, D. (2012). Lithium resources and production: critical assessment and global projections. Minerals 2, 65-84.

Literatur

- Pauwels, H., M. Brach, and C. Fouillac. 1993. Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. Geochimica et cosmochimica acta 57:2737–49.
- Reich, R, Slunitschek, K, Danisi, RM, Eiche, E and Kolb, J. (2022). Lithium Extraction Techniques and the Application Potential of Different Sorbents for Lithium Recovery from Brines, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, DOI: 10.1080/08827508.2022.2047041.
- Rio Tinto. (2020). Rio Tinto declares maiden Ore Reserve at Jadar.
- Sanjuan, B, Millot, R, Innocent, C, Dezayes, C, Scheiber, J and Brach, M. (2016). Major geochemical characteristics of geothermal brines from the Upper Rhine Graben granitic basement with constraints on temperature and circulation. Chemical Geology 428, 27-47.
- Savannah Resources Plc. 2010-2021. Press release: Mina do Barroso Project, Portugal. https://www.savannahresources.com/assets/mina-do -barroso (08.06.2021)
- Schmidt, M. (2022). Rohstoffrisikobewertung: Lithium 2030 - Update. https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DERA/DE/Aktuelles/rohstoff_lithium.html?nn=5091226 (28.06.2022).
- Schmidt, M. (2017). Rohstoffrisikobewertung - Lithium. - DERA Rohstoffinformationen 33. Berlin.
- Steiger, K, Reich, R, Slunitschek, K, Steinmüller, K and Bergemann, C. (unv.). Lithium in Europa. In: Steiger, K., Hilgers, C. & Kolb, J. (eds.): THINKTANK für Industrielle Ressourcenstrategien.
- Stober, Ingrid and Bucher, Kurt. (2012). Geothermie: Springer.
- Sykes, J. (2019). A global overview of the geology and economics of ithium production.
- The Mineral Corporation. (2019). Mineral Resource estimates for the Falchani Lithium Project in the Puno District of Peru. 76.
- US Geological Survey. 2021. Mineral commodity summaries 2021: Lithium. (Reston, VA: U.S. Geological Survey).
- Wissenschaftliche Dienste Deutscher Bundestag. (2019). Sachstand WD 8 - 3000 - 135/18: Lithium - Vorkommen, Abbau und ökologische Auswirkungen in Bolivien. 12S.