

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited >

Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen
Tiefenwässern in Deutschland

Schlussbericht

Forschungsvorhaben	Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland; Teilvorhaben: Projektmanagement und techno-ökonomische Analyse
Kurztitel	UnLimited
FKZ	03EE4023A
Gefördert durch	Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)
Teilprojekte	AP 1: Management und Koordination AP 2: Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt auf heiße Tiefenwässer AP 6: Feldtests der ausgewählten Adsorbentien (Design Pilotanlage und Betrieb) AP 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlungen
Projektlaufzeit	01.12.2020 - 30.11.2024
Ort, Datum	Karlsruhe, den 13.06.2025
Ausführende Stellen	EnBW AG, C-FG – Durlacher Allee 93, 76131 Karlsruhe
Verfasser	Alisa Pfau B.Sc, Laura Herrmann M.Sc., Joscha Fürniß M.Sc., Dr. Thomas Kölbel
Projektleiter	Dr. Thomas Kölbel

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

Verbundvorhaben

UnLimited

FKZ 03EE4023A

EnBW AG



BESTEC



HYDROSION



KIT-AGW



UGOE



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel UNLIMITED – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland Teilvorhaben: Projektmanagement und techno-ökonomische Analyse		
4. Autor(en) (Name(n), Vorname(n)) Alisa Pfau B.Sc., Dr. Thomas Kölbel, Laura Herrmann M.Sc., Joscha Fürniß M.Sc.		5. Abschlussdatum des Vorhabens: 30.11.2024
		6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) EnBW Energie Baden-Württemberg AG, Forschung & Entwicklung Durlacher Allee 93, 76131 Karlsruhe		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen 03EE4023A
		11. Seitenzahl 85
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK), 53107 Bonn		13. Literaturangaben 145
		14. Tabellen 14
		15. Abbildungen 32
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung In den letzten Jahren ist der Bedarf an Lithium, vor allem auf Grund des steigenden Anteiles an Elektrofahrzeugen im Mobilitätssektor, stark angestiegen. In der Vergangenheit kam es bereits zu Engpässen bei der Lithiumversorgung, sodass in Zukunft von einer Unterdeckung des Markts ausgegangen werden kann (Schmidt et al., 2023). Daher sind geeignete Recyclingverfahren, aber auch die Lithiumgewinnung aus unkonventionellen Quellen interessant. Momentan kommen zwei Drittel des Lithiums auf Salaren in Südamerika, ein Drittel wird durch den Erzabbau in Australien und China gedeckt (Flexer et al., 2018). In Deutschland können lithiumreiche heiße Tiefenwässer wie sie im Oberrheingraben mit einer Lithiumkonzentration von 100-200 mg/L (Sanjuan et al., 2016) oder im Norddeutsche Becken mit einer Lithiumkonzentration von bis zu 240 mg/L (Regenspurg et al., 2015) vorkommen als Alternativen zu konventionellen Lithiumquellen genutzt werden. Um das Lithium aus den heißen Tiefenwässern zu gewinnen, werden verschiedene direkte Lithiumextraktionsmethoden (DLE) beschrieben, unter anderem Flüssig-Flüssig-Extraktion, Membran-Verfahren und Fest-Flüssig-Extraktion. Besonders vielversprechend ist dabei die Fest-Flüssig-Extraktion mit Sorbentien. Bei der Erprobung neuer Technologien spielt neben der Wirtschaftlichkeit auch die Nachhaltigkeit eine große Rolle. Für die Lithiumextraktion aus geothermalen Solen konnte eine hohe Abhängigkeit zum Energieverbrauch, vor allem im Post- Processing festgestellt werden. Durch den Einsatz erneuerbarer Energie kann die CO ₂ -Emission des Gesamtprozess gesenkt werden. Neben den Energieverbrauch spielt auch der verwendete Sorbent und dessen Produktionsweg eine entscheidende Rolle bei der CO ₂ -Emission. Innerhalb der Kostenanalyse konnten der Transport und die Energiekosten als Hotspots ausgemacht werden. Durch die Aufkonzentrierung der Lösung können die Transportkosten signifikant verringert werden, gleichzeitig steigen die Stromkosten an.		
19. Schlagwörter: Lithiummarkt, DLE-Verfahren, Geothermie, Kostenanalyse, CO ₂ -Emissionen, Umweltfaktoren		
20. Verlag		21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of document (e.g. report, publication) Report	
3. Title UnLimited – Studies on Lithium Production from Hot Deep Waters in Germany Sub-project: Project management and techno-economic analysis		
4. Author(s) (family name, first name(s)) Alisa Pfau B.Sc., Dr. Thomas Kölbel, Laura Herrmann M.Sc., Joscha Fürniß M.Sc.		5. End of project 30.11.2024
		6. Publication date
		7. Form of publication
8. Performing organization(s) (name, address) EnBW Energie Baden-Württemberg AG, Research and Development Durlacher Allee 93, 76131 Karlsruhe		9. Originator's report no.
		10. Reference no. 03EE4023A
		11. No. of pages 85
12. Sponsoring agency (name, address) Federal Ministry for Econmic Affairs and Climate Action (BMWK), 53107 Bonn		13. No. of references 145
		14. No. of tables 14
		15. No. of figures 32
16. Supplementary notes		
17. Presented at (title, place, date)		
18. Abstract In recent years, the demand for lithium has increased significantly, primarily due to the growing share of electric vehicles in the mobility sector. In the past, there have already been shortages in lithium supply, suggesting that the market may be undersupplied in the future (Schmidt et al., 2023). Therefore, suitable recycling processes, as well as lithium extraction from unconventional sources, are of interest. Currently, two-thirds of lithium comes from salars in South America, while one-third is covered by ore mining in Australia and China (Flexer et al., 2018). In Germany, lithium-rich hot deep waters, such as those found in the Upper Rhine Graben with a lithium concentration of 100-200 mg/L (Sanjuan et al., 2016) or in the North German Basin with a lithium concentration of up to 240 mg/L (Regensburg et al., 2015), can be used as alternatives to conventional lithium sources. To extract lithium from hot deep waters, various direct lithium extraction methods (DLE) are described, including liquid-liquid extraction, membrane processes, and solid-liquid extraction. Particularly promising is the solid-liquid extraction with sorbents. In testing new technologies, sustainability plays a major role alongside economic viability. For lithium extraction from geothermal brines, a high dependency on energy consumption, especially in post-processing, has been identified. By using renewable energy, the CO ₂ emissions of the overall process can be reduced. In addition to energy consumption, the sorbent used and its production method play a crucial role in CO ₂ emissions. Within the cost analysis, transport and energy costs have been identified as hotspots. By concentrating the solution, transport costs can be significantly reduced, while electricity costs increase.		
19. Keywords Lithium market, DLE processes, geothermal energy, cost analysis, CO ₂ -Emission, Environmental factors		
20. Publisher		21. Price

Inhalt

I. Kurze Darstellung	1
1 Aufgabenstellung	1
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	5
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
II. Eingehende Darstellung	7
1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses	7
1.1. AP 1: Management und Koordination	7
1.2. AP 2: Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt auf heiße Tiefenwässer .	8
1.4. AP 6: Feldtests ausgewählter Adsorbentien (Design Pilotanlage und Betrieb)	40
1.5. AP 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlungen	48
2. Zahlenmäßiger Nachweis	59
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	59
4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses	60
5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	60
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.11	61
6.1. Bereits erfolgte Veröffentlichungen	61
Literaturverzeichnis	62
Anlagen	a

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Projekt Gantt-Diagramm für die gesamte Laufzeit.....	7
Abbildung 2 Prognosen zu Versorgung und Nachfrage von Lithium (Canaccord Genuity, 2021).	10
Abbildung 3 Preisentwicklung für LCE je Tonne, nach Trading Economics (<i>Lithium: Wirtschaftliche und finanzielle Bedeutung 2017-2025 Daten</i> , 2025).....	10
Abbildung 4 Voraussichtlicher weltweiter Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien in allen Märkten („EVO Report 2024 BloombergNEF Bloomberg Finance LP“, 2020)	11
Abbildung 5 Anteil privater und öffentlicher Ladestationen nach Ländern, 2019 (IEA, 2020)	12
Abbildung 6 Die weltweite Lithiumnachfrage nach verschiedenen Anwendungen im Jahr 2020 (U.S. Geological Survey, 2020).....	14
Abbildung 7 Lithiumnachfrage aus wiederaufladbaren Batterieanwendungen nach Endverbrauchssektor, 2020-2031 (Roskill, 2020).	14
Abbildung 8 Marktanteile der wichtigsten Batterien (NCX, LFP, Li-S/Air) bis 2050 (Xu et al., 2020)	18
Abbildung 9 Überblick der weltweiten Lithiumlagerstätten: Pegmatite (Quadrat), Solen (Kreuz) und Sedimentgestein (Stern). Die großen Salzseen Südamerikas (Chile – Argentinien – Bolivien) und Chinas sind in Form blauer Rechtecke dargestellt (Kesler et al., 2012).	20
Abbildung 10 Darstellung des Ad- und Desorptionsschritts (eigene Darstellung).	34
Abbildung 11 Versuchsaufbau zum Test von Titanoxid und Aluminiumhydroxid unter Realbedingungen.	41
Abbildung 12 Adsorptionskapazität für Titanbasierte und Aluminiumbasierte Sorbenten über 10 bzw. 20 Zyklen.....	42
Abbildung 13 Zusammensetzung der Desorptionslösung für Titanoxid (links) und Aluminiumhydroxid (rechts).....	43
Abbildung 14 Von EnBW patentierter Cascade-Prozess für die Extraktion von Lithium aus Thermalwasser.	44
Abbildung 15 Schematische Darstellung einer Stufe der Pilotanlage, insgesamt besteht die Pilotanlage aus drei identischen Stufen.	44
Abbildung 16 Lithium Rückgewinnung für Stufe 1 und Stufe 2 mit dem aluminiumbasiertem Sorbent.	45
Abbildung 17 Rückgewonnen Menge an Lithium in mg über der Zeit für den zweistufigen Prozess mit aluminiumbasiertem Sorbent.	46
Abbildung 18 Zusammensetzung der Desorptionslösung nach Stufe 1 und Stufe 2 der gekoppelten Lithiumextraktion.....	46
Abbildung 19 pH-Wert Verlauf für die dritte Stufe über 5 Zyklen für den Titanbasierten Sorbenten.....	47
Abbildung 20 Betrachtete Grenzen der Lebenszyklusanalyse der Pilotanlage am Standort Bruchsal.	48
Abbildung 21 Schematische Darstellung eines Zyklus bei der Direkten Lithiumextraktion mittels Adsorbent.	49
Abbildung 22 Darstellung der verschiedenen Anteile zu den Gesamtanteil an CO ₂ -Äquivalenten.....	49
Abbildung 23 Modellprozess zur Lithiumextraktion aus Thermalwasser am Standort Bruchsal mit Thermalwasserrückführung bei einem Volumenstrom von 30 L/s.	51
Abbildung 24 Lithiumkarbonatpreisprognose von EnBW im Vergleich zu SNE-Research bis 2030 (SNE Research, 2023).....	52
Abbildung 25 	53

Abbildung 26	54
Abbildung 27 Hot Spot Analyse der Betriebskosten für die Lithiumextraktion am Standort Bruchsal..	54
Abbildung 28 Systemgrenzen der Lebenszyklusanalyse für den Modellprozess am Standort Bruchsal.	55
Abbildung 29 Vergleich verschiedener Lithiumgewinnungstechnologien in Hinblick auf ihren direkten Wasserverbrauch.	56
Abbildung 30 Vergleich des CO ₂ -Ausstoßes bei der Lithiumgewinnung durch Adsorption an unterschiedlichen Standorten.	56
Abbildung 31	57
Abbildung 32 Anteile der verschiedenen Positionen zu Klimaänderung.	58

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Übersicht der Aufgaben von AP 1: Management und Koordination	1
Tabelle 2 Detaillierte Auflistung der einzelnen Aufgaben von Arbeitspaket 2: Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt heiße Tiefenwässer.	2
Tabelle 3 Auflistung der einzelnen Teilaufgaben von Arbeitspaket 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlung.....	3
Tabelle 4 Überblick weltweiter Lithium-Reserven (nach (U.S. Geological Survey, 2021)).	20
Tabelle 5 Geschätzte Lithiumressourcen (Mio. t) ausgewählter Solevorkommen. Zusammenstellung nach (Kesler et al., 2012)und (Gruber et al., 2011); <i>k.A. = keine Angabe</i>	21
Tabelle 6 Teilergebnisse der im Oberrheingraben gewonnen Tiefenwasserproben nach (Sanjuan et al., 2016).....	23
Tabelle 7 Geschätzte Li-Ressourcen (Mio. t) ausgewählter Pegmatit-Lagerstätten (Kesler et al., 2012).	26
Tabelle 8 Vergleich verschiedener Literaturdaten zum Wasserverbrauch bei der Lithiumgewinnung durch Verdunstung von Sole.	27
Tabelle 9 Vergleich verschiedener Literaturdaten zum Wasserverbrauch bei der Gewinnung von Lithium aus Erz.	28
Tabelle 10 Vergleich verschiedener Literaturdaten für den CO ₂ -Ausstoß unterschiedlich Salare-Standorte zur Lithiumgewinnung.	29
Tabelle 11 Vergleich verschiedener Literaturdaten zum CO ₂ -Ausstoß unterschiedlicher Standorte zur Lithiumgewinnung aus Erz.	29
Tabelle 12 Vergleich verschiedener Literaturdaten für die Lithiumgewinnung mittel DLE.....	30
Tabelle 13 Zusammenfassung von DLE-Projekten.....	37
Tabelle 14 Prozesskenndaten des Modellprozess im Pilotmaßstab am Standort Bruchsal mit Rückführung des Thermalwassers.....	50

I. Kurze Darstellung

1 Aufgabenstellung

Ziel des Verbundprojekt UnLimited - Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland war die Schaffung einer fundierten Wissensbasis zur Gewinnung von Lithium als Co-Produkt zur Wärmebereitstellung bzw. Stromerzeugung aus der tiefen Geothermie. Auf Basis der im Projekt gewonnen Erkenntnisse soll eine Handlungsempfehlung für die Lithium-Gewinnung aus Thermalwasser abgeleitet werden. EnBW bearbeitet die Arbeitspakete „AP 1: Management und Koordination“, „AP 2: Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt heiße Tiefenwässer“ und „AP 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlung“. Darüber hinaus ist EnBW an den Arbeitspaketen „AP 3: Lithiumressourcen und deren Nachhaltigkeit“, „AP 4: Auswahl der Sorbenten sowie technische und ökonomische Machbarkeit“ und „AP 6: Feldtests der ausgewählten Sorbenten (Design Pilotanlage und Betrieb)“ beteiligt.

Ziel von Arbeitspaket 1 Management und Koordination ist die zeitliche und inhaltliche Überwachung des Gesamtprojekts und der kontinuierliche Soll-Ist-Vergleich der vereinbarten Meilensteinziele für alle Projektpartner. In Tabelle 1 sind die genauen Aufgaben des Arbeitspakets definiert.

Tabelle 1 Übersicht der Aufgaben von AP 1: Management und Koordination

AP 1	Management und Koordination	
Verantwortlich: EnBW, HYDROSION		Beteiligte: alle Arbeitspaketverantwortlichen
Kurzbeschreibung AP 1.1: Projektmanagement und Koordination: Das Projektmanagement stellt den reibungslosen Ablauf des Projekts inhaltlich wie administrativ sicher. Dies betrifft nicht nur Organisatorisches, sondern insbesondere auch die Erreichung wesentlicher Projektziele und Meilensteine sowie das Zeitmanagement. Strukturell wird ein Lenkungsausschuss eingerichtet, in dem die Verantwortlichen der einzelnen Arbeitspakete und der Projektmanager vertreten sind. Quartalsweise sind entsprechende Meetings vorgesehen, in denen die einzelnen Arbeitsergebnisse besprochen und mit dem Antrag abgeglichen werden. Zudem werden im Lenkungsausschuss alle relevanten Verträge zwischen den Partnern vorbereitet, der Schutz des geistigen Eigentums sichergestellt, der Datenzugriff geregelt. Eine weitere wichtige Säule ist die Nachverfolgung des Projekts im Hinblick auf Berichtserstattung und wissenschaftliche Veröffentlichungen sowie selbstorganisierte Workshops mit öffentlicher Beteiligung.		

In Arbeitspaket 2 wird eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, um eine fundierte Wissensbasis zur Lithiumgewinnung aus Thermalwasser zu schaffen. Betrachtet wird zum einen der globale Lithiummarkt, indem die aktuelle Marktsituation und technologischen Entwicklungen untersucht werden. Zum anderen werden die unterschiedlichen Produktionsverfahren zur Lithiumgewinnung im Hinblick auf Produktionsrate und Nachhaltigkeit ermittelt und die aktuellen laufenden Lithiumprojekte verschiedener Unternehmen verglichen. Ziel ist es die geeignetste Methode

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

für die Umsetzung der Lithiumgewinnung aus Thermalwasser für die späteren Feldtests herauszufinden und eine Wissensgrundlage für die spätere Kosten- und Lebenszyklusanalyse zu schaffen. Die detaillierten Aufgaben sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2 Detaillierte Auflistung der einzelnen Aufgaben von Arbeitspaket 2: Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt heiße Tiefenwässer.

AP 2	Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt heißer Tiefenwässer	
Verantwortlich: EnBW		Beteiligte: KIT-AGW, HYDROSION, UGEO
Kurzbeschreibung		
AP 2.1 Recherche zur globalen Lithiumproduktion: Es besteht die Notwendigkeit, zunächst ein Update zur Marktsituation und zu aktuellen technologischen Entwicklungen – etwa Entwicklungen beim Recycling von Lithiumionen-Batterien oder technischen Alternativen in einer Post-Lithiumphase – aufzubauen und über die Projektdauer fortzuschreiben. Die hier ermittelten Eckdaten sind ein wesentlicher Bestandteil des LCA. Die notwendigen Daten können über eine klassische Literaturrecherche gesammelt werden. Im Fokus stehen dabei Ressourcen/Reserven, Produktionsmengen und die spezifischen Produktionskosten und damit die Bauwürdigkeit (cut-off grade). Auch werden Daten zur lokalen Umwelteinwirkung bei der Lithiumproduktion und der Ressourceneinsatz – etwa der Verbrauch an Wasser und der Energieeinsatz – erhoben und analysiert. Ebenfalls relevant ist die Zusammenstellung aktueller Gewinnungsverfahren mit Schwerpunkt auf oberflächennah vorkommenden Lithiumsolen. AP 2.2 Lithiumgewinnung aus heißen Tiefenwässern: Zusätzlich zu bereits durchgeführten eigenen Untersuchungen soll mit einer Literaturrecherche der Status Quo erhoben werden. Im Mittelpunkt stehen dabei aktuelle Entwicklungen in den letzten zwei Jahren etwa im Paradox Basin und in Salton Sea (beide USA), aber auch anderenorts. Wichtig sind die eingesetzten Produktionsverfahren, Gewinnungsraten und die Nachhaltigkeit der jeweiligen Ressource. Weiterer Schwerpunkt sind der technische Reifegrad, Produktionsmengen und spezifischen Kosten zusammen mit Umwelteinflüssen. Wie sich in der Vergangenheit gezeigt hat, gibt es standortbezogen bereits erhebliches Wissen zur Lithiumextraktion aus heißen Tiefenwässern. Wissenschaftliche Publikationen dazu sind jedoch selten. Deswegen sind Standortbesichtigungen und Teilnahme an entsprechenden internationalen Konferenzen/Tagungen vorgesehen. Ebenso ist eine Patentrecherche und -analyse zum Thema Lithiumproduktion aus salinaren Fluiden wichtiger Bestandteil des Arbeitspakets.		

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

Im Rahmen von Arbeitsparktet 3: Lithiumressource und deren Nachhaltigkeit werden von EnBW-Daten aus dem Betrieb der Geothermieranlage Bruchsal für die Auswertung der Nachhaltigkeit, sowie der Geothermiekreislauf für benötigte Tracer Tests zur Verfügung gestellt.

Um alle im Projekt erzielten Ergebnisse hinsichtlich Nachhaltigkeit zu bewerten, wird in Arbeitspaket 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlung eine Lebenszyklusanalyse auf Basis der ermittelten Daten durchgeführt und bewertet. Die genauen Aktivitäten von Arbeitspaket 7 sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3 Auflistung der einzelnen Teilaufgaben von Arbeitspaket 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlung.

AP 7	Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlungen	
Verantwortlich: EnBW		Beteiligte: KIT-AGW, HYDROSION, BESTEC
Kurzbeschreibung AP 7.1: Kombinierte Auswertung aller Ergebnisse Im finalen Arbeitsblock soll auf der Grundlage aller Untersuchungsergebnisse ein spezifisches LCA durchgeführt werden. Wichtiger Baustein ist hier ein multikriterieller Ansatz zur Bewertung der Umweltauswirkungen („PEF“ – Product Environmental Footprint) wie er etwa in Bach et al. (2018) beschrieben ist. Ziel dieser Analyse ist es, die nachhaltige und umweltgerechte Verwendung von Adsorbentien zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern ganzheitlich zu bewerten.		

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

1981 wurde im Rahmen eines Gemeinschaftsprojekts von Europäischer Union, dem Bund und dem Land Baden-Württemberg sowie der Energie- und Wasserversorgung Bruchsal GmbH das Bruchsaler Geothermieprojekt gestartet, das 2005 in einem gemeinsamen Entwicklungs- und Forschungsprojekt der ewb Bruchsal GmbH und der EnBW Energie Baden-Württemberg AG umgesetzt wurde. Gewässeranalysen des geförderten Thermalwassers haben einen gesamten Salzgehalt von 130 g/L ergeben, wobei 0,16 g/L auf Lithium entfallen. Angesichts der prognostizierten hohen Nachfrage nach Lithium ist eine Gewinnung aus Thermalwasser attraktiv. In EnBW-eigenen Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus Thermalwässern wurden zusammen mit dem KIT verschiedene Extraktionsverfahren untersucht und vereinzelt im Labor getestet ([Eggeling, 2012],[Mundhenk, 2014]). Lithiumselektive Sorbenten haben sich dabei im Hinblick auf Gewinnungsrate und ökologischen Fußabdruck besonders ausgezeichnet. Die Untersuchungen haben aber auch gezeigt, dass noch erheblichen Forschungsbedarf bei Auswahl der Sorbenten und den Prozessparametern gibt. Ein zusätzlicher Parameter, der untersucht werden muss, ist die Co-Sorption von Radionukliden. Erste Untersuchungen der EnBW-Forschung und Entwicklung ergaben nur sehr geringe Aktivitäten für Sorbenten, die mit Geothermalfluid behandelt wurden, es bleibt aber die Frage nach dem Langzeitverhalten offen.

Ab 2019 nahm die EnBW Forschung und Entwicklung zudem in einem EU-geförderten Projekt zur Lithiumgewinnung (EUGELI) eine Position im Supervisory Board ein. Das Board setzt sich aus verschiedenen Fachleuten und Wissenschaftlern zusammen, die ohne finanzielle Förderung oder konkrete Arbeiten im Projekt vom EUGELI-Team in jährlichen Meetings über die Projektfortschritte informiert werden und ggf. beratend unterstützen.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die von EnBW zu bearbeiteten Arbeitspakete umfassen eine ausführliche Bewertung der Lithiumgewinnung aus Thermalwasser. Dazu werden eine Literaturrecherche und Lebenszyklusanalyse durchzuführen. Ziel von Arbeitspakt 2: Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt heißer Tiefenwässer ist eine umfangreiche Literaturrecherche zur Schaffung einer Wissensgrundlage zum Thema Lithiumproduktion. Folgende Schritte werden dabei berücksichtigt:

- Marktsituation und aktuelle technologische Entwicklungen
 - Bei der Marktsituation liegt der Fokus auf der Marktübersicht, den Markttreibern und der Marktsegmentierung
 - Bei den aktuellen technologischen Entwicklungen werden verfügbare und zukünftige Technologien in der Batterieherstellung sowie das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien betrachtet.
- Lithium Ressourcen/Reserven und Produktionsmengen
 - Betrachtung der Lithiumressource und Reserven weltweit
 - Lithium aus Solen: Oberrheingraben und Norddeutsches Becken
 - Lithium aus Granit und Sedimentgestein (Festgestein)
 - Produktionskosten, Umwelteinwirkungen und Wasserverbrauch der Lithiumgewinnung. Die Daten werden als Grundlage für die Lebenszyklusanalyse genutzt.
- Aktuelle Extraktionsverfahren aus Lithiumsolen
 - Lithiumgewinnung aus Mineralen und Salaren
 - Direkte Lithium Gewinnung: Flüssig-Flüssig-Extraktion, Membranverfahren und Elektrodialyse, sowie Adsorptionsverfahren
- Aktuelle Entwicklungen im Paradox Basin und Salton Sea
 - Geologische Beschreibung des Paradox Basins und Salton Sea
 - Verschieden Projekte und Technologien der unterschiedlichen Unternehmen

Arbeitspaket 6: Feldtests der ausgewählten Adsorbentien beschäftigt sich mit der Entwicklung eines geeigneten Versuchsstands, der in den Geothermiekreislauf integriert werden kann. Des Weiteren sollen erste Anhaltspunkte für optimale Betriebsbedingungen bei der Durchführung der Lithiumextraktion ermittelt werden. Besonders beachtet wird dabei:

- Die Adsorptionskapazität
- Die Rückgewinnung an Lithium aus dem Thermalwasser
- Die Verunreinigung der Desorptionslösung

In Arbeitspaket 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlung wird eine ökonomische und ökologische Bewertung der Lithiumextraktion aus Thermalwasser durchgeführt. Orientierung bietet dabei die DIN EN 14040/ 44. Dazu wird in folgender Reihenfolge vorgegangen:

- Definition von Zielen und Untersuchungsrahmen
- Erstellen eines Ressourcennutzungs- und Emissionsprofils
- Wirkabschätzung
- Interpretation der Ergebnisse

Bei der Wirkabschätzung wird die CO₂-Emission und der Wasserverbrauch betrachtet.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Deutsche Rohstoffagentur (DERA) erwartet, dass sich weltweit die Nachfrage nach Lithium zwischen 2017 und 2025 verdoppeln oder gar verdreifachen wird. Als ein wesentlicher Grund für diese Entwicklung wurde der Einsatz von Lithium in wieder aufladbaren Batterien vor allem in der E-Mobilität identifiziert. Aufgrund fehlender eigener Lithiumgewinnung aber bei gleichzeitig hohem Bedarf nimmt Deutschland im weltweiten Ranking der Nettoimporteure für Lithium seit 2015 einen der Spitzenplätze ein (Schmidt, 2017).

Die globalen Lithiumreserven verteilen sich auf politisch stabile und vergleichsweise risikoarme Länder wie Chile, Australien und die USA und werden derzeit als ausreichend eingeschätzt. Aktuell erreichen viele Produzenten jedoch nicht die angestrebten Fördermengen (Schmidt, 2017) und die damit einhergehende Verknappung am Markt führt zu fluktuierenden Lithiumpreisen. Relevant sinkende Preise sind – bei aller Volatilität der Lithiumpreise – in absehbarer Zeit nicht wahrscheinlich. Bemerkenswert ist, dass China sich in den letzten Jahren im großen Umfang Zugang zu Lithiumlagerstätten in verschiedenen Ländern gesichert und eine weltweit führende Position für die Weiterverarbeitung von Roh-Lithium erlangt hat (Hooper, 2019).

Neben den aktuell abgebauten Lithiumreserven wird seit Jahren an der Produktion von Lithiumsalzen aus heißen Thermalwässern geforscht. Entsprechende Arbeiten dazu sind aus Mexiko (Cerro Prieto), Chile (El Tatio), Wairakei (Neuseeland) und Italien (Cesano) dokumentiert. Der Lithiumgehalt liegt zwischen 10 und 400 mg/L und weist damit teilweise ähnliche Konzentrationen wie die Thermalsolen des Oberrheingrabens (ORG) und Norddeutschen Beckens (NDB) auf. Bei einer Förderrate von 50 L/s könnte somit im ORG Lithiumchlorid in der Größenordnung von 1600 kg pro Jahr aus einer Geothermieranlage produziert werden. Aktuelle Daten indizieren die Skalierbarkeit der Lithiumproduktion zumindest über das Gebiet des ORG.

Bisher ist eine Produktionsanlage zur Extraktion von Lithium aus Thermalsolen nur aus Salton Sea (USA) bekannt (Pilotmaßstab). Des Weiteren sind im Paradox Basin aktuell Untersuchungen zur Gewinnung von Lithium aus heißen Thermalwässern im Gange (USA). Zu den Betriebsparametern beider Projekte sind jedoch nur sehr wenige Informationen publiziert.

In Kesler et al. (Kesler et al., 2012) findet sich eine Zusammenstellung über die weltweit bekannten klassischen Lithiumressourcen zusammen mit einem Überblick über entsprechende Vorkommen in geothermischen Tiefenwässern. Maimoni et al. (Maimoni, 1982), Patel et al. (Patel, 2011) und Wald (Wald, 2011) geben einen Überblick über die Arbeiten in Salton Sea, Cortecchi et al. (Cortecchi et al., 2005)

über El Tatio. In Pauwels & Fouillac (Pauwels & Fouillac, 1990) finden sich Informationen zum Standort Cesena, in Mercado et al. (Mercado et al., 1989) zu Cerro Prieto. Zu dem Vorkommen im Paradox Basin ist viel allgemeine Literatur verfügbar. In der Region gibt es Aktivitäten verschiedener Unternehmen, von denen sich die Firma MGX im Internet besonders prominent darstellt. Ein von MGX bevorzugter Sorbententyp wurde in der Vergangenheit im Labor von KIT/EnBW bereits untersucht und hat bei vergleichsweise geringen Gewinnungsraten und lediglich sein grundsätzliches Potential zur Lithiumextraktion im ORG bestätigt. Informationen zur Lithiumproduktion im neuseeländischen Wairakei finden sich Mroczek et al. (Mroczek et al., 2015). Dort könnten bei recht geringen Lithiumkonzentration im Thermalwasser (ca. 10 mg/L) immerhin 300 t Lithium pro Jahr produziert werden.

Frühere Untersuchungen an den Standorten in Soultz, Bruchsal und Landau zeigen, dass sich die an den Standorten reinjizierten Wässer in bemerkenswertem Umfang mit Wasser aus größerer Entfernung zu den jeweiligen Bohrungen vermischen („Farfield Reservoir“). Wesentliche Indikatoren hierfür sind Verweildauer und Wiedererhalt aus Tracerversuchen, aber auch die vergleichsweise schnelle Einstellung von hohen Salzgehalten nach Frischwasserinjektionen. Dies indiziert die Option einer nachhaltigen Lithiumproduktion. Zu den Quellen des Lithiums und den Prozessen, die zu Transport und ggf. Anreicherung in der geothermischen Sole führen, sind wenige Publikationen verfügbar, die zudem die standortspezifische Situation im NDB beziehungsweise dem ORG berücksichtigen.

Szenarien zur Abschätzung des Lithiumbedarfs weltweit sind verschiedentlich publiziert. Beispielhaft seien hier die DERA-Lithium-Reporte (Schmidt, 2017) oder die Untersuchungen von Rodney Hooper (Hooper, 2019) genannt. Auch zur Entwicklung des Lithiummarktpreises finden sich vielfältige Prognosen. Für eine techno-ökonomische Analyse bilden sie eine gute Grundlage.

Ob die Lithiumproduktion aus heißen Thermalwässern in Deutschland den Sprung von der Ressource zur Reserve bewältigt, hängt wesentlich von folgenden Faktoren ab:

- Gesamtdargebot an Lithium
- Nachhaltigkeit der Ressource
- Gewinnungsrate (Förderrate)
- Ökologischer Fußabdruck
- Nachfrage-/Preisentwicklung vs. Produktionskosten

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt UnLimited ist ein Verbundprojekt der nachfolgend aufgelisteten Partner:

- BESTEC GmbH
- Hydrosion
- Karlsruher Institut für Technologie – Institut für Angewandte Geowissenschaften (KIT-AWG)
- Georg-August-Universität Göttingen (UGOE)

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses

1.1. AP 1: Management und Koordination

In Abbildung 1 ist das Gantt-Diagramm für die gesamte Projektlaufzeit dargestellt. Insgesamt wurden 5 Meilenstein definiert.

- Meilenstein 1: Literaturrecherche zur Lithiumextraktion aus heißen Tiefenwässern.
- Meilenstein 2: Vorauswahl geeigneter Sorbenten für die Lithiumextraktion.
- Meilenstein 3: Fertigstellen des Pilotanlagenprototypen
- Meilenstein 4: Abschluss der Feldversuche
- Meilenstein 5: Abgabe des Abschlussberichts

Bis auf Verzögerungen bei der Optimierung der Pilotanlage und der Durchführung der Feldversuche, teilweise auch durch den Stillstand der Geothermie Anlage in Bruchsal bedingt, konnte der Projektzeitplan eingehalten werden.

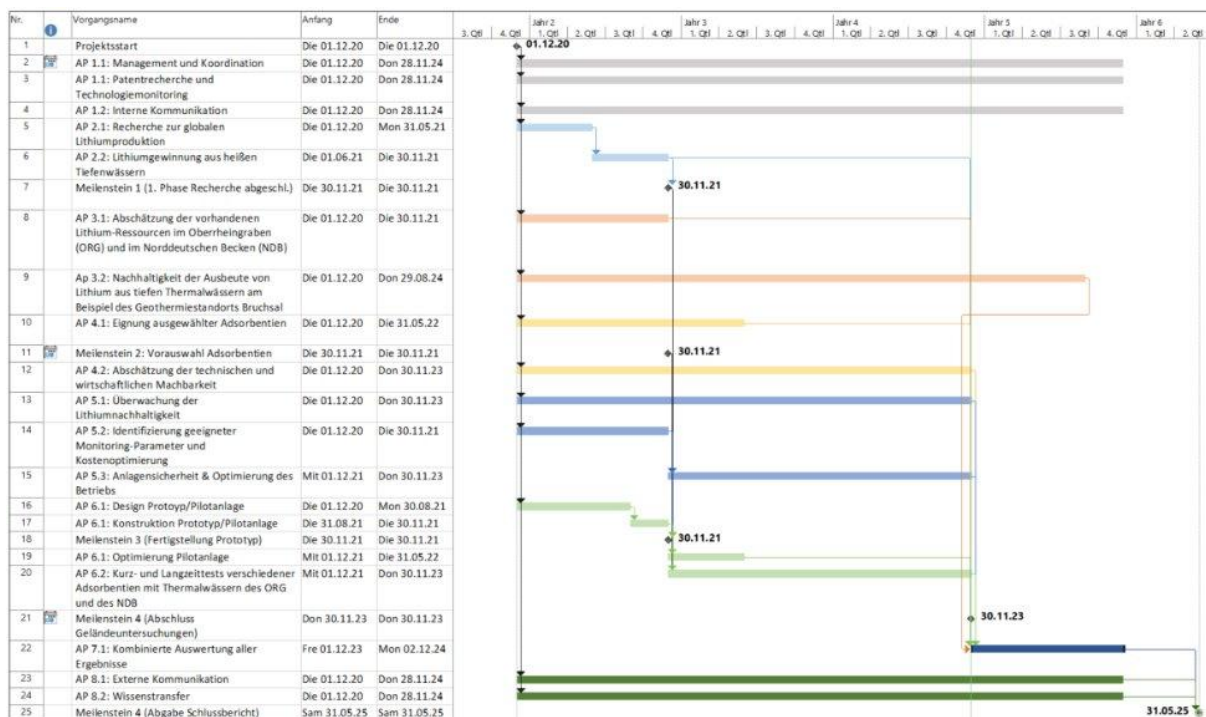


Abbildung 1 Projekt Gantt-Diagramm für die gesamte Laufzeit.

Um eine interne Kommunikation des gesamten Projektteams zu gewährleisten wurden 5 Generalversammlungen abgehalten. An dieses Treffen haben alle Projektpartner teilgenommen und es wurde der jeweils aktuelle Stand präsentiert. Neben den Generalversammlungen wurden einmal pro Monat online ein Jour-Fix Meeting abgehalten. An diesen Terminen haben nur die betroffenen Projektpartner teilgenommen. Insgesamt wurden 22 Jour Fix-Meetings durchgeführt.

1.2. AP 2: Recherchen zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt auf heiße Tiefenwässer

1.2.1. Einleitung

Dieser Bericht wurde im Rahmen des UnLIMITED-Projekts Arbeitspaket 2 erstellt, um geothermische Wässer als Quelle für die kommerzielle Lithiumversorgung durch DLE zu bewerten. In diesem Zusammenhang führte EnBW in Abstimmung mit KIT, HYDROSION und UGOE eine Literaturrecherche zur globalen Lithiumproduktion mit Schwerpunkt auf heißem Tiefenwasser durch.

Der Lithiummarkt ist in den letzten Jahren exponentiell gewachsen und es deutet sich an, dass er sich in den kommenden Jahren weiter ausdehnen wird. Ein Grund ist die Nachfrage nach wiederaufladbaren Batterien, insbesondere im Bereich der E-Mobilität. Auch die Energiespeicherung spielt in diesem Zusammenhang eine zunehmend bedeutende Rolle. Li-Ionen Akkumulatoren sind eine leistungsstarke Batterietechnologie aufgrund ihrer hohen Energiedichte und Speicherkapazität. Daher wird Lithium weiterhin ein unverzichtbarer Bestandteil für wiederaufladbare Batterien sein. Die Gesamtnachfrage nach Lithium wird bis 2025 auf mehr als 800.000 Tonnen LCE (Lithiumkarbonat-Äquivalenten) und bis 2028 auf rund 2 Millionen Tonnen LCE geschätzt, was einem Anstieg von etwa 80 % bzw. 330 % im Vergleich zu 2021 entspricht (Canaccord Genuity, 2021). Aufgrund des Mangels an eigener Lithiumproduktion in Kombination mit hoher Nachfrage hält Deutschland seit 2015 eine der Spitzenpositionen im globalen Ranking der Nettoimporteure von Lithium (Schmidt, 2017). Lithium wird hauptsächlich aus Solen und Hartgestein gewonnen. Etwa die Hälfte des weltweiten Lithiumbedarfs wird derzeit durch lithiumreiche Grundwasser-Solen gedeckt. In Südamerika wird Lithium überwiegend aus diesen Fluiden gefördert, während der Abbau aus Hartgestein hauptsächlich in Australien erfolgt. Die Gewinnung aus Grundwasser-Solen erfolgt durch das Pumpen des Wassers an die Oberfläche, wo es über Monate oder Jahre in großen Verdunstungsbecken konzentriert wird. Beide konventionellen Abbauprozesse werden in der öffentlichen Wahrnehmung mit Umweltthemen wie Wasserverbrauch, Flächenbedarf, bei Gewinnung aus Hartgesteinen auch mit relevanten CO₂-Emissionen und dem Einsatz Chemikalien assoziiert ([Gutiérrez et al., 2022][Kaunda, 2020]). Derzeit sind die vier wichtigsten Lithiumproduzenten Australien, Chile, China und Argentinien. Ein Blick auf die Lithiumpreise zeigt einen stetigen Anstieg ab 2020, vermutlich aufgrund von Marktengpässen, was zu einer Einstufung des Leichtmetalls als kritischer Rohstoff führte. Nach einem Peak-Preis Ende 2023 hat sich der Lithiumpreis wieder gesenkt, liegt aber immer noch über der Marke von 2021. Auf Grund einer potentiellen Marktunterdeckung in den kommenden Jahren und da Lithium-Ionen-Batterien noch nicht in ausreichendem Maße an einem Recycling teilnehmen, werden neben der zunehmenden Förderung aus konventionellen Quellen auch bislang unerschlossene Lithiumvorkommen und alternative Extraktionstechnologien intensiv erforscht, um dem globalen Bedarf gerecht zu werden. Geothermische Solen gehören zu den alternativen Lithiumvorkommen und die Gewinnung aus geothermischen Wässern kann Teil der zukünftigen Lieferkette in Deutschland sein. Zudem könnte die Lithiumproduktion als Nebenprodukt eine wirtschaftliche Unterstützung für geothermische Kraftwerke durch zusätzliche Einnahmen bieten und damit der Technologie weiteren Schub verleihen. In den tiefen geothermischen Wässern des Norddeutschen Beckens (NDB) und des Oberrheingrabens (ORG) konnten hohe Lithiumkonzentrationen nachgewiesen werden (NDB: bis zu 240 mg/L, (Regenspurg et al., 2015) ORG: 100–200 mg/L, (Sanjuan et al., 2016). In den geothermischen Anlagen Bruchsal und Soultz im ORG wurden Lithiumkonzentrationen von 130 bis 180 mg/L gemessen (Eggeling, 2012). Im Fall der geothermischen Anlage Bruchsal, die eine vergleichsweise geringe Förderrate von etwa 28 L/s aufweist, werden täglich etwa 340 kg Lithium gefördert und ungenutzt in den Untergrund

zurückgeführt. Dies entspricht etwa 1810 kg Lithiumkarbonat (LCE). Alternative Lithiumquellen könne auch die Möglichkeit zur Entwicklung umweltfreundlicher und wirtschaftlichen Fördermethoden bieten.

Dieser Bericht stellt verschiedene Aspekte aktueller Lithiumgewinnungsverfahren vor, mit einem Fokus auf oberflächennahen Solen sowie heißen Tiefenwässern. Im Folgenden werden bestehende verfahrenstechnische Optionen sowie für die Lithiumgewinnung aus geothermischen Wässern geeignete Verfahren erläutert.

1.2.3. Marktsituation und aktuelle technologische Entwicklungen (EnBW)

1.2.3.a. Marktsituation

Lithium ist ein weiches, silbrig-weißes Alkalimetall und das leichteste aller Metalle. Es wird hauptsächlich aus lithiumhaltigen Solen oder lithiumhaltigen Mineralien wie Spodumen gewonnen. Der Lithiummarkt ist nach Art und Anwendung segmentiert. Der Abschnitt "Marktübersicht" befasst sich auch mit der Marktgröße und den Prognosen für den Lithiummarkt. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel auch auf die jüngsten Lithiumpreistrends eingegangen.

1.2.3.a.1. Marktübersicht

Die Größe des weltweiten Lithiummarktes wurde im Jahr 2020 auf 34,1 Mrd. USD geschätzt (Imarcgroup, 2021). Durch COVID-19 wurde der Lithiummarkt im Jahr 2020 beeinträchtigt. Während des pandemiebedingten Stillstands wurden die Produktionsanlagen für Elektrofahrzeuge (EV) vorübergehend geschlossen, was zu einem Rückgang des Lithiumbatterieeinsatzes führte. Allerdings hat das EV-Segment nach der Aufhebung der Beschränkung das Tempo weiter beschleunigt, da der Einsatz Erneuerbarer Energie unverzichtbar geworden ist und die Elektrifizierung des Verkehrssektors für den Erfolg der Energiewende wichtig ist. (Quelle: [Wirtschaft transformieren](#))

Es wird erwartet, dass die steigende Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien (Li-Ion) in verschiedenen Anwendungen, vor allem in der Automobilindustrie, das Marktwachstum weiter vorantreiben wird.

Lithium wird hauptsächlich aus Sole- und Gesteinsquellen gewonnen. Solequellen bestehen aus Seen, (Salaren), Grundwasservorkommen, Lagerstättenwässer der E&P-Industrie und geothermischer Sole, während Gesteinsquellen von verschiedenen Mineralien, insbesondere Spodumen und lithiumhaltigen Tonen, geprägt sind. Die Lithiumproduktion aus Solen konzentriert sich hauptsächlich auf Argentinien, Bolivien, Chile, China und die USA, während die Lithiumproduktion aus Hartgestein (Spodumen) vor allem in Australien, Kanada und den USA erfolgt.

Australien ist mit 42.000 Tonnen Produkt im Jahr 2019 der größte Lithiumproduzent der Welt. Danach folgen Chile, China, Argentinien, Simbabwe und Portugal, die 2019 mit 18.000, 7.500, 6.400, 1.600 bzw. 1.200 Tonnen zu den größten Lithiumproduzenten zählten (NS Energy, 2020). Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass der Beitrag aus dem Recycling-Sektor auf etwa 10 % in 2028 geschätzt wird (Schmidt, 2017).

Eine Prognose von Lithiumangebot und -nachfrage bis 2028 ist in Abbildung 2 dargestellt. Es wird erwartet, dass die durchschnittliche weltweite Lithiumnachfrage für Batterien von rund 350 kt LCE im Jahr 2019 auf über 800 kt LCE im Jahr 2025 und rund 2000 kt LCE im Jahr 2028 steigen wird. Wie aus dem Schaubild hervorgeht, wird bis 2028 eine erhebliche Lücke zwischen Angebot und Nachfrage erwartet (Fernley, 2020) (Canaccord Genuity, 2021).

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

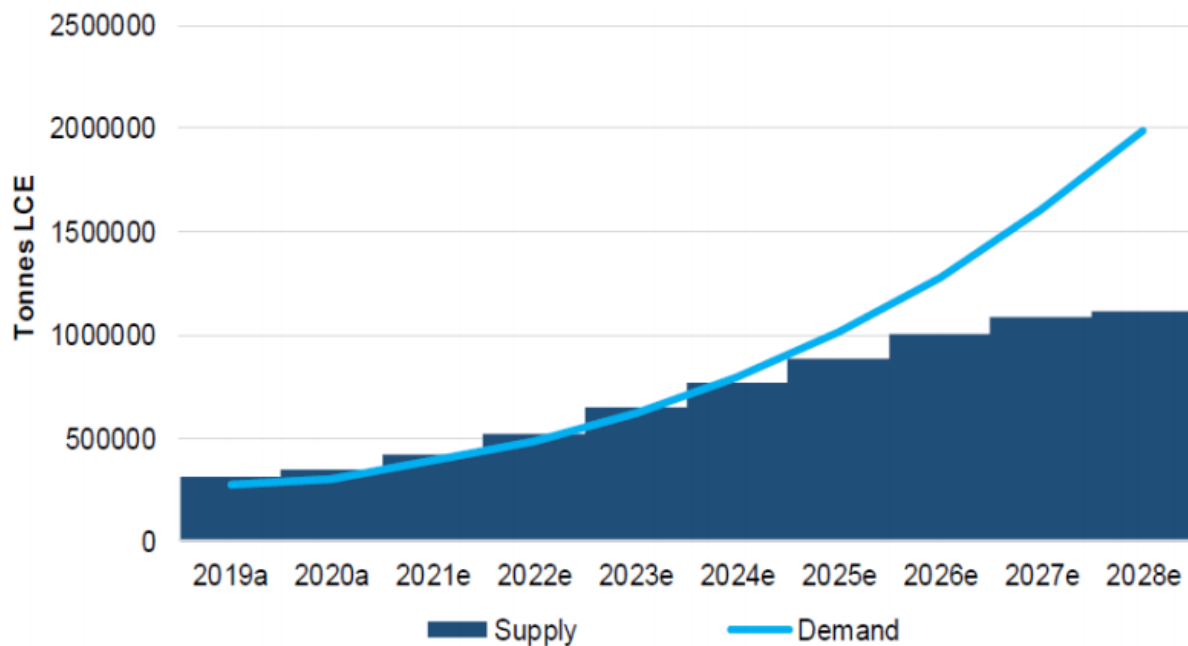


Abbildung 2 Prognosen zu Versorgung und Nachfrage von Lithium (Canaccord Genuity, 2021).

Lithium wird auf dem Rohstoffmarkt nicht als reines Metall gehandelt, sondern meist in Form der beiden wichtigsten Verbindungen, Lithiumcarbonat und Lithiumhydroxid. Für Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) wird auf dem Spotmarkt eine Reinheit von 90,0 % (technische Qualität) und 99,5 % (Batteriequalität) angeboten, während Lithiumhydroxid-Monohydrat ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) üblicherweise mit einer Reinheit von 56,5 % gehandelt wird. In Abbildung 3 sind die durchschnittlichen Preise für Lithium-Karbonat der letzten fünf Jahre dargestellt. In der ersten Hälfte des Jahres 2020 ist die Nachfrage nach Lithiumcarbonat aufgrund der wirtschaftlichen Auswirkungen der weltweiten COVID-19-Pandemie erheblich zurückgegangen. In der zweiten Hälfte des Jahres 2020 ist die Nachfrage nach Lithiumkarbonat jedoch wieder gestiegen, was vor allem auf das starke Wachstum des Marktes für Lithium-Ionen-Batterien zurückzuführen ist (U.S. Geological Survey, 2019), (U.S. Geological Survey, 2020).

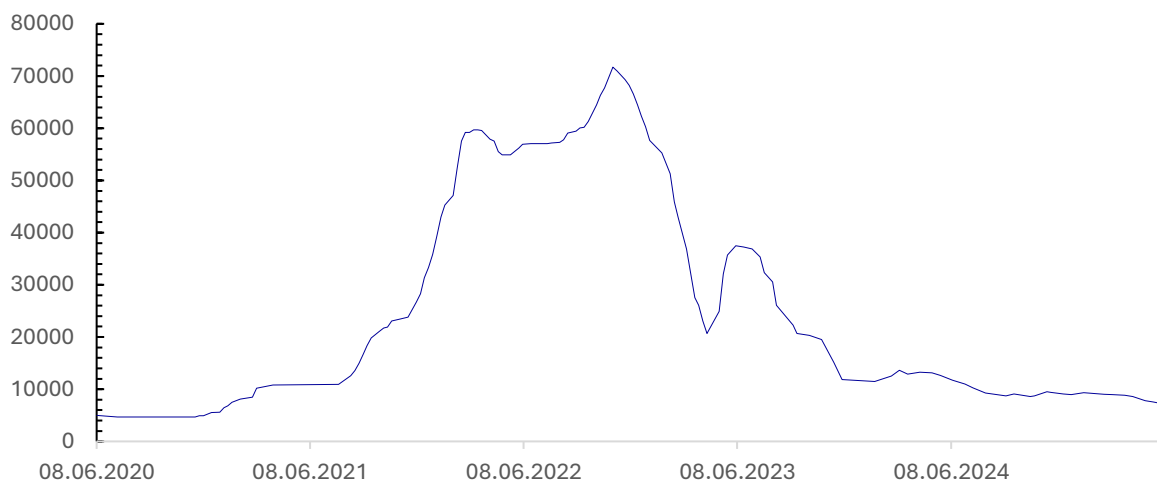


Abbildung 3 Preisentwicklung für LCE je Tonne, nach Trading Economics (Lithium: Wirtschaftliche und finanzielle Bedeutung | 2017-2025 Daten, 2025).

1.2.3.a.2. Markttreiber

Wie bereits erwähnt, wird Lithium nicht als reines Metall auf dem Markt gehandelt, sondern seine Verbindungen werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Obwohl Lithiumkarbonat (Li_2CO_3) im Jahr 2019 einen dominanten Anteil am Lithiummarkt hatte, wird erwartet, dass Lithiumhydroxid-Monohydrat ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) in den folgenden Jahren die höchste CAGR (Compound Annual Growth Rate, durchschnittliche jährliche Wachstumsrate) aufweisen wird, da Verbesserungen bei Batterien eine starke Nachfrage nach $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ geschaffen haben (Fortune Business Insights, 2020).

Neben dem Einsatz in Batterien werden Lithiumverbindungen in der Keramik-, Fett-, Polymer- und Luftbehandlungsindustrie verwendet, wobei die wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien mit 65 % den größten Anteil an der gesamten Lithiumnachfrage ausmachen (U.S. Geological Survey, 2020). Lithiumbatterien können in zwei Segmente unterteilt werden: Einwegbatterien und wiederaufladbare Batterien. Wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien dienen nicht nur als Energiequelle in der Unterhaltungselektronik, sondern werden auch im stationären Bereich und im Transportwesen eingesetzt. Die meisten der heutigen Elektrofahrzeuge (EVs) verwenden eine Form von Li-Ionen-Batterien. Aufgrund der rasanten Entwicklungen bei wiederaufladbaren Batterien gehen die meisten Analysten davon aus, dass Li-Ionen-Batterien zumindest in den nächsten zehn Jahren den größten Teil des Wachstums bei der Energiespeicherung auf allen Märkten ausmachen werden (Mann et al., 2020). Wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien mit hoher Energiedichte treiben die Batterien in vollelektrischen Fahrzeugen (EVs), Plug-in-Hybridfahrzeugen (PEVs) und Hybridfahrzeugen (HEVs) an. Das Wachstum der EV-Technologie sowie die wachsende Besorgnis über die CO₂-Belastung durch Verbrennungsmotoren und die steigenden Kraftstoffkosten haben die Verwendung von Lithium in EV-Batterien weit verbreitet.

Mehrere Analysten haben Prognosen für den Li-Ionen-Batteriemarkt bis 2030 erstellt. Abbildung 9 zeigt die Projektion von („EVO Report 2024 | BloombergNEF | Bloomberg Finance LP“, 2020) für den weltweiten Einsatz von Li-Ionen-Batterien bis 2030 in allen Märkten.

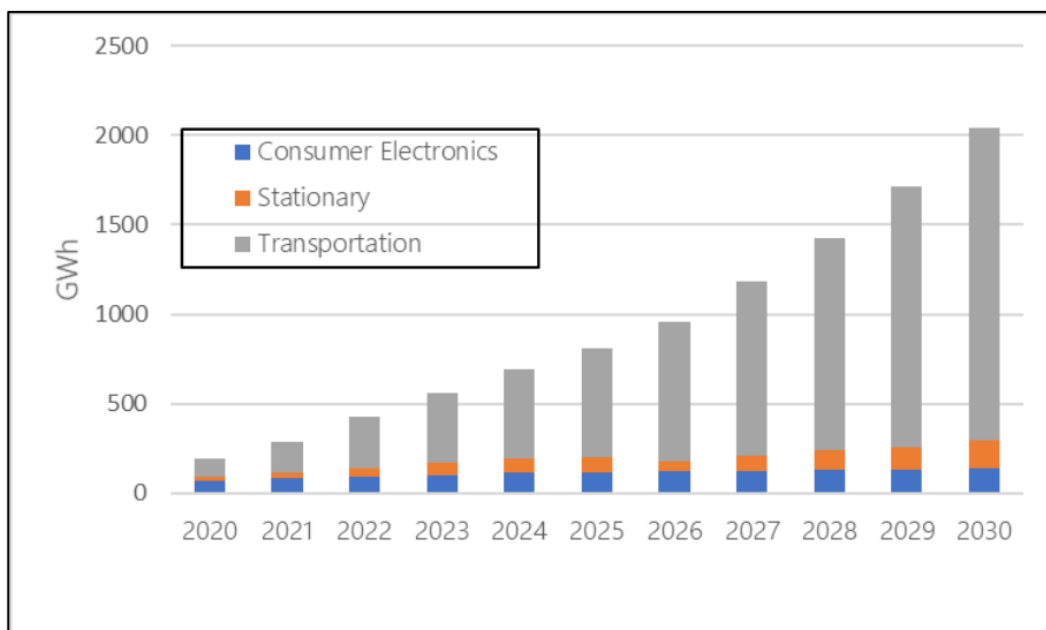


Abbildung 4 Voraussichtlicher weltweiter Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien in allen Märkten („EVO Report 2024 | BloombergNEF | Bloomberg Finance LP“, 2020)

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

Nach dem von BNEF („EVO Report 2024 | BloombergNEF | Bloomberg Finance LP“, 2020) entwickelten Einzelszenario wird der Li-Ionen-Markt für die Bereiche Unterhaltungselektronik, stationäre Speicherung und Verkehr auf knapp über 2 TWh geschätzt, wobei 1,8-TWh auf Li-Ionen Batterien in Fahrzeugen entfallen. Eine weitere Bewertung wurde von der Internationalen Energieagentur (IEA) im Jahr 2020 (IEA, 2020) nur für den Verkehrssektor vorgenommen. Der Bedarf an Li-Ionen-Speichern im Jahr 2030 für Fahrzeuge wird von der IEA auf 1,6-TWh geschätzt (IEA, 2020).

Anfang 2020 wurde eine Markteinschätzung von Mordor Intelligence (Mordor Intelligence, 2020) veröffentlicht, die besagt, dass der asiatisch-pazifische Raum den Weltmarkt im Prognosezeitraum bis 2026 dominieren wird. Trotz dieser Prognose übertraf der europäische Markt für Elektrofahrzeuge im Jahr 2020 erstmals den chinesischen Markt. Der Grund für dieses Wachstum sind die anhaltenden politischen Maßnahmen und Subventionen in Europa, während China die Subventionen für Elektrofahrzeuge reduziert hat. Deutschland zum Beispiel fördert die Einführung von Elektrofahrzeugen stark. Die Bundesregierung hat sich das Ziel gesetzt, bis zum Jahr 2030 7-10 Millionen Elektrofahrzeuge in Betrieb zu haben und plant bis 2030 eine Million Ladestationen im Land zur Verfügung zu stellen. Um dieses ehrgeizige Ziel zu erreichen, hat das Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur ein Anreizprogramm für öffentliche Ladestationen eingeführt (Chase, 2020) (Balzer, 2020).

Europäischen Länder mit führenden Abnahmen von Elektrofahrzeugen sind Norwegen, Island, Schweden und Belgien. In der ersten Hälfte des Jahres 2020 entfielen auf Norwegen etwa 48% der weltweiten EV-Verkäufe (Mordor Intelligence, 2020). Neben Europa investieren verschiedene Länder, Kommunen und Unternehmen in Ladeinfrastrukturen für Elektrofahrzeuge, um die schnelle Entwicklung des Marktes zu unterstützen. Die Zahl der Ladestationen weltweit hat sich in den letzten drei Jahren verdoppelt und hat kürzlich die Marke von 1 Million überschritten. Europa war bei dieser Expansion führend, mit einer Verfünffachung der Ladeinfrastruktur für Elektrofahrzeuge zwischen 2017 und 2020. Im gleichen Zeitraum hat China seine Ladeinfrastruktur um 158 % und die USA um 65 % ausgebaut, während der Ausbau in Japan nur 30 % betrug, da das Land intensiv in Wasserstoff-Brennstoffzellenfahrzeuge investiert hat (Stock, 2020). Abbildung 5 zeigt eine Analyse der IEA (IEA, 2020) sowohl für private als auch für öffentliche Ladestationen nach Ländern.

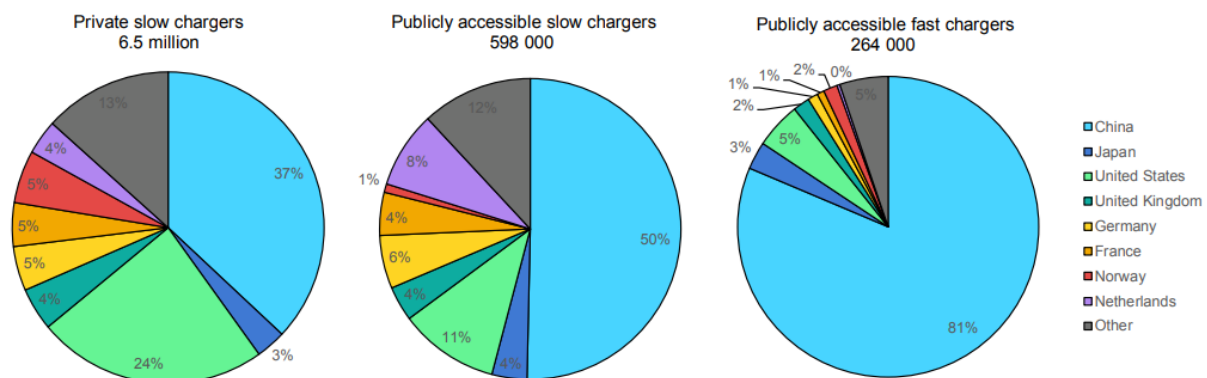


Abbildung 5 Anteil privater und öffentlicher Ladestationen nach Ländern, 2019 (IEA, 2020)

1.2.3.a.3. Marktsegmentierung

Lithium ist ein vielseitiges Metall mit einer breiten Palette von Anwendungsoptionen. Die Möglichkeiten reichen von der Verwendung in Form von Metallen und Mineralien bis hin zu chemischen Verbindungen und Legierungen. In diesem Abschnitt sind Informationen über die wichtigsten industriellen Verwendungen von Lithium zusammengestellt.

Die Hauptverwendung von Lithiummineralen, hauptsächlich Spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) und Petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), sind Glas- und Keramikprodukte, wo sie als Flussmittel oder Glasurmittel dienen. Sie werden auch zur Verringerung der Viskosität und zur Senkung der Temperaturen bei der Glas- und Keramikherstellung verwendet, wodurch die Kosten gesenkt werden können (Kesler et al., 2012) (Kunasz, 2006).

Aufgrund seiner hohen Reaktivität kommt Lithium in der Natur in Form verschiedener chemischer Lithiumverbindungen vor, wie Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), Lithiumchlorid (LiCl), Lithiumhydroxid (LiOH) und Lithiumbromid (LiBr). Lithiumchlorid und Lithiumbromid werden als Trocknungsmittel für Gasströme verwendet, da sie stark hygroskopisch sind. Während Lithiumchlorid üblicherweise in ausgewählten Klimaanlageanlagen, bei der industriellen Entfeuchtung und Trocknung eingesetzt wird, wird Lithiumbromid in Klimaanlageanlagen großer Gebäude verwendet (Kunasz, 2006). Vor allem aber werden Lithiumkomponenten in großem Umfang in Batterien für Elektronik und Elektroautos verwendet. Die Lithiumverbindungen, in der Regel Lithiumhydroxid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Butyllithium und Lithiumcarbonat, sind das wichtigste Ausgangsmaterial für Lithium-Ionen-Batterien (Swain, 2017).

Aufgrund seiner Eigenschaft, das leichteste aller festen Elemente zu sein, eignet sich Lithium hervorragend für die Herstellung von Legierungen mit hohem Festigkeits-Gewichts-Verhältnis. Diese Lithiumlegierungen werden in der Regel in industriellem Maßstab hergestellt. So werden beispielsweise Lithiumlegierungen mit Metallen wie Al, Cd, Cu und Mn in der Luftfahrtindustrie zur Herstellung von Leichtbaukomponenten verwendet. Darüber hinaus werden häufig Lithiumlegierungen mit Ag, Au, Mg und Pb verwendet (Kavanagh et al., 2018). Mg-/Li-Legierungen mit geringer Dichte sind ein attraktives Material für verschiedene Industriezweige wie Maschinenbau und Panzerungen (189 globale Lithiumressourcen), während Al/Li-Legierungen in der Luft- und Raumfahrtindustrie verwendet werden. Cu-/Li-Legierungen werden in der Kupfergussindustrie verwendet, wo Lithium zur Entgasung von Kupfergussstücken dient, um dichtere Werkstücke ohne Lochporosität herzustellen. Während andere Lithiumlegierungen höchstens 2 bis 3 % Lithium enthalten, enthalten Li/Al- und Li/Mg-Legierungen bis zu 7,5 % bzw. 13 % Lithium und sind daher vergleichsweise kostenintensiv (Garrett, 2004).

Lithium wird seit vielen Jahren vor allem in der Glas- und Keramikindustrie verwendet. In den letzten Jahrzehnten ist jedoch die weltweite Nachfrage nach Lithium deutlich gestiegen. Einer der Hauptgründe für die weltweit gestiegene Nachfrage ist die fortschreitende Entwicklung der Elektromobilität und die daraus resultierende hohe Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien. Die Abbildung 6 zeigt den prozentualen Anteil der weltweiten Endnutzung von Lithium im Jahr 2020 (U.S. Geological Survey, 2020). Wiederaufladbare Batterien, bei denen es sich fast ausschließlich um Lithium-Ionen-Batterietechnologien handelt, haben mit 65 % den größten Marktanteil an der gesamten Lithiumnachfrage, gefolgt von Keramik und Glas (18 %), Schmierfetten (5 %), Polymeren (3 %), Stranggusspulver (3 %), Luftaufbereitung (1 %) und sonstigen Verwendungen (5 %) (U.S. Geological Survey, 2020). Lithium-Ionen-Batterien werden in erheblichem Umfang im Automobilsektor für Elektro- und Hybridfahrzeuge, aber auch im Kommunikations- und Verbrauchersektor, z. B. in Laptops, Smartphones und Tablets, verwendet (Roskill, 2020).

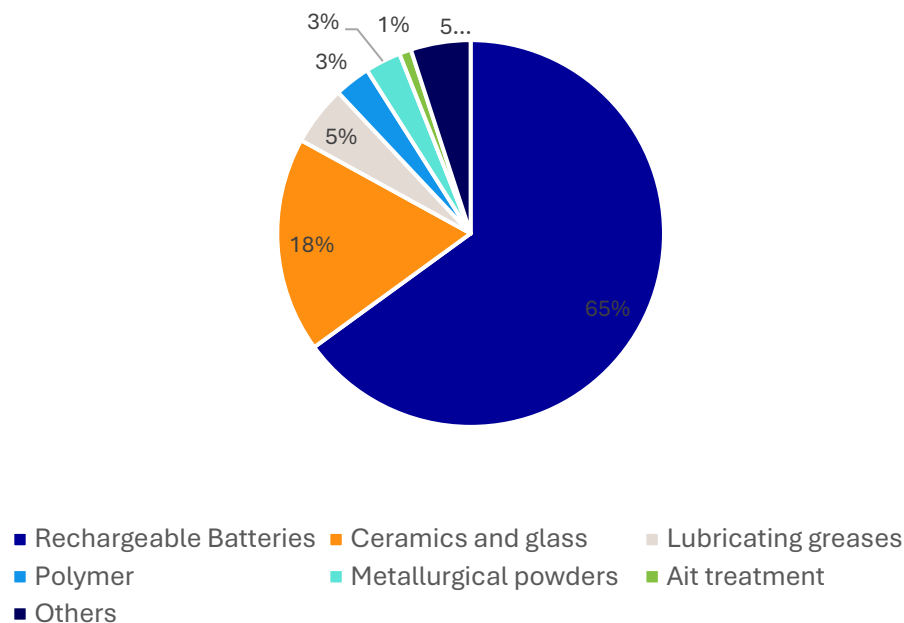


Abbildung 6 Die weltweite Lithiumnachfrage nach verschiedenen Anwendungen im Jahr 2020 (U.S. Geological Survey, 2020).

Abbildung 7 zeigt die prognostizierte Lithiumnachfrage für Li-Ionen-Batterien in Elektronik-, Automobil- und ESS-Anwendungen (Energiespeichersysteme) über den Projektionszeitraum bis 2031. Wie aus dem Schaubild hervorgeht, wird der Lithiummarkt von einem raschen und anhaltenden Wachstum der Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien für den Automobilsektor dominiert werden.

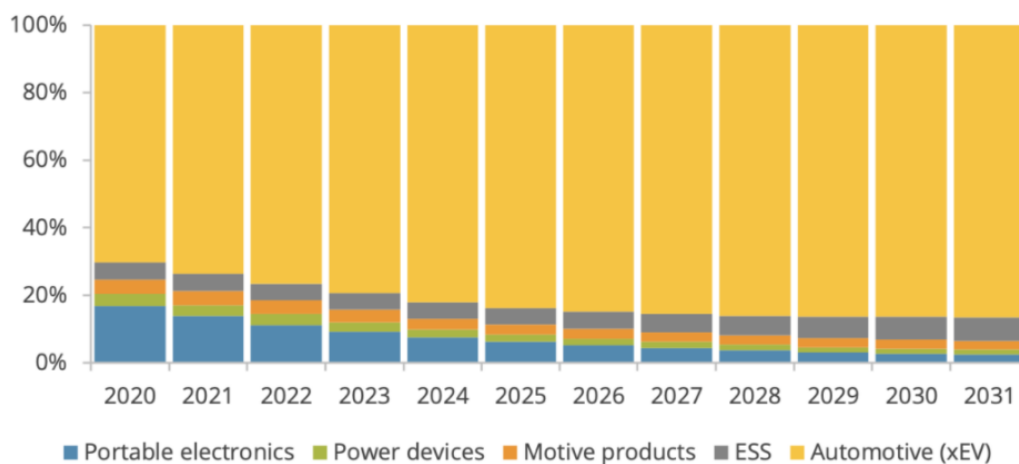


Abbildung 7 Lithiumnachfrage aus wiederaufladbaren Batterieanwendungen nach Endverbrauchssektor, 2020-2031 (Roskill, 2020).

1.2.3.b. Aktuelle technologische Entwicklungen

Neben dem Einsatz als Batteriespeicher in Elektrofahrzeugen wurde in den letzten Jahren Lithium-Ionen-Batterien für die stationäre Energiespeicherung in Betracht gezogen. Akkumulatoren können die Diskrepanz zwischen der Stromnachfrage und dem Angebot aus verschiedenen nicht-dispatchable, also nicht regelbaren, erneuerbaren Energiequellen wie Wind und Sonne ausgleichen (Stampatori et al., 2020). In einer Second Life Anwendung können Batterien als nützliche Ressource für die stationäre Speicherung genutzt werden, nachdem sie den Mindestleistungsbedarf für Elektrofahrzeuge gedeckt hat. Potenzielle Anwendungen wie Flexibilitätsdienste auf der Netzebene und Energiespeicherung hinter dem Zähler in Gebäuden (Cusenza et al., 2019).

Die Versorgungsphase von Lithium-Ionen-Batterien ist derzeit für den größten Teil des Energieverbrauchs und der Umweltauswirkungen im gesamten Lebenszyklus der Batterien verantwortlich. Die Umweltverträglichkeit der Lieferkette von Lithium-Ionen-Batterien ist daher von großer Bedeutung. Das Ziel, den Klimawandel zu bekämpfen bei gleichzeitig stark steigender Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien bringen die technologischen Entwicklungen in der Lieferkette mit sich. In den folgenden Kapiteln wird ein Überblick über die aktuelle Situation und die Zukunftsaussichten der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien einschließlich der wichtigsten Umweltauswirkungen, der Nutzung und der End-of-Life-Phase gegeben.

1.2.3.b.1. Verfügbare Technologien

Li-Ionenakkumulatoren sind die am weitesten verbreitete Batterietechnologie. Der Einsatz in verschiedenen Anwendungen wie tragbarer Elektronik, Elektrofahrzeugen und stationärer Energiespeicherung ist auf hohe Energiedichte, hohe Speicherkapazitäten und geringen Selbstentladung zurückzuführen. In den letzten Jahren wurden verschiedene chemische Verfahren untersucht, um ein optimales Gleichgewicht zwischen Energiedichte, Kosten, Sicherheit und Zuverlässigkeit von Li-Ionen-Batterien zu erreichen. Es gibt fünf Haupttechnologien für Lithium-Ionen-Batterien, die anhand der Zusammensetzung der Kathode klassifiziert werden. Diese Li-Ionen-Batterien sind Lithium-Kobalt-Oxid (LiCoO_2 , abgekürzt LCO), Lithium-Mangan-Oxid (LiMn_2O_4 , LMO), Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4 , LFP), Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (LiNiCoAlO_2 , NCA) und Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (LiNiMnCoO_2 , NMC).

LCO-Batterien werden im Automobilsektor nicht verwendet, obwohl sie aufgrund ihres hohen Kobaltgehalts eine hohe Energiedichte aufweisen. NMC- und NCA-Batterien werden wegen ihrer geringeren Kosten als die anderen Batterien erfolgreich für Elektroautos eingesetzt. Der Kobaltanteil der NMC- (NMC111-Konfiguration - die Zahlen bezeichnen das Verhältnis von Nickel, Mangan und Kobalt) und NCA-Batterien liegt bei 30 % bzw. 14 % (Alves Dias et al., 2018). Während die Verwendung verschiedener chemischer Lösungen von Batteriezellen von einem Autohersteller zum anderen variiert, sind NMC-Zellen mit einem Anteil von 42 % am EV-Markt die an der weitesten verbreiteten Option. Allerdings bevorzugt nur Tesla in erster Linie NCA-Zellen. Avicenne Energy 2018 (Energy, 2018) schätzt, dass der Marktanteil von NMC-Zellen im Jahr 2025 bei 70 % liegen wird. Die Anwendung von LFP-Batterien ist bei Hybrid-, Plug-in-Fahrzeugen und Elektrobussen begrenzt, da ihre spezifische Energie geringer ist. Dennoch hat dieser Zelltyp die Aufmerksamkeit des Autoherstellers Tesla auf sich gezogen, um in einer neuen Batteriemontagetechnologie, dem so genannten "Cell-to-Pack", eingesetzt zu werden, bei dem die Zellen direkt in das Batteriepaket ohne transitive Module integriert werden. Dies bedeutet, dass der Volumennutzungsgrad eines Batteriepakets erhöht wird, wodurch die Menge an Materialien im Batteriepaket reduziert wird, wodurch der Wirkungsgrad erhöht und die niedrige spezifische Energie der LFP-Zellen kompensiert wird (Stampatori et al., 2020).

Der Kobaltgehalt herkömmlicher Lithium-Ionen-Batterien und die maximale Kapazität (ca. 200 mAh/g), die sie bieten können, haben Forscher dazu veranlasst, verschiedene Lösungen zu entwickeln, um die Leistung zu verbessern und den Bedarf an Kobalt in diesen Batterien aufgrund ihrer hohen Kosten zu verringern. Li-reiche und Ni-reiche Übergangsmetalloxid- und Hochspannungs-Li-Ionen-Batterien sind einige der vielversprechenden Lösungen. Aufgrund ihrer überlegenen theoretischen Kapazität (>250 mAh/g), ihres hohen chemischen Potenzials, ihrer hohen Entladekapazität, ihrer thermischen Stabilität und ihrer geringeren Kosten haben sich Li-reiche schichtförmige Übergangsmetalloxydbatterien als vorteilhafter erwiesen als herkömmliche Batterien. Der irreversible Kapazitätsverlust während des ersten Zyklus und der Spannungsabfall bei weiteren Zyklen sind jedoch die größten Nachteile dieser Batteriesysteme mit hoher Energiedichte (Kim et al., 2019). Ni-reiche NMC-Kathoden haben mit den jüngsten Entwicklungen im Bereich der Elektrofahrzeuge ebenfalls Interesse geweckt. NMC-Kathoden mit hohen Nickelkonzentrationen, wie NMC442, NMC622 und NMC811, haben eine höhere Ladekapazität. Die für die Ladung erforderliche hohe Spannung (4,5-5,0 V) führt jedoch zu einem Phasenübergang von NiO und zur Zersetzung des Elektrolyten, da der herkömmliche Elektrolyt auf Karbonatbasis bei einer Spannung von mehr als 4,4 V instabil wird (Kim et al., 2019).

Aus heutiger Sicht werden die traditionellen Lithium-Kobalt-Oxid-Batterien, Lithium-Mangan-Oxid-Batterien und andere technische Verfahren durch die Lithium-Eisen-Phosphat-Batterietechnologie ersetzt (Lou & Li, 2013). Auch ternäre Lithium-Ionen-Batterien werden immer ausgereifter, und diese Technologie wird allmählich zum Mainstream. Die groß angelegte Produktion und der Verkauf des amerikanischen Tesla Model 3 haben die Anwendbarkeit der ternären Lithiumbatterien weiter demonstriert (Gao, 2019). Abgesehen von der Tatsache, dass die bestehenden Lithium-Ionen-Batteriechemien voraussichtlich noch etwa zehn Jahre lang im Mainstream-Einsatz bleiben werden (Steen et al., 2017), setzen die Elektroautohersteller in den USA und Europa ihre Hoffnungen auf Lithium-Ionen-Batterietechnologien der nächsten Generation, wie Lithium-Ionen-Festkörperbatterien und Lithium-Ionen-Sekundärbatterien (Lithium-Schwefel-Batterie und Lithium-Luft-Batterie), da sie eine höhere Energiedichte aufweisen (Shen & Wang, 2019).

1.2.3.b.2. Zukünftige alternative Technologien

Das schnelle Wachstum des E-Fahrzeugmarktes hat die Bedenken hinsichtlich der nachhaltigen Versorgung mit Batteriematerialien verstärkt. Diese Bedenken ergeben sich aus den sozialen und ökologischen Auswirkungen der derzeitigen Produktionstechnologien für Kobalt und Lithium (Thies et al., 2019) sowie aus den erwarteten Versorgungsengpässen (Van den Brink et al., 2020) (Weil et al., 2018). Da sich die Batterietechnologie derzeit schnell weiterentwickelt, werden für die Zukunft neue und verbesserte chemische Zusammensetzungen für die Batterien erwartet. Zu den Batterien der neuen Generation gehören fortschrittliche Lithium-Ionen-Batterien (z. B. NCX-Chemien, wobei X entweder für Al oder Mn steht) (Pillot, 2018) oder neuartige Lithium-Ionen-Batterien (z. B. Lithium-Schwefel-Batterien (Li-S), Lithium-Luft-Batterien (Li-Air), Batterien mit organischen Elektroden, Festkörperbatterien und Li-CO₂-Batterien) (Kim et al., 2019).

Bis 2030 wird prognostiziert, dass gängige Batterietypen wie NCM111, NCM523, NCM622, NCM811 und NCM955 Batterien auf dem Markt weiterentwickelt werden (EERE, 2020). Die spezifische Energie auf Packungsebene für NCM955-Grafit (Si) wird mit 202 Wh/kg angenommen, was 25 % höher ist als die von NCM111 (160 Wh/kg). Durch die Zellchemie wird davon ausgegangen, dass sich die Lebensdauer auf etwa 15 Jahre erhöht, (EUROPEAN COMMISSION, 2016). Es wird zu dem erwartet, dass mit der nächsten Generation von Li-S-Batterien eine sehr hohe theoretische Kapazität (1675 mAh/g) erreicht werden kann, und dass der reichlich vorhandene Schwefel einen Wettbewerbsvorteil darstellen kann.

Allerdings gibt es einige technische Hindernisse, die die Massenvermarktung von Li-S-Batterien behindern. Zu diesen technischen Hindernissen gehören das niedrige elektrochemische Potenzial, die geringe elektrische Leitfähigkeit und die Ausdehnung der Schwefelelektrode während der Li-Ionen-Einlagerung, die dazu führt, dass das Material reißt und sich vom leitenden Netzwerk der Elektrode löst. Darüber hinaus wird der Shuttle-Mechanismus, der eine Selbstentladung, einen allgemein niedrigen Coulomb-Wirkungsgrad und einen Kapazitätsverlust verursacht, durch die Auflösung von Zwischenreaktionsprozessen im Elektrolyten gebildet (Stampatori et al., 2020).

Eine weitere attraktive Technologie für Lithiumbatterien mit hoher Kapazität sind Lithium-Luft-Batterien mit einer theoretischen Energiedichte von 3500 WH/kg. In Lithium-Luft-Batterien wird in der Regel ein Lithiummetall als Anode und eine Kohlenstoffmatrix mit einem Katalysator als Kathode verwendet. Es können vier verschiedene Formen von Elektrolyten verwendet werden: aprotische, wässrige, gemischte und feste. Die Reversibilität des elektrochemischen Prozesses kann durch eine Reihe von Reaktionen verringert werden, die durch das Vorhandensein von N₂, CO₂ und H₂O in der Umgebungsluft ausgelöst werden. (Kim et al., 2019).

Eine weitere Technologie die momentan erforscht wird sind Festkörperbatterien, deren wichtigste charakteristische Komponente der Festelektrolyt ist. Festelektrolyte können in drei verschiedenen Formen auftreten: anorganisch, polymer und als Dünnschicht. Oxidische Elektrolyte, die zu den anorganischen Elektrolyten gehören, haben aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität, ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, ihrer Leitfähigkeit und ihrer guten Sicherheit große Beachtung gefunden. Aufgrund ihrer mangelnden Flexibilität und der hohen Kosten für das Scale-up konnten sie jedoch noch nicht kommerziell genutzt werden. Schwefelhaltige Festelektrolyte zeichnen sich durch eine höhere elektrische Leitfähigkeit aus, aber ihre geringe Oxidationsstabilität und sehr schlechte Kompatibilität mit Elektroden sind die größten Nachteile. Polymere Festelektrolyte zeichnen sich dagegen durch eine hohe Stabilität mit Li-Metall, gute Flexibilität und einen niedrigen Schermodul aus. Sie haben jedoch auch Nachteile, wie z. B. geringe thermische Stabilität, niedrige Ionenleitfähigkeit und niedriges chemisches Oxidationspotential. Dünnschicht-Festkörperelektrolyte zeichnen sich im Vergleich zu herkömmlichen Li-Ionen-Batterien durch eine höhere Energiedichte, Kompaktheit und Flexibilität im Anwendungsdesign (Kim et al., 2019). Sowohl für die stationäre Speicherung als auch für Elektrofahrzeuge zeigen Lithium-Metall-Polymer-Festkörperbatterien (LMP) eine vielversprechende Leistung. Sie bieten auch einige Vorteile bei den Emissionseinsparungen während der Herstellung im Vergleich zu herkömmlichen Li-Ionen-Batterien (Vandepaer et al., 2017). Dennoch haben sich diese Batterien aufgrund ihres geringen technologischen Reifegrads und ihrer hohen Kosten am Markt nicht durchgesetzt. Es wird geschätzt, dass die Kosten für Festkörperbatterien bis 2026 im Bereich von 400-800 \$/kWh liegen werden und dass ihr Marktanteil auf Luxus- und Oberklassefahrzeugen begrenzt sein wird (Research and Markets, 2019).

Eine aktuelle Prognose, in der die künftige Nachfrage nach wichtigen Batteriematerialien durch die Entwicklung umfassender globaler Szenarien quantifiziert wird, ist in Abbildung 8 dargestellt (Xu et al., 2020).

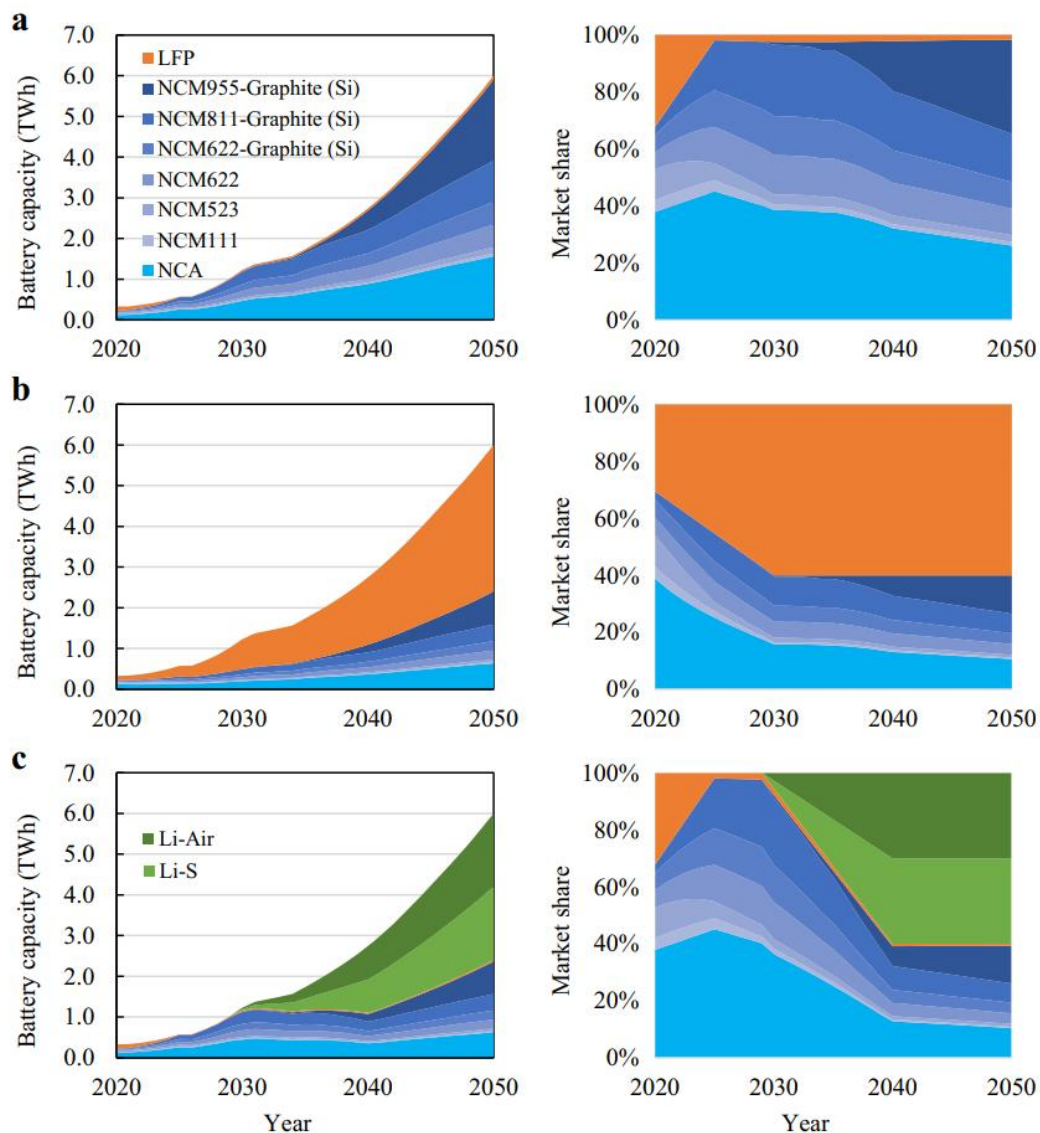


Abbildung 8 Marktanteile der wichtigsten Batterien (NCX, LFP, Li-S/Air) bis 2050 (Xu et al., 2020)

1.2.3.b.3. Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Die massive Zunahme batteriebetriebener Geräte und Fahrzeuge in den letzten 20 Jahren hat die Bemühungen zur Ermittlung von Möglichkeiten zur Reduzierung und Wiederverwendung von Batterien und Komponenten beschleunigt (Stampatori et al., 2020). Für Li-Ionen-Batterien, die das Ende ihrer Lebensdauer erreicht haben und nicht mehr für Elektrofahrzeuge verwendet werden können, gibt es derzeit drei alternative Lösungen: Wiederaufbereitung, Wiederverwendung und Recycling. (Quelle ?)

Die Idee der Wiederaufbereitung einer Batterie wurde vorgebracht, weil die Leistungsver schlechterung nicht gleichmäßig über alle Zellen der Li-Ionen-Batterie verteilt ist, sondern nur einen begrenzten Teil der Zellen betrifft. Sobald die betroffenen Zellen ordnungsgemäß lokalisiert und aus dem Akkupack entfernt wurden, ist es möglich, den Akku wieder aufzufüllen und für weitere EV-Anwendungen nutzbar zu machen. Mithilfe fortschrittlicher Screening-Methoden kann das Alter der Zellen genau bestimmt

oder die verbleibende Nutzungsdauer der Batterie abgeschätzt werden (Lai et al., 2018) (X. Li et al., 2017). Mit der Wiederverwendung wird angestrebt, Batterien, die eine Leistung von weniger als 80 % aufweisen und nicht mehr für EV-Anwendungen genutzt werden können, für alternative Anwendungen, wie z. B. die stationäre Speicherung, zu verwenden. Neben der Erneuerung beschädigter Zellen ist auch die Neukonfiguration der Module oder Packs einschließlich eines neuen Batteriemanagementsystems (BMS) Teil der Wiederverwendung (Miao et al., 2019).

Das Recycling, zielt darauf ab, über 80 % der Materialien aus der verbrauchten Li-Ionen-Batterie zurückzugewinnen. Aufgrund der großen Unterschiede in der Materialchemie der heutigen Batterieanwendungen besteht jedoch eine besondere Herausforderung für die Standardisierung und Hochskalierung der Recyclingverfahren (Chen et al., 2019). Die Rückgewinnung von Kobalt, einem hochwertigen Mineral, bildet die Grundlage vieler bestehender Recycling-Geschäftsmodelle (Heelan et al., 2016). Um die Abhängigkeit von diesem hochwertigen Mineral zu verringern, versuchen die Batteriehersteller jedoch, auf Batterietechnologien umzusteigen, die weniger Kobalt- und mehr Nickelanteile enthalten. Dies bedeutet, dass die wirtschaftliche Tragfähigkeit künftiger Recycling-Geschäftsmodelle geringer werden könnte. Für Li-Ionen-Batterien gibt es derzeit drei wichtige Recyclingtechnologien: Pyrometallurgie, Hydrometallurgie und direktes Recycling. Während die ersten beiden Technologien bereits ausgereift sind und bald in industriellem Maßstab eingesetzt werden, befindet sich das direkte Recycling noch im Pilotmaßstab (Chen et al., 2019). Es gibt auch andere Methoden, die sich noch in einem sehr frühen Stadium der Forschung befinden. In einigen Fällen liefern diese Methoden vielversprechende Ergebnisse, auch wenn sie in der Regel auf sehr spezifischen chemischen Verfahren beruhen (Sieber et al., 2019).

Programme für das Recycling von Blei-Säure-Batterien werden bereits seit vielen Jahren durchgeführt. Allein in den USA liegt die Recyclingquote für Blei-Säure-Batterien dank bestehender Gesetze und der Infrastruktur zum Sammeln der Altbatterien bei etwa 99 %. Die Verwendung von Lithium-Ionen-Batterien ist noch sehr neu und daher ist die Infrastruktur noch nicht so weit entwickelt, um eine ähnlich hohe Erfolgsquote wie bei Blei-Säure-Batterien zu erreichen (Miao et al., 2019).

1.2.4. Lithium Ressourcen/Reserven und Produktionsmengen (Hydrosion/EnBW)

1.2.4.a. Ressourcen/Reserven

Aufgrund erweiterter Explorationstätigkeit haben die identifizierten Lithiumressourcen weltweit erheblich zugenommen und belaufen sich auf insgesamt rund 86 Millionen Tonnen (U.S. Geological Survey, 2021). Die gewinnbaren Reserven für Argentinien, Australien, Kanada, Chile, China, die Vereinigten Staaten, Simbabwe und andere Länder sind in Tabelle 4 aufgeführt. Es handelt sich dabei um dynamische Angaben, d.h. sie können sich reduzieren, wenn Erz abgebaut wird und (oder) die Durchführbarkeit der Gewinnung aus technischen, politischen oder wirtschaftlichen abnimmt. Andererseits können sie weiter zunehmen, wenn zusätzliche (bekannte oder kürzlich entdeckte) Lagerstätten erschlossen werden oder derzeit genutzte Lagerstätten gründlicher erforscht werden und (oder) neue Technologien oder wirtschaftliche Variablen ihre wirtschaftliche Machbarkeit verbessern (U.S. Geological Survey, 2021).

Tabelle 4 Überblick weltweiter Lithium-Reserven (nach (U.S. Geological Survey, 2021)).

Länder	Reserven (Tonnen)
USA	750.000
Argentinien	1.900.000
Australien	4.700.000
Brasilien	95.000
Kanada	530.000
Chile	9.200.000
China	1.500.000
Portugal	60.000
Zimbabwe	220.000
Andere Länder	2.100.000
Gesamt	21.000.000

Die wichtigsten Förderländer von Lithium sind derzeit Australien, Chile und China. Fünf Betriebe zur Mineralgewinnung in Australien, jeweils zwei Solebetriebe in Argentinien und Chile sowie zwei Sole- und ein Betrieb zur Mineralgewinnung in China machen den größten Teil der weltweiten Lithiumproduktion aus. Aufgrund von Überproduktion und gesunkenen Preisen im Jahr 2020 haben mehrere etablierte Lithiumförderunternehmen ihre Kapazitätserweiterungspläne verschoben. Beispielsweise stellten einige jüngere Bergbauunternehmen in Australien und Kanada die Produktion vollständig ein (U.S. Geological Survey, 2021).

Lithium-Lagerstätten (Abbildung 9) lassen sich grob in drei Typen unterscheiden: Solen und damit verbundene Evaporite, Pegmatite und Sedimentgesteine. Schätzungen zur Folge stellen allein lithiumhaltige Solen 58 Prozent des weltweiten Vorkommens dar. Pegmatite (einschließlich mit Lithium angereicherter Granite) bilden 26 %, Lithium-Tone (Hectorit), 7 % und Lithiumzeolithe (Jadarit) 3 % der weltweiten Lithiumressourcen. Hoch mineralisierte Tiefenwässer, wie sie im Rahmen geothermischer Aktivitäten und im Erdölsektor gewonnen werden, haben jeweils einen Anteil von 3 % (Bradley et al., 2017).

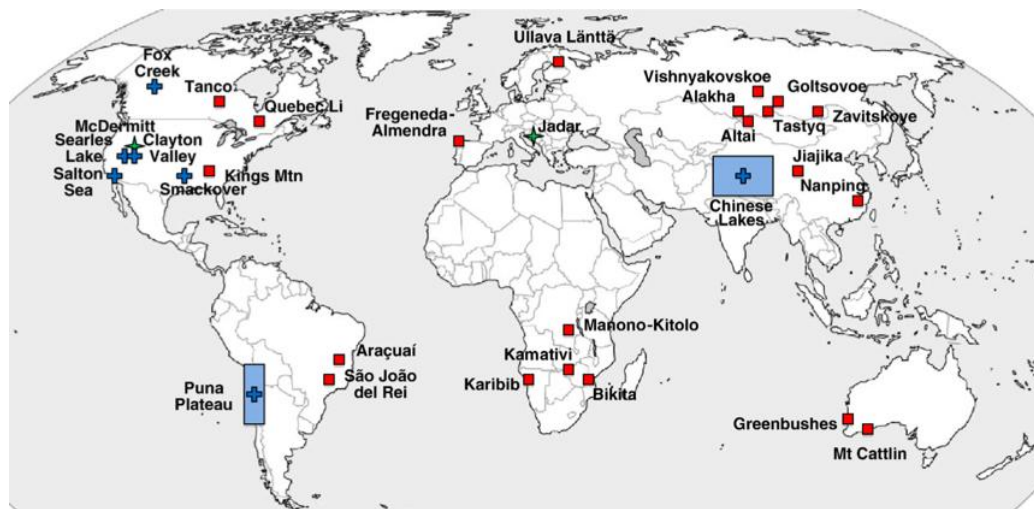


Abbildung 9 Überblick der weltweiten Lithiumlagerstätten: Pegmatite (Quadrat), Solen (Kreuz) und Sedimentgestein (Stern). Die großen Salzseen Südamerikas (Chile – Argentinien – Bolivien) und Chinas sind in Form blauer Rechtecke dargestellt (Kesler et al., 2012).

1.2.4.a.1. Lithium in Solen

Salzseen bzw. salzhaltige Grundwässer gelten als derzeit wichtigste und wirtschaftlich attraktivste Lithiumlagerstätten. Die meisten dieser Lagerstätten beherbergen zusätzlich lakustrine Evaporite, entstanden durch die Verdunstung in Binnengewässern. Die Konzentration der Lithiumsalze liegt zwischen 200 und 1400 ppm (Gruber et al., 2011).

Derzeit wird Lithium vor allem in Chile (Salar de Atacama), Argentinien (Salar de Hombre Muerto), USA (Silver Peak, Nevada) sowie in China (Zhabuye Lake, Tibet; Taijinaier Lake, Qinghai) gewonnen. Der Salar de Atacama gilt aktuell als weltweit größte Lagerstätte zur Gewinnung von Lithiumcarbonat (Li_2CO_3). Eine Zusammenstellung lithiumreicher Sole-Vorkommen Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5 Geschätzte Lithiumressourcen (Mio. t) ausgewählter Solevorkommen. Zusammenstellung nach (Kesler et al., 2012) und (Gruber et al., 2011); k.A. = keine Angabe.

Lagerstätte	Ø Li-Konzentration (ppm)	Li (Mio. t)
Uyuni, Bolivia	530	10,2
Atacama, Chile	1400	6,30
Qaidam, China	300	2,02
Zabuye, China	680	1,53
Olaroz, Argentina	700	1,50
Rincon, Argentina	330	1,10
Diablillos, Argentina	k.A.	0,90
Taijinar, China	k.A.	0,90
Hombre Muerto, Argentina	520	0,80
Sal de Vida, Argentina	k.A.	0,30
Clayton Valley, USA	k.A.	0,20
Damxung, China	400	0,18
Total		21,60

Es gibt weitere lithiumhaltige Salzseen, die jedoch noch nicht zum Abbau genutzt werden. So zum Beispiel der Salar de Uyuni in Bolivien, der mit einer Fläche von etwa 10.000 km² den weltweit größten Salzsee darstellt. Aufgrund seiner enormen Fläche wird das Lithiumvorkommen trotz einer vergleichsweise niedrigen Lithiumkonzentration von ca. 0,05 % auf 10,2 Millionen Tonnen (Gruber et al., 2011) geschätzt.

Neben Salzseen können auch Tiefenwässer in Abhängigkeit ihrer Bildungsbedingungen über interessante Lithiumkonzentrationen verfügen. Es gibt verschiedene Ansätze zur Erklärung der Herkunft der hohen Lithiumgehalte (Gruber et al., 2011):

- Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen zwischen älteren Evaporiten und dem Tiefenwasser
- Eintrag aus Verwitterungsmaterial magmatischer Gesteine
- Hydrothermale Einflüsse

Lithiumreiche Solen sind unter anderem aus der Erdölindustrie bekannt wie zum Beispiel das Lithiumvorkommen der Smackover-Formation der amerikanischen Golfküstenregion (Collins AG, 1976).

Auch im Bereich der Tiefengeothermie kann Lithium ein bedeutendes Co-Produkt darstellen ("geothermal lithium"). In Cerro Prieto, Mexiko (Mercado & Hurtado, 1992), El Tatio, Chile (Cortecchi, G. et al., 2005), Wairakei, Neuseeland (Mroczek et al., 2015) und Cesano, Italien (Pauwels & Fouillac, 1990) wird seit geraumer Zeit Jahren an der Produktion von Lithiumsalzen aus heißen Thermalwässern geforscht. Die Lithiumgehalte liegen dort zwischen 10 und 400 mg/L. Erste Erfahrungen konnten auch in Salton Sea, Kalifornien gemacht werden ([Maimoni, 1982], [Patel, 2011]). Für diesen Standort wurden Pläne zur kommerziellen Lithium-Gewinnung bereits 2011 angekündigt (Wald, 2011), sind aber bis heute nicht realisiert worden.

In Europa birgt neben Cesano in Italien und der Region Cornwall in England, der Oberrheingraben (ORG) ein erhebliches Potential für die Li-Gewinnung aus geothermischen Tiefenwässern. Die Tiefenwässer weisen dabei Lithiumkonzentrationen von bis zu 200 mg/L auf (u.a. [Aquilina et al., 1997], [Sanjuan et al., 2016]).

1.2.4.a.2. Oberrheingraben (ORG)

Der Oberrheingraben ist eine ca. 300 km lange, 35 km bis 40 km breite NNE-SSW streichende, intrakontinentale Extensionsstruktur im zentraleuropäischen Alpenvorland (Pflug, 1982). Das Gebiet weist die höchsten geothermischen Temperaturgradienten in Deutschland auf: gegenüber dem Durchschnittswert von 30 K/km steigen die Werte lokal auf bis zu 110 K/km an (Pribnow & Schellschmidt, 2000).

Im Bereich der Grabenrandverwerfungen, aber auch im Grabeninneren ist der Untergrund von einem komplexen geologisch-tektonischen Strukturinventar durchzogen. Parallel zu den Haupttrandverwerfungen finden sich eng gestaffelt NNE-SSW verlaufende Störungen. Entlang dieser Verwerfungen bildeten sich Bruchzonen mit einem vertikalen Gesamtversatz von bis zu mehreren tausend Metern.

Das geothermische Reservoir wird dabei - je nach Standort - in einer Tiefe zwischen 2.500 m bis 5.000 m erschlossen. Zielhorizonte sind vornehmlich der Buntsandstein, das Rotliegende und/oder das kristalline Grundgebirge. Die Wässer sind dem NaCl-Typ zu zuordnen und charakterisieren sich durch eine vergleichsweise hohe Mineralisation (Gesamtlösungsinhalt > 100 g/L). Neben einer recht ähnlichen Verteilung der Hauptelemente, ist den Tiefenwässern eine relative Anreicherung an Alkali- und Erdalkalimetallen und Schwermetallen (Blei, Arsen, Cadmium) gemein.

Eine ausführliche Beschreibung der hydrochemischen Zusammensetzung der Tiefenwässer im Oberrheingraben ist in der Literatur gegeben (u.a. [Pauwels et al., 1993], [Aquilina et al., 1997], [Sanjuan et al., 2016]). Tabelle 6 zeigt eine Zusammenstellung der im ORG untersuchten Tiefenwässern bezüglich ihrer Standortbedingungen, Lithiumkonzentration sowie Lithiumisotopenverhältnisse.

Ausgehend von einer mittleren Lithiumkonzentration von 150 mg/L und einer Förderrate von 50 L/s könnte an den Bestandsanalgen somit im ORG Lithiumchlorid (mit einem Lithiumgehalt von 16,3 % gegenüber reinem Lithium) in der Größenordnung von ca. 1.400 t pro Jahr produziert werden. Die Lithiummenge (Lithiumkonzentration ca. 150 mg/L; Förderrate ca. 30 L/s), die beispielsweise in der Geothermieranlage in Bruchsal bei 8.000 Betriebsstunden jährlich gefördert wird, ist nach Aussage des Betreibers ausreichend für die Produktion von etwa 20.000 Batterien (Annahmen: 60 kWh Batteriekapazität, Lithiumgewinnungsrate 0,7).

Tabelle 6 Teilergebnisse der im Oberrheingraben gewonnen Tiefenwasserproben nach (Sanjuan et al., 2016).

Name	Bohrstelle	Reservoir	Alter	TDS (g/L)	Li (mg/L)	d ⁷ Li (‰)	d ¹¹ B (‰)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
GTLA-1	Geothermie Landau	Granit	Karbon	106	179	1,0	1,91	0,711512
GTLA-1	Geothermie Landau	Granit	Karbon	106	182			
INSH	Geothermie Insheim	Granit	Karbon	107	168	1,4	1,74	0,711513
GPk-2	Geothermie Soultz	Granit	Karbon	99	173	1,4	3,32	0,711319
GRT-1	Geothermie Rittershoffen	Granit	Karbon	101	190	1,1	1,83	0,711466
CRON	Geothermie Cronenbourg	Sediment-gestein	Trias (Bunt-sandstein)	104	210			0,7118
GBRU-1	Geothermie Bruchsal	Sediment-gestein	Trias- Perm	121	159	1,7	1,78	0,715028
GBRU-1	Geothermie Bruchsal	Sediment-gestein	Trias-Perm	125	166			
BUHL	Geothermie Bühl	Sediment-gestein	Trias (Bunt-sandstein)	201	41,0			0,7098
BUHL	Geothermie Bühl	Sediment-gestein	Trias (Bunt-sandstein)	201	41,2			
LA-113	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Eozän	19,0	10,5	8,4	13,00	0,710196
LA-107	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Eozän	15,1	6,9	9,7		
LA-95	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Oligozän	49	19,0	7,0		
LA-134	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Oligozän	49	24,5	8,2	18,37	0,709394
LA-53	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Oligozän	48	20,2	7,3	21,60	0,709407
LA-15	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Oligozän	72	23,0	7,3	22,07	0,709422
LA-7	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Oligozän	102	20,9	7,1	21,10	0,709438
LA-33	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Oligozän	95	29,4	8,0		
LA-42	Ölfeld Landau	Sediment-gestein	Oligozän	101	23,9	8,5		
NDL-101	Ölfeld Scheibenhart	Sediment-gestein	Oligozän	145	39,7	7,6	30,24	0,709934
NDL-102	Ölfeld Scheibenhart	Sediment-gestein	Oligozän	91	17,6	12,6	29,63	0,708601
RB-1	Geothermie Riehen	Sediment-gestein	Trias (Muschelkalk)	15,6	4,5	6,8	8,76	0,710075
ESC-04	Ölfeld Eschau	Sediment-gestein	Jura (Dogger)	280	72,0	8,3	30,80	0,709520

Aus Tabelle 6 wird deutlich, dass die Li-Isotopensignatur der geothermischen Tiefenwässer (mit Ausnahme Riehen, hier bildet der Muschelkalk das geothermische Reservoir) deutlich niedriger sind als die der übrigen untersuchten Tiefenwässer. Die Werte von ^7Li (und ^{11}B) liegen hierbei zwischen 1,0 - 1,7 ‰ (1,7 - 3,3 ‰), während sie für die andern Standorte Werte zwischen 6,8 - 12,6 ‰ (8,8 - 30,8 ‰) schwanken. Die Li- und B-Signatur oben genannter geothermischer Wässer unterscheidet sich somit deutlich von der äquivalenten Meerwasser-Signatur von $31 \pm 0,5$ ‰ bzw. $39,5 \pm 1,0$ ‰ ([Vengosh et al., 1991], [Millot et al., 2010]).

In einer Studie zur Wasser-Gestein-Wechselwirkungen konnten [Millot et al., 2010] zeigen, dass der Li-Isotopenfraktionierung stark temperaturabhängig ist. Ihre Untersuchungen konzentrierten sich auf Interaktionen zwischen Meerwasser und Basalt. Die Li-Isotopenfraktionierungswerte reichten dabei von +19,4 ‰ ($D_{\text{Lösung} - \text{Gestein}}$) bei 25 °C bis +6,7 ‰ bei 250 °C. Aus ihren Experimenten konnten [Millot et al., 2010] die Bedeutung der Li-Isotopenfraktionierung während der Bildung lithiumhaltiger Sekundärmineralen aufzeigen und eine empirische Beziehung zwischen der Li-Isotopenfraktionierung zwischen Lösung und Gestein in Abhängigkeit von der Temperatur ($D_{\text{Lösung} - \text{Gestein}} = 7847/T(\text{K}) - 8.093$) ableiten.

Unter der Annahme einer ähnlichen Isotopenfraktionierungen, implizieren die in Tabelle 6 aufgeführten Li-Signaturen der geothermischen Tiefenwässer ($d^7\text{Li} = 1$ ‰ - 1,7 ‰) unter Gleichgewichtsbedingungen $d^7\text{Li}$ -Werte für das Reservoirgestein von -6,0 bis -6,7 ‰. Solche Werte sind nicht charakteristisch für Granit ($d^7\text{Li}$ von -2 ‰ bis +2 ‰), sondern entsprechen eher Karbonatsedimenten ([Coplen et al., 2002]). Der Vergleich der Li-B-Sr-Isotopensignaturen ergibt jedoch ein widersprüchliches Bild, sodass Karbonatsedimente als Quellmaterial nicht für alle Proben aus Tabelle 6 nachvollzogen werden können.

Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kommen [Sanjuan et al. (2010)] für den Geothermiestandort Soultz-sous-Forêts. Für das 200 °C heiße geothermische Tiefenwasser sind $d^7\text{Li}$ -Werte von -0,4 ‰, -0,1 ‰ und 0,6 ‰ dokumentiert. Eine höhere Temperatur lässt die Na-Li-Geothermobarometrie für das Reservoir erkennen. [Kharaka et al., 1982] hat diese Methode für Formationswässer in Sedimentbecken entwickelt. Nach [Sanjuan et al., 2010] haben die meisten Gleichgewichtsreaktionen bei 230-240 °C, was auf ein granitisches und nicht auf ein sedimentäres Reservoir hinweist. Die Autoren führen die vergleichsweise hohen Lithiumkonzentrationen des geothermischen Tiefenwassers auf die Auflösung von Glimmer als Li-reiches Mineral zurück ([Sanjuan et al., 2014]).

Ein ähnlicher Ansatz kann für die Bor-Isotope verwendet werden. Nach der von [Williams, Hervig, Holloway, et al., 2001] entwickelten Gleichung ($\Delta_{\text{solution} - \text{solid}} = 10120/T(\text{K}) - 2,44$) ergibt sich bei 190 °C eine B-Isotopenfraktionierung ($\Delta_{\text{solution} - \text{solid}}$) von 19,4 ‰. Wenn man die $\delta^{11}\text{B}$ -Wert der geothermischen Tiefenwässer aus Tabelle 6 (1,74 bis 3,32 ‰) in diese Gleichung einsetzt, kann man auf $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Gesteine im Gleichgewicht mit der Sole von -16,1 bis -14,6 ‰ schließen. Dieser Wertebereich ist laut [Sanjuan et al., 2016] in guter Übereinstimmung mit den von [Williams, Hervig, & Hutcheon, 2001] berichteten Bor-Isotopenzusammensetzungen, während der Illitisierung von Muskovit bei hohen Temperaturen ($\delta^{11}\text{B} = -10,6$ ‰ für Muskovit; $\delta^{11}\text{B} = -18,8$ ‰ für illitische Tonsteine), zu sehen.

1.2.4.a.3. Norddeutsches Becken (NDB)

Über vergleichbar hohe Lithiumkonzentrationen wie im ORG verfügen auch Tiefenwässer im Norddeutsche Becken (NDB). Das NDB besteht aus bis zu 7.000 m mächtigen Sedimentablagerungen, die verschiedene für die geothermische Nutzung interessante Aquifere enthalten, welche durch unterschiedliche Wirtsgesteine (meist Sandsteine) und Tiefenwässer charakterisiert sind ([Feldrapp et al., 2008]).

Bei den Tiefenwässern handelt es sich oft um basinale Tiefenwässer (Paläo-Meerwässer oder andere meteorische Wässer). Die marine Herkunft der Tiefenwässer lässt sich am Ionenverhältnis von Natrium zu Bromid und Chlorid zu Bromid erkennen (Horita et al., 1991). Im Zuge der Beckensubsidenz wurden die Tiefenwässer zusammen mit den Wirtsgesteinen versenkt (Wolfgramm et al., 2011) und gelangten so in Bereiche höherer Temperaturen und Drücke. Die resultierenden Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen führten zu Veränderungen der Zusammensetzung der Gesteine und Tiefenwässer. Zusätzlich zu diesen durch Diagenese beeinflussten Prozessen erfolgt die Zufuhr hoch salinarer Tiefenwässer aus dem Bereich evaporitischer Sedimente. Prominent sind hierbei die Ablaugungswässer der Zechstein-Salzstöcke oder der schichtgebundenen Salzvorkommen aus dem Röt-Salinar (Schneider et al., 2014).

Die Formationswässer im NDB sind tendenziell salinare Tiefenwässer mit einem schwach sauren pH-Wert und reduzierendem Charakter ([A. Seibt & Hoth, 1997], [P. Seibt & Wolfgramm, 2008], [Wolfgramm et al., 2011]). Die Konzentrationen der Hauptelemente der Formationswässer nehmen mit der Tiefe relativ gleichmäßig zu. Die Tiefenwässer der mesozoischen Sandsteine gehören meistens dem Na-Cl-Typ an, die paläozoischen Tiefenwässer sind Na-Cl- oder Na-Ca-Cl-dominiert, bzw. Na-Ca-Mg-Cl-dominiert im Zechstein. Die Zunahme von Calcium ist auf die Lösung von Evaporiten und Calcium-führenden Feldspäten zurückzuführen (P. Seibt & Wolfgramm, 2008).

Regenspurg et al. (Regenspurg et al., 2016) dokumentieren für das geothermischen Tiefenwasser in Groß Schönebeck Li-Gehalte bis zu 240 mg/L. Im Erdgasfeld Altmark, das die Formationen des Rotliegend erschließt, liegen die Li-Konzentrationen zwischen 52 – 375 mg/L (Lüders et al., 2010), $d^7\text{Li}$ -Werte liegen nicht vor. Nach (Lüders et al., 2010) liegen die zugehörigen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Formationswässer aus Altmark zwischen 0,7143 und 0,7158.

1.2.4.a.4. Lithium in Pegmatiten

Pegmatite (plutonische Ganggesteine mit Restschmelzenzusammensetzung) stellen eine bedeutende Quelle seltener Metalle dar, die neben Lithium auch häufig Zinn, Tantal, Niobium, Beryllium, Cäsium, Rubidium, Scandium, Thorium, Uran und seltene Erden umfassen können. In Pegmatiten liegt Lithium überwiegend als Spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) vor. Untergeordnet kann es auch in den Mineralen Petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), Lepidolith $[(\text{KLi}_2\text{Al})(\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2]$, Amblygonit $[(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})]$ und Eukryptit (LiAlSiO_4) vorkommen (Gruber et al., 2011). Obwohl Pegmatite relativ häufig und weitverbreitet sind (Abbildung 9), stellen lithiumhaltige Pegmatite nicht einmal einen Anteil von 0,1 % des weltweiten Pegmatitvorkommens dar (Kesler et al., 2012). Aufgrund ihres gangförmigen Auftretens, der ungleichmäßig verteilten Mineralisation und des zumeist geringen Volumens spielen Pegmatite im weltweiten Vergleich als Lagerstätte nur eine untergeordnete Rolle.

Die bedeutendsten Pegmatit-Lagerstätten sind in Nord- (Kings Mountain Pegmatite) und Süd-Amerika (São João del Rei Pegmatite), West-Australien (Greenbushes Pegmatite) und Afrika (Bikita Pegmatite, Simbabwe) sowie im asiatischen Raum (Jiajika, China und Vishnyakovskoe, Russland) zu finden. In Europa wird der Großteil der Lithiumgewinnung derzeit durch das etwa 5.000 km² große Fregeneda-Almendra Feld in Portugal gestellt. Tabelle 7 gibt eine Übersicht der Li-Ressourcen pegmatitischer Lagerstätten. In Zusammenhang mit Pegmatiten werden bei den globalen Bewertungen der Lithiumressourcen auch immer wieder Li-führende Granite genannt (z. B. (Evans, 2008), (Yaksic & Tilton, 2009), (Naumov & Naumova, 2010), (Gruber et al., 2011)). Hierbei spielen vor allem Muskovit-reiche Granite eine wesentliche Rolle, die neben Tantal, Fluor und Zinn auch mit Lithium angereichert sein können. So wird beispielsweise in der Yichun-Mine in der chinesischen Provinz Jiangxi ein Biotit-Muskovit-Granitvorkommen zur Lithiumgewinnung abgebaut (Schwartz, 1992).

Tabelle 7 Geschätzte Li-Ressourcen (Mio. t) ausgewählter Pegmatit-Lagerstätten (Kesler et al., 2012).

Lagerstätte	Li (Mio. t)
Greenbushes, Australia	0,85
Jiajika, China	0,48
Bessemer City, USA	0,42
Manono–Kitolo, DRC	0,33
Kings Mountain, USA	0,32
Kamativi, Zimbabwe	0,28
Barkam, Zimbabwe	0,22
Vishnyakovskoe, Russia	0,21
Karibib, Namibia	0,15
Tanco, Canada	0,14
James Bay (Lithium One), Canada	0,13
Quebec Lithium, Canada	0,11
Mt Cattlin, Australia	0,09
Bikita, Zimbabwe	0,06
FI, Canada	0,03
Thor, Canada	0,02
Violet, CanadaLi	0,01
Ullava Länttä, Finland	0,01
Aracuai (Cachoeira), Brazil	0,01
Nama Creek, Canada	0,01
Total	3,89

1.2.4.a.5. Lithium in Graniten

Ähnliche Ergebnisse zeigen sich für das Granitvorkommen im Oberrheingraben, wo Lithium hauptsächlich in den Schichtsilikaten nachgewiesen werden konnte, mit höchsten Konzentrationen in Muskovit und Biotit (Drüppel et al., 2020). Drüppel et al. (Drüppel et al., 2020) postulieren, dass infolge der Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen Lithium durch Auflösung der granitischen Minerale freigesetzt und durch Ausfällung von Alterationsphasen (Smektit/Chlorit und Li Illit) teilweise wieder immobilisiert wird. Korrelationen von Li, Mg und K in den untersuchten Fluiden deuten darauf hin, dass Biotit die Hauptquelle für Lithium in kristallinen Tiefenwässern ist.

1.2.4.a.6. Lithium in Sedimentgesteinen

Neben den vorangegangenen Lagerstätten-Typen stellen Sedimentgesteine, insbesondere Tone und lakustrine Evaporite, eine weitere potenzielle Lithiumquelle dar. In Tonvorkommen ist Lithium ein Bestandteil von Tonmineralen wie Smektit oder Hektorit $[(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Letzteres ist eine Sonderform des Smektit, angereichert an Magnesium und Lithium. Die bekannteste Hektorit-Lagerstätte befindet sich in Hector, Kalifornien, und weist 0,7 % Lithium auf (Garrett, 2004).

1.2.4.b. Die spezifischen Produktionskosten

Die Produktionskosten pro Tonne Li_2CO_3 sind je nach Produktionsverfahren, Lagerstättentyp und Konzentration von Li in der Lösung bzw. im Erz stark variabel. Durchschnittlich betragen die Produktionskosten pro Tonne Li_2CO_3 aus Gesteinen in Australien ca. 4.000 – 5.000 US\$ (Schmidt, 2017) (Rödl & Patner, 2019). Für die Gewinnung aus Sole mittels Evaporation schätzen (Rödl & Patner, 2019) die Produktionskosten auf 2.000 – 2.500 US\$/t. Für die Gewinnung von Li aus Geothermieranlagen schätzt (Warren, 2021) Produktionskosten in Höhe von 4.000 US\$/mt Li_2CO_3 -Äquivalent. Für die Co-

Produktion in Geothermieranlagen mittels eines selektiven Ionenaustauschers in den USA wurden unerwartet niedrige Gesamtproduktionskosten von 520 – 970 US\$/t berechnet, unter Annahme von 7200 Betriebsstunden, einer Produktionsrate von etwa 1 L/s und einer Konzentration von 400 ppm Li, berechnet (Ventura et al., 2016).

1.2.5. Umwelteinwirkung

Mit dem Anstieg des Lithiumbedarfs und der Elektromobilität rückt auch die Lithiumgewinnung mehr in den öffentlichen Fokus, insbesondere die Lithiumgewinnung aus Sole im südamerikanischen Lithiumdreieck. Dabei werden vor allem der Verbrauch an Süßwasser und Sole, Versalzung des Grundwassers, verringerte Wasserverfügbarkeit und -knappheit für die Bevölkerung sowie negative Einflüsse auf die Umwelt (sinkende Bodenfeuchte, Wassermangel und Absterben von Flora, Verringerung der Populationsgröße) beschrieben (Götze 2019; Heubl 2019; Lombrana 2019).

1.2.5.a. Wasserverbrauch

Zur Beurteilung der Nachhaltigkeit einer Technologie ist unter anderem die Betrachtung des Wasserverbrauchs notwendig. Vor allem in trockenen Regionen ist Wasser ein wertvolles Gut, aber auch anderenorts sollte Wasser ressourcenschonend genutzt werden. Ein niedriger Wasserverbrauch ist daher für neue Technologien unablässig. In Tabelle 8 sind verschiedenen Literaturdaten für den Wasserverbrauch bei der Verdunstung von Sole zur Li-Gewinnung aufgeführt. Für die Produktionsstätte Salar de Atacama liegt der Wasserverbrauch bei 0,2 – 40,1 m³ pro t Li₂CO₃ ((Mas-Fons et al., 2024); (Kelly et al., 2021); (Mousavinezhad et al., 2024)). Mousavinezhad et al. (Mousavinezhad et al., 2024) haben sich zusätzlich den Wasserverbrauch an der Salar Chauchari angeschaut der mit 41 m³ pro t Li₂CO₃ in der gleichen Größenordnung wie der Wasserverbrauch für die Salar de Atacama liegt. Bei der Ermittlung des Wasserverbrauchs ist nicht eindeutig festgelegt, ob die Menge an verdunsteter Sole berücksichtigt werden soll oder nicht (Vera et al., 2023), (Flexer et al., 2018), (Ejeian et al., 2021)). Für eine Berücksichtigung des Solewassers in der Wasserbilanz spricht, dass das Abpumpen der Sole zur Absenkung des Solewasserspiegels führt und unter Umständen eine hydraulische Verbindung zwischen den sole- und grundwasserführenden Schichten herstellen. Dies kann zu einem Absinken des Grundwasserspiegels durch Abfluss von Süßwasser in den Solekörper führen und/oder zu Grundwasserversalzung durch Einfließen von Sole in den Grundwasserkörper ((Flexer et al., 2018); (Ejeian et al., 2021), (Marazuela et al., 2019a), (Marazuela et al., 2019b), (Marazuela et al., 2020), (Vera et al., 2023), (Houston et al., 2011)). Gegen eine Berücksichtigung in der Wasserbilanz spricht, dass das Solewasser nicht als Trinkwasser oder in der Landwirtschaft genutzt werden kann ((Vera et al., 2023), (Flexer et al., 2018), (Ejeian et al., 2021)).

Tabelle 8 Vergleich verschiedener Literaturdaten zum Wasserverbrauch bei der Lithiumgewinnung durch Verdunstung von Sole.

Standort	Wasserverbrauch/ m ³ pro t Li ₂ CO ₃	Quelle
Salar de Atacama	0,2 – 7,7	(Mas-Fons et al., 2024)
Salar de Atacama	18,5 – 40,1	(Kelly et al., 2021)
Salar de Atacama	30	(Mousavinezhad et al., 2024)
Salar Chauchari	41	(Mousavinezhad et al., 2024)

Tabelle 9 zeigt verschiedene Literaturdaten für den Wasserverbrauch bei der Lithiumgewinnung aus Erz. Mas-Fons et al. (Mas-Fons et al., 2024) haben für die Greenbushes Mienen in Australien einen Wasserverbrauch von 0,2 bis 0,5 m³ pro t Li₂CO₃ ermittelt. Dieser Wert erscheint im Vergleich mit dem von Jiang et al. (Jiang et al., 2020) ermittelten Werten von 23,3 m³ pro t Li₂CO₃ für die Mine in Suzhou City in China und den von Kelly et al. (Kelly et al., 2021) ermittelten Wert von 80,4 m³ pro t Li₂CO₃ für den Abbau in Australien und die Weiterverarbeitung in China, niedrig. Ein Vergleich der Daten für die Lithiumgewinnung aus Erz und der die Lithiumgewinnung aus Verdunstung ist nicht möglich, da die Literaturdaten hohen Schwankungen unterliegen.

Tabelle 9 Vergleich verschiedener Literaturdaten zum Wasserverbrauch bei der Gewinnung von Lithium aus Erz.

Standort	Wasserverbrauch/ m ³ pro t Li ₂ CO ₃	Quelle
Greenbushes, Australien	0,2-0,5	(Mas-Fons et al., 2024)
Suzhou City, China	23,3	(Jiang et al., 2020)
Australien und China	80,4	(Kelly et al., 2021)

Vera et al. (Vera et al., 2023) haben mehrere Literaturdaten zur Lithiumgewinnung mittels direkter Lithium Extraktion (DLE) untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass bei 25 % der Quellen ein Wasserverbrauch über 500 m³ ermittelt wurde.

1.2.5.b. CO₂-Emission

Neben dem Wasserverbrauch ist ein weiterer wichtiger Indikator für die Nachhaltigkeit einer Technologie der Äquivalente CO₂-Ausstoß. In der Literatur wird vor allem die Salar de Atacama mit einem CO₂-Ausstoß von 2,8 – 6,17 kg pro kg Li₂CO₃ beschrieben ((Mousavinezhad et al., 2024), (Kelly et al., 2021), (Mas-Fons et al., 2024), (Khakmardan et al., 2023), (Schenker et al., 2022)). Mas-Fons et al. (Mas-Fons et al., 2024) haben die Abhängigkeit zwischen der Lithiumkonzentration und CO₂-Ausstoß untersucht und für Konzentrationen von 0,0038 Gew.% Lithium einen CO₂-Ausstoß von 25 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ ermittelt. Schenker et al. haben neben der Salar de Atacama auch die Salar Chauchari, die Salar Olaroz und die Salar del Hombre Muerte untersucht. Der CO₂-Ausstoß für die untersuchten Salaren lag zwischen 7,7 und 8 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃(Schenker et al., 2022). Mousavinezhad et al. (Mousavinezhad et al., 2024) haben mit 9,3 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ für die Salar Chauchari einen etwas höheren Wert als Schenker et al. ermittelt. Die genauen Daten für die einzelnen Standorte sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10 Vergleich verschiedener Literaturdaten für den CO₂-Ausstoß unterschiedlich Salare-Standorte zur Lithiumgewinnung.

Standort	CO ₂ -Ausstoß / kg pro kg Li ₂ CO ₃	Quelle
Salar de Atacama	6,17	(Mousavinezhad et al., 2024)
Salar de Atacama	2,8 – 3,1	(Kelly et al., 2021)
Salar de Atacama	5 – 25	(Mas-Fons et al., 2024)
Salar de Atacama	4	(Khakmardan et al., 2023)
Salar de Atacama	3,4	(Schenker et al., 2022)
Salar Cauchari	9,3	(Mousavinezhad et al., 2024)
Salar Chauchari	7,7	(Schenker et al., 2022)
Salar Olaroz	7,4	(Schenker et al., 2022)
Salar del Hombre Muerte	8	(Schenker et al., 2022)

Der CO₂-Ausstoß für die Lithiumgewinnung aus Erz liegt zwischen 15,6 und 29,2 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ und ist damit etwa fünf Mal so hoch wie der CO₂-Ausstoß für die Lithiumgewinnung aus Sole ((Mousavinezhad et al., 2024), (Kelly et al., 2021), (Mas-Fons et al., 2024), (Khakmardan et al., 2023), (Jiang et al., 2020)). Die genauen Daten sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11 Vergleich verschiedener Literaturdaten zum CO₂-Ausstoß unterschiedlicher Standorte zur Lithiumgewinnung aus Erz.

Standort	CO ₂ -Ausstoß / kg pro kg Li ₂ CO ₃	Quelle
Australien und China	29,2	(Mousavinezhad et al., 2024)
Australien und China	20,4	(Kelly et al., 2021)
Australien	17,1-22,3	(Mas-Fons et al., 2024)
Australien und China	35	(Khakmardan et al., 2023)
Suzhou City, China	15,6	(Jiang et al., 2020)
Mexiko	21	(Khakmardan et al., 2023)

Schenker et al. haben neben der Lithiumgewinnung aus Verdunstung auch die Lithiumgewinnung mittels Adsorption mit Aluminiumhydroxid untersucht. Für den Chaerhan See haben sie einen CO₂-Ausstoß von 31,6 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ ermittelt. In einer weiteren Studie haben sie die Lithiumgewinnung aus Geothermie genauer angeschaut und dabei für den Standort Salton Sea einen CO₂-Ausstoß von 18-59 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ und für den Oberrheingraben einen CO₂-Ausstoß von 5,3 – 46 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ berechnet. Die maximal Werte ergeben sich bei Konzentrationen $\leq 0,001$ Gew.-% Lithium und einer Rückgewinnung von 30 % ([Schenker et al., 2022]; [Schenker et al., 2024]). Mousavinezhad et al. (Mousavinezhad et al., 2024) haben den Einfluss verschiedener Stromquellen auf den CO₂-Ausstoß bei der Lithiumgewinnung durch DLE untersucht und dabei festgestellt, dass der Energiebedarf einen Haupteinfluss hat. Nikfar et al. haben den CO₂-Ausstoß unterschiedlicher DLE-Technologien betrachtet. Dabei hat die Membran-Elektrolyse mit 80,57 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ den höchsten Beitrag zur CO₂-Emission, gefolgt von der Solvent-Extraktion mit 52,7 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ und Adsorption mit 47,9 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ (Nikfar et al., 2025) Die genauen Daten sind in Tabelle 11 dargestellt. Insgesamt ist der CO₂-Ausstoß für die Lithiumgewinnung aus DLE etwa zehn Mal so hoch wie die Lithiumgewinnung aus Verdunstung und etwa zwei Mal so hoch wie die Lithiumgewinnung aus Erz.

Tabelle 12 Vergleich verschiedener Literaturdaten für die Lithiumgewinnung mittel DLE.

Standort	CO ₂ -Ausstoß / kg pro kg Li ₂ CO ₃	Quelle
Nevada	17,3	(Mousavinezhad et al., 2024)
Salton Sea (Adsorption)	18-59	(Schenker et al., 2024)
Oberrheingraben (Adsorption)	5,3 – 46	(Schenker et al., 2024)
Chaerhan lake (Adsorption)	31,6	(Schenker et al., 2022)
Adsorption	47,9	(Nikfar et al., 2025)
Solvent-Extraktion	52,7	(Nikfar et al., 2025)
Nano-Filtration	17,7	(Nikfar et al., 2025)
Membran- Elektrolyse	80,57	(Nikfar et al., 2025)

1.2.6. Aktuelle Extraktionsverfahren aus Lithiumsolen

1.2.6.a. Aktuell

Die Gewinnung von Lithium aus Mineralen magmatischer und sedimentärer Lagerstätten kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: (1) mittels Hydro- oder Pyrometallurgie oder (2) Biolaugung (Swain, 2017). Sowohl bei der Hydro-, als auch bei der Pyrometallurgie wird das Li-reiche Erz zuerst physikalisch vom tauben Gestein separiert und im Anschluss gebrochen, gemahlen, gesiebt und mittels gravitativen Verfahren, Flotation und/oder magnetischer Separation aufkonzentriert (Banks, 1953, Peerawattuk and Bobicki, 2018). Anschließend wird das Konzentrat entweder geröstet, kalziniert oder chloriert. Bei der Röstung wird Kalk und Gips unter das Erz gemischt und auf 750 °C erhitzt. Bei der Chlorierung hingegen wird Kalk hinzugefügt und anschließend auf 700 °C erhitzt und anschließend mit 20% HCl gelaugt. Je nach Verfahren wird im nächsten Schritt Li mittels (Schwefelsäure) H₂SO₄, H₂CO₃

oder H_2O gelaugt oder gelöst. Durch Zugabe von Na_2CO_3 zu der Lösung wird Li_2CO_3 ausgefällt (Swain, 2017).

Ein großer Teil der weltweiten Lithiumförderung konzentriert sich auf die Gewinnung aus Salaren. Dabei wird die lithiumhaltige Sole aus geringer Tiefe an die Erdoberfläche gefördert und in große, künstlich angelegte Verdunstungsbecken gepumpt. Die chemische Zusammensetzung der Sole kann je nach Herkunft variieren und bestimmen maßgeblich die zur Aufarbeitung notwendigen Prozessschritte. Besonders wünschenswert ist ein geringes Mg/Li Verhältnis, da sich die Abtrennung von Mg aufgrund des zu Li ähnlichen chemischen Verhaltens, aufwendig darstellt.

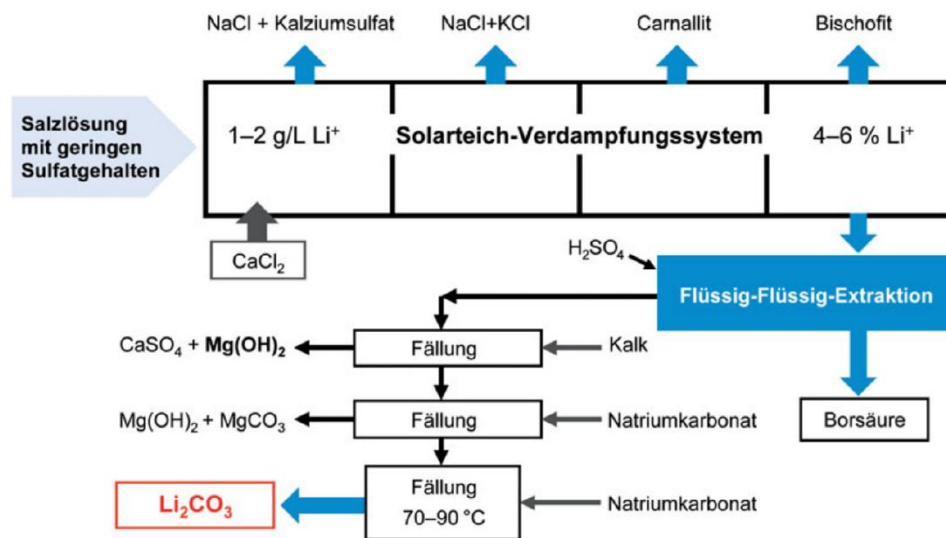


Abbildung 6 Aufarbeitungsschritte zur Gewinnung von Lithium aus Solen (Voigt, 2014).

In Abbildung 6 sind die Prozessschritte der Lithiumgewinnung aus Solen schematisch dargestellt. In den Verdunstungsbecken erfolgt durch solare Evaporation über eine Dauer von 12 Monaten eine Aufkonzentrierung der Sole. Aufgrund der Konzentrationserhöhung entsprechend ihrer Löslichkeit präzipitieren NaCl , KCl , Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Voigt, 2014). Im nächsten Prozessschritt wird in der Sole enthaltenes Bor durch Zugabe einer Mineralsäure (HCl , H_2SO_4) als Borsäure kristallisiert. Eine Feinabtrennung des Bors wird in einem weiteren Schritt mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion erzielt. Die Zugabe von CaO führt anschließend zu einer Ausfällung von CaSO_4 und Mg(OH)_2 , sodass ein Teil des in der Sole vorhandenen Magnesiums sowie Sulfat abgetrennt werden kann. In einer weiteren Fällungsreaktion wird durch Zugabe von Soda (Natriumcarbonat) restliches Magnesium in Form von Mg(OH)_2 und MgCO_3 abgeschieden (Voigt, 2014). In einem letzten Prozessschritt wird die aufgereinigte lithiumreiche Sole auf $70^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$ temperiert und mit Soda gemischt. Es entsteht Li_2CO_3 , das anschließend durch Filtration, Wäsche und Trocknung in Batterie Qualität gewonnen werden kann (Voigt, 2014).

1.2.6.b. Zukunft: Direkte Lithium Gewinnung

Die Lithiumnachfrage ist in den letzten Jahren rasant gestiegen, weshalb auch die Gewinnung des Rohstoffs aus nicht-konventionellen Quellen (sekundäre Lagerstätten) zunehmend in den Fokus rückt. Besonders vielversprechend ist dabei die Gewinnung des Metalls aus geothermischen Tiefengewässern und Ölfeldwässern, welche je nach Herkunft hohe Lithium Konzentrationen aufweisen. Verschiedene Verfahren zur Extraktion des Metalls aus diesen Quellen sind Gegenstand aktueller Forschungsprojekte

(Schmidt, 2017). Entscheidend für eine erfolgreiche Umsetzung ist die Integrierbarkeit in den laufenden Betrieb der Geothermieranlagen bzw. Erdöl- und Erdgasgewinnung.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion stellt einen Ansatz der Lithium Gewinnung aus sekundären Lagerstätten dar. Dabei wird das Lithium enthaltende Wasser mit einer weiteren Phase und einem Extraktionsmittel gemischt. Es wird dabei ausgenutzt, dass sich Li^+ -Ionen bevorzugt in einer der beiden Phasen anreichern. Eine anschließende Trennung der beiden Phasen, führt zu einer Aufkonzentrierung des Lithiums. Es stehen verschiedene Extraktionsmittel zur Verfügung, die eine Aufkonzentrierung von Lithium aus einem Mehrkomponentengemisch bewirken. Der Einsatz von Organophosphorsäuren wie MEHPA oder D2EHPA ermöglicht eine selektive Abtrennung von Li^+ -Ionen aus einem Gemischt monovalenter Kationen (Na^+ , K^+) (Nguyen & Lee, 2018). Zweiwertige Metallkationen haben jedoch im Vergleich zu einwertigen Metallionen eine viel stärkere Affinität zu diesen Extraktionsmitteln, sodass die Trennung zwischen Li^+ und zweiwertigen Kationen mit Organophosphorsäuren nicht möglich ist. Um die Abtrennung des Lithiums von den in Solen enthaltenen zweiwertigen Kationen zu verbessern, kann zusätzlich Tributylphosphat (TBA) zugegeben werden.

Eine hohe Extraktions-Effizienz kann mit dem HBTA-TOPO-Kerosin-Systems erzielt werden (Nguyen & Lee, 2018). Das Verfahren lässt sich vereinfacht in vier Schritte unterteilen, die in Abbildung 7 dargestellt sind. Im Extraktionsschritt reichern sich Lithium-Ionen entsprechend dem Verteilungskoeffizienten hauptsächlich in der organischen Phase an. In einem Waschschrift werden Störionen mit 0,5 M HCl aus der organischen Phase ausgewaschen, sodass eine reine organische Lithiumlösung entsteht. Durch Zugabe von 2,5 M HCl wird entsteht LiCl , sowie eine reine organische Phase. Die organische Phase wird anschließend regeneriert und dem Prozess zurückgeführt während die LiCl -Lösung in einer Raffination zu Li_2CO_3 umgewandelt werden kann (Nguyen & Lee, 2018). Als Alternative zu industriellen organischen Lösungsmitteln wie Kerosin oder Naphtha fokussieren sich viele Forschungsprojekte auf die Untersuchung ionischer Lösungsmittel untersucht (Swain, 2017).

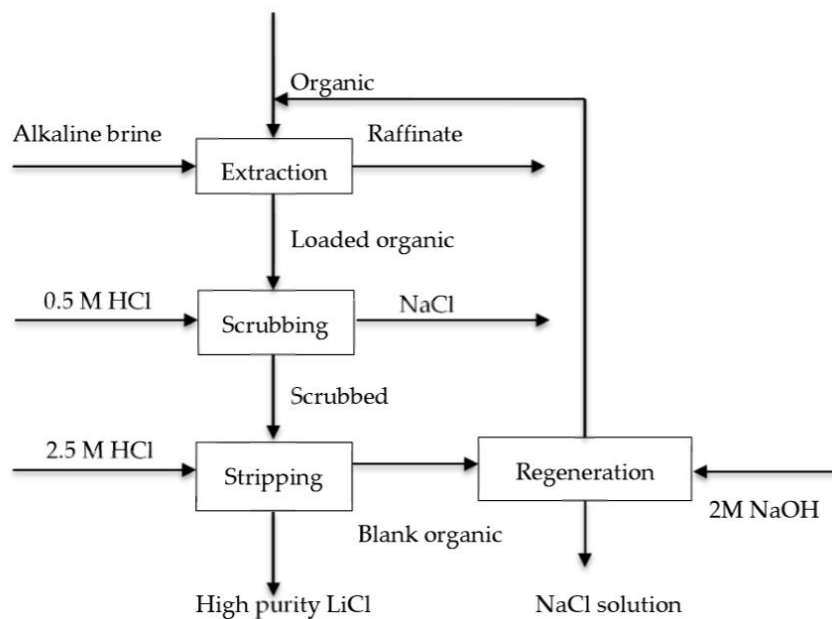


Abbildung 7 Schematische Verfahrensschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion (Nguyen & Lee, 2018).

Ein weiterer Ansatz zur Lithiumgewinnung ist die Verwendung von Kronenether und deren Derivaten. Diese weisen eine mehrzählige Struktur mit Hohlraum auf, dessen Größe eine wichtige Rolle bei der selektiven Extraktion von Lithium aus der Konkurrenzatmosphäre anderer Alkalimetallkationen spielt. Der Kronenether 12-Crown-4 hat sich in Experimenten als besonders geeignet zur Lithium-Abscheidung gezeigt und reagiert sehr selektiv. Allerdings gestaltet sich die Herstellung der Kronenether als besonders aufwendig und teuer (Swain, 2016). Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist eine häufige Anwendung in der Industrie und mit dem Betrieb einer geothermischen Anlage kompatibel. Allerdings ist das Verfahren durch einen hohen Platzbedarf gekennzeichnet, der an vielen bestehenden Geothermieranlagen nicht zur Verfügung steht. Die Lithium Gewinnung durch FFE-Extraktion fordert zudem große Mengen Chemikalien, die nicht vollständig regeneriert werden und somit aufwendig entsorgt werden müssen.

Eine weitere Methode zur Lithiumgewinnung stellen Membranverfahren dar. Diese zeichnen sich durch eine hohe Energieeffizienz und geringen Umwelteinfluss aus. Das Prinzip beruht auf der räumlichen Trennung zweier Phasen durch eine semipermeable Membran. Diese ist für eine Trägerflüssigkeit und nur bestimmte Ionen durchlässig. Abhängig von der Art der eingesetzten Technologie wird durch Druck, ein elektrisches Feld oder einen thermischen Gradienten ein Transmembranfluss initiiert und es kommt zur Aufkonzentrierung in einer der Phasen (Z. Li et al., 2020). Die Elektrodialyse ist eine Form der Membranverfahren, bei denen eine Ionenwanderung aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes erzwungen wird. Es findet eine Migration von positiv geladenen Lithium-Kationen zur negativ geladenen Kathode statt, wodurch eine Lithiumanreicherung erfolgt. Eine selektive Li-Abtrennung gegenüber zweiwertigen Ionen wie Calcium, Magnesium und Sulfat ist durch eine Membran effektiv möglich. Allerdings ist die Selektivität gegenüber anderen einwertigen Kationen schlechter (Hoshino, 2013b).

Obwohl die membranbasierte Trenntechnologie technisch umsetzbar ist, ist deren Einsatz durch hohe Kapital- und Betriebskosten limitiert. Eine selektive Abtrennung bei gleichzeitig hoher Permeabilität konnten bisher nicht erreicht werden (Wen et al., 2006). Außerdem sind die Membranen anfällig für Fouling, dass die Verengung oder gar Verblockung der Poren durch Verunreinigungen bezeichnet.

Als besonders vielversprechend gilt die Lithiumgewinnung durch adsorptive Verfahren. Dabei wird ein Lithium selektiver Sorbent mit einer lithiumhaltigen Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Lithium lagert sich an den Sorbenten an, während die anderen enthaltenen Ionen in der Lösung verbleiben. Der beladene Sorbent wird in einem nächsten Schritt mit einem Desorptionsmittel gemischt, wodurch das Lithium in die Lösung übergeht und der Sorbent regeneriert wird (Chitrakar et al., 2001). Die lithiumreiche Lösung kann in weiteren Raffinierungsschritten in Li_2CO_3 umgewandelt werden. Als Sorbenten stehen verschiedene Materialien zur Verfügung. Lithiumtitanspinelle haben eine hohe Lithiumaffinität, limitieren allerdings technische Anwendungen durch eine geringe Adsorptionskinetik (Chitrakar et al., 2014). Lithiumaluminiumschicht-Doppelhydroxidchlorid besitzen eine hohe Beladungskapazität, es sind aber destabilisierende Effekte durch andere Ionen möglich (Wu et al., 2019). Die Ad- und Desorption erfolgt durch eine Ionenaustauschreaktion die in Abbildung 10 schematisch am Beispiel des Sorbenten $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dargestellt ist (Chitrakar et al., 2001).

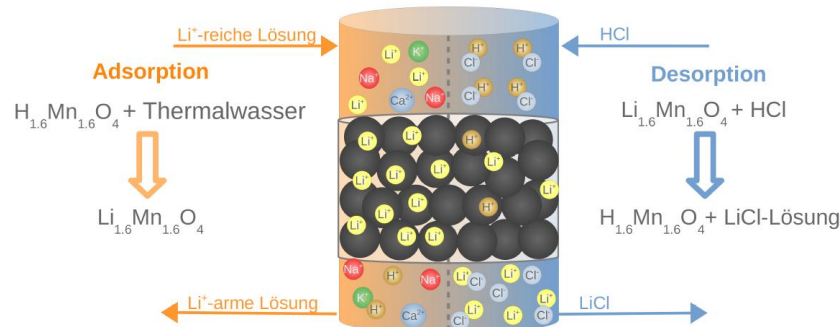


Abbildung 10 Darstellung des Ad- und Desorptionsschritts (eigene Darstellung).

Für jedes adsorbierte Li⁺-Ion wird eine äquivalente Ladungsmenge von vorher gebundenen H⁺-Ionen in die Lösung abgegeben. Durch Zugabe einer Säure (Bsp. HCl) kann die Ionenaustauschreaktion umgekehrt und der Sorbent regeneriert werden. Derzeit eingesetzte Desorptionslösungen führen zu einer Freisetzung von Mangan aus dem Sorbenten, was dessen zyklische Einsatzfähigkeit beschränkt (Chitrakar et al., 2001). Eine durch Optimierung des Desorptionsschrittes verminderte Manganeisetzung kann die Kosten dieses Verfahrens senken.

1.2.7. Aktuelle Entwicklungen im Paradox Basin und in Salton Sea

Die potenzielle Gewinnung wertvoller Mineralien aus geothermischen Wässern, die komplexe Mehrkomponenten-Gemische darstellen, wird seit Jahrzehnten verfolgt. Es ist jedoch bislang nicht gelungen, technische Prozesse im industriellen Maßstab für die Rückgewinnung von Lithium aus einer derart komplexen und vielschichtigen Mischung wie geothermischer Sole zu etablieren. Der steigende Bedarf an Lithium hat das Interesse an der Schaffung einer lokalen Lithiumindustrie geweckt, was sich in zahlreichen Projekten zur Rückgewinnung von Lithium aus geothermischen Wässern an strategisch ausgewählten Standorten zeigt. Bedeutende Initiativen laufen derzeit in Nevada, wo lithiumreiche Ressourcen erschlossen werden, sowie am Salton Sea und am Großen Salzsee. In Süd-New Mexico wird ein weiteres Vorhaben zur Nutzung von Lithiumvorkommen verfolgt, und in der Four Corners-Region ist die Paradox-Formation zu einem zentralen Fokus für Lithium-Extraktionsprojekte geworden.

Das Vorkommen wertvoller Mineralien wie Lithium in geothermischen Wässern der USA wurde kürzlich von (Neupane & Wendt, 2017) untersucht, und die Daten wurden von der USGS in Abbildung 1 zusammengetragen. Die höchsten Lithiumkonzentrationen von bis zu 400 mg/L wurden in mineralreichen Wässern des Salton Sea KGRA (Known Geothermal Resources Area) festgestellt, dass eine komplexe und einzigartige geologische Geschichte aufweist. Daher engagieren sich Regierung, Industrie und Wissenschaft in Projekten zur Rückgewinnung von Lithium, insbesondere aus den geothermischen Wässern des Salton Sea KGRA.

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

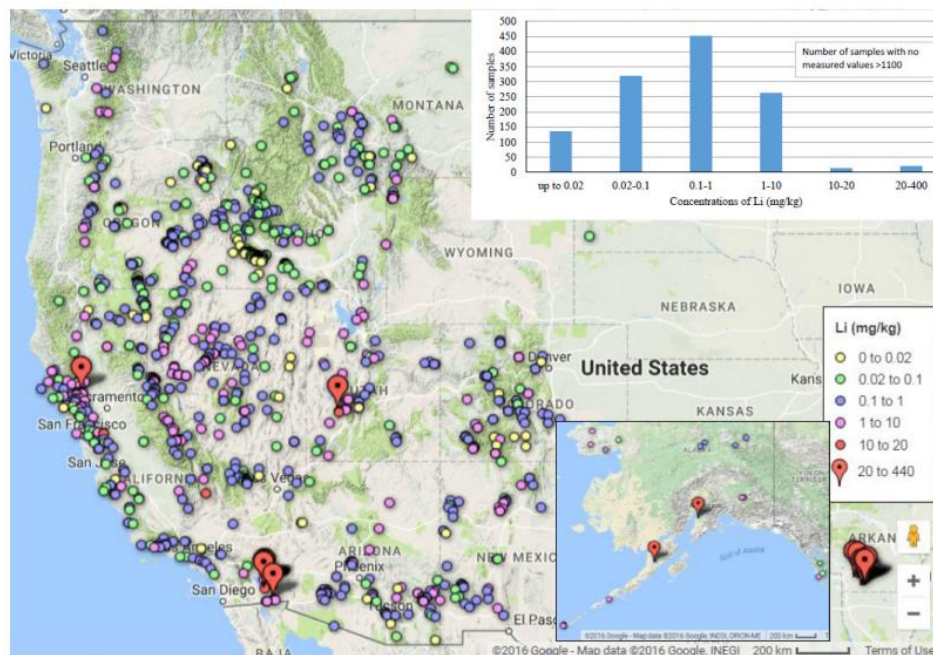


Abbildung 1 Lithium concentrations in geothermal waters within the western region of the United States (Neupane & Wendt, 2017).

Einige der ersten Studien zur Lithiumextraktion aus geothermischen Wässern wurden bereits vor Jahrzehnten im Wairakei-Geothermiefeld in Neuseeland durchgeführt (Kennedy, AM, 1961). Die empfohlenen Verfahren waren Elektrolyse und Verdampfung zur primären und sekundären Konzentration; jedoch galt die Rückgewinnung von Lithium neben Natrium und Kalium damals als wirtschaftlich nicht rentabel. Eine der frühesten Untersuchungen am Salton Sea konzentrierte sich auf das Management von Ablagerungen sowie die Extraktion von Mineralien, einschließlich Lithium (Werner, 1970). In dieser Studie schlugen die Forscher die Adsorption von Metallaminen auf Aktivkohle/Koks vor, gefolgt von der Konzentration der Verbindungen durch Verdampfung zur Ausfällung von Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Lithium- und Chloridsalzen.

In den darauffolgenden Jahren führte das U.S. Bureau of Mines zahlreiche Studien zur Mineralzusammensetzung der geothermischen Wässer am Salton Sea sowie zu Methoden zur Gewinnung wertvoller Metalle durch ([Christopher et al., 1975], [Berthold, C. E & Baker D.H., 1976], [Berthold, C.E & Stephens F. M, 1978], [Maimoni, 1982], [Schultze & Bauer, 1982], [Schultze & Bauer, 1984]). Ab den späten 1970er Jahren entwickelte zudem die Dow Chemical Company Technologien zur Lithiumgewinnung aus Solen (Lee & Bauman, 1978), (Lee & Bauman, 1980), (Burba III, 1985), (Bauman & Burba III, 1995), (Bauman & Burba III, 2001)).

In der Studie von [Schultze & Bauer, 1984] wurde festgestellt, dass LiCl wirtschaftlich aus geothermischer Sole des Salton Sea extrahiert werden könnte. Die Autoren schätzten die Kosten auf 2,99 US-Dollar pro Pfund LiCl (6.590 US-Dollar pro Tonne LiCl, [Schultze & Bauer, 1984]) was inflationsbereinigt etwa 16.700 US-Dollar pro Tonne LiCl entspricht – ein Wert, der dreimal so hoch ist wie bei konventionell produziertem LiCl.

Anschließend konzentrierten sich mehrere Projekte des U.S. Department of Energy Geothermal Technologies Office (DOE) auf die Extraktion von Lithium und anderen Mineralien aus geothermischen Wässern. Ein Beispiel hierfür ist die Unterstützung des DOE durch den American Reinvestment and

Recovery Act für Simbol Inc. (auch bekannt als Simbol Mining und Simbol Materials), um Verfahren zur Gewinnung von Lithium und anderen Mineralien aus geothermischen Wässern am Salton Sea zu entwickeln. Ebenso förderte das DOE die Errichtung einer Pilotanlage zur Mineralrückgewinnung in der CalEnergy-Anlage Elmore, einer von insgesamt fünf Geothermieranlagen in der Region Salton Sea, die später in das geothermische Kraftwerk John L. Featherstone von EnergySource eingegliedert wurde. Simbol Inc. setzte seine Arbeiten im Rahmen des DOE-finanzierten Projekts „Technologies for Extracting Valuable Metals and Compounds from Geothermal Fluids“ fort. Im Rahmen dieses Projekts konzentrierte sich Simbol Inc. auf die Rückgewinnung von Lithium, Zink, Mangan und Kalium aus geothermischen Wässern des Salton Sea. Zusätzlich wurde die Entwicklung neuer Methoden zur Nutzung von Siliziumdioxid sowie zur Herstellung kommerzieller Produkte aus geothermischen Wässern durch die California Energy Commission finanziert.

In dieser Forschung wurde die geothermische Sole bei Salton Sea im Pilotmaßstab getestet, wobei die Ergebnisse vielversprechend für die Weiterentwicklung der Lithiumextraktion, Reinigung, Konzentration und Umwandlung in batterietaugliche Lithiumprodukte im kommerziellen Maßstab waren ([Harrison, 2014], [Harrison, 2015]). Während der Pilotversuche von Simbol Inc. konnten 95 % des Lithiums als LiCl mittels Lithium-Aluminium-Doppelhydroxid-Chlorid (LDH) extrahiert werden. Die konzentrierte LiCl-Lösung konnte dann mit einer Ausbeute von 90 % in batterietaugliche Lithiumprodukte (Li_2CO_3 und $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) umgewandelt werden.

Verschiedene Initiativen zur Lithiumextraktion aus Lagerstätten im Südosten Utahs (Paradox Basin) haben sich von der theoretischen zur explorativen Phase entwickelt. Anson Resources' Paradox- und Green River-Projekte gehören zu den fortschrittlichsten Lithiumexplorationsinitiativen. Das australische Unternehmen hat zusammen mit seinen Tochtergesellschaften A1 Lithium, Blackstone Minerals und Blackstone Resources Bundesbergbaukonzessionen in Sandsteinformationen nordwestlich von Moab zwischen den Flüssen Green und Colorado erworben. Diese konzertierte Aktion führte in der Summe zur Sicherung von über 1.000 Bundesbergbaukonzessionen.

Das Hauptprojekt von Anson, das Paradox Lithium Project, stellt eine fortgeschrittene Entwicklungsinitiative dar, die sich über 167 km² im Paradox Basin in Utah, USA, erstreckt. Das Hauptziel von Anson ist es, das Paradox-Projekt zu einer bedeutenden Lithiumproduktionsanlage auszubauen, um die wachsende Nachfrage im Bereich der Elektrofahrzeugbatterien zu decken. Wichtige Bestandteile des Projekts sind die bewährte Direct Lithium Extraction (DLE)-Technologie von Sunresin, die eine jährliche Lithiumkarbonatproduktion von 32.000 Tonnen über sieben Projekte ermöglicht. Das Projekt setzt auf umweltfreundliche Technologien, indem es Wasserkraft und Solarenergie nutzt, und die Rest-Sole nach der Lithiumextraktion wieder injiziert, um den CO₂-Fußabdruck, aber auch Abfälle zu minimieren. Attraktive Anreize für das Projekt wurden durch zinsgünstige Darlehen des DOE für US-Lithiumproduzenten, aber parallel auch politische Fördermaßnahmen wie etwa eine Prämie von 3.750 US-Dollar für Verbraucher, die Elektrofahrzeuge mit US-gewonnenen Lithiumbatterien kaufen. Die solide wirtschaftliche Tragfähigkeit des Projekts wurde durch das Department of Financial Services (DFS) bestätigt, die die Kosteneffizienz, die lange Betriebsdauer und das Expansionspotenzial für die Lithium- und Bromproduktion hervorhob. Die bedeutende JORC-Ressource (JORC: Australasian Code for Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Ore Reserves) von 1 Mt Lithiumkarbonat-Äquivalent (LCE) und 5,275 Mt Brom unterstreicht zusätzlich die erheblichen Potenziale des Projekts, das durch ein laufendes umfassendes Ressourcenerweiterungsprogramm gestützt wird (Anson Resources Limited, 2022).

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

Tabelle 13 zeigt verschiedene Projekte, die sich auf geothermische, Salar-, Erdölfeld- und Evaporit-Solen konzentrieren. Diese Projekte spielen eine wichtige Rolle für die Abschätzung der Kosten im Zusammenhang mit der Lithiumgewinnung aus geothermischen Solen, da sie das Marktumfeld bzw. den Ressourcenwettbewerb beschreiben. Sie liefern wertvolle Erkenntnisse über verschiedene Methoden und Kosten, um zu verstehen, wie die Lithiumextraktion aus geothermischen Reservoirs effizient durchgeführt werden kann. Eine detaillierte Analyse dieser Projekte ermöglicht ein besseres Verständnis der Technologien und der damit verbundenen Kosten, was entscheidend für die wirtschaftliche Machbarkeit und Nachhaltigkeit der Lithiumgewinnung aus geothermischen Quellen ist. Gleichzeitig setzen sie Kosten- und damit Marktstandards.

Tabelle 13 Zusammenfassung von DLE-Projekten.

Unternehmen, Projekt	Technologie, Art der Sole	Produktion (mt/y)	Produktionskosten (\$/mt)	Recovery rate
SRI International Salton Sea, USA	Geothermisch	20.000	3.845	90%
Standard Lithium Lanxess Smackover, USA	Evaporit	20.900	4.319	90%
E3 Metals Corp Clearwater, Kanada	Ölfeld	20.000	3.656	>90%
Anson Resources Paradox Stage 2 (Li), USA	Evaporit	15.000	4.545	75%
Pure Energy Minerals Clayton Valley, USA		11.500	3.217	90%
Lake Resources Kachi, Argentinien		25.500	4.178	83,20%

1.2.8. Fazit

Lithium wird aktuell überwiegend aus Lithium-reichen Wässern („Salare“) und bergmännisch aus Festgestein, hier vornehmlich Spodumen-Vorkommen, gewonnen. Bemerkenswert ist, dass der größte Anteil in China raffiniert und dort auch für die Herstellung von Batteriezellen genutzt wird. Auf diesem Weg gelangt der Rohstoff letztlich in den Handel. Die wichtigsten Produktionsstandorte sind Chile, Argentinien, Australien und China. Australien ist aktuell der weltweit größte Lithiumproduzent.

Im Jahr 2020 wurde der globale Lithium-Markt auf 34,1 Milliarden US-Dollar geschätzt. Allerdings führten Unterbrechungen, etwa durch die COVID-19-Pandemie, zu vorübergehenden Schließungen von Produktionsstätten für Elektrofahrzeuge (EV). In der Zeit nach den Lockdowns gewann der EV-Sektor jedoch an Dynamik. Die steigende Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien (Li-Ion), insbesondere aus der Automobilindustrie, wird das Marktwachstum nach verschiedenen Experteneinschätzungen weiter vorantreiben. Prognosen zeigen eine deutliche Zunahme der Lithium-Nachfrage für Batterien, wobei bis 2028 eine erhebliche Diskrepanz zwischen Angebot und Nachfrage erwartet wird. Lithiumverbindungen wie Lithiumcarbonat und Lithiumhydroxid sind zentrale Handelsgüter auf dem Markt. Der Markt für Lithium-Ionen-Batterien dürfte den Energiespeichermarkt zunächst auch weiter dominieren, insbesondere im Bereich der Elektrofahrzeuge. Trotz regionaler Unterschiede in der Marktdominanz hat sich Europa als bedeutender Akteur bei der Einführung von Elektrofahrzeugen etabliert, unterstützt durch umfassende staatliche Fördermaßnahmen und Anreize. Der weltweite

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

Ausbau der Ladeinfrastruktur, insbesondere in Europa und China, unterstreicht den wachsenden Fokus auf die Elektromobilität. Zahlreiche Länder, Kommunen und Unternehmen investieren in Ladeinfrastruktur, um das Wachstum des Elektrofahrzeugmarktes zu unterstützen bzw. in diesem Sektor eine bedeutende Position aufzubauen. Aufgrund dieser Faktoren wurde Lithium sowohl in den Vereinigten Staaten als auch in Europa als kritischer Rohstoff klassifiziert.

Die globalen Lithium-Ressourcen haben sich durch verstärkte Explorationsaktivitäten erheblich ausgeweitet und belaufen sich auf etwa 86 Millionen Tonnen (U.S. Geological Survey, 2021). Zu den führenden Ländern ressourcenseitig gehören Bolivien, Argentinien, Chile, die Vereinigten Staaten, Australien und China. Die Lithiumgewinnung erfolgt heute wie beschrieben überwiegend aus Festgesteinslagerstätten, die Salzseen („Salare“) gelten jedoch wirtschaftlich als das rentabelste Vorkommen. Lithiumreiche geothermische Solen stellen in diesem Zusammenhang eine bedeutende, jedoch heute noch weitgehend ungenutzte Ressource dar das allein vom Volumen her durchaus das Potenzial für die Etablierung einer heimischen Versorgung bietet. Besonders vielversprechend für eine Erschließung sind in diesem Zusammenhang auch im weltweiten Kontext der Oberrheingraben, vermutlich ebenso das Norddeutsche Becken und ganz bestimmt auch das Salton Sea-Gebiet in Kalifornien. In diesen Regionen werden Lithiumgehalte zwischen 200 mg/L und 400 mg/L gemessen.

Um eine eher theoretische in eine wirtschaftliche Ressource zu wandeln, braucht es geeignete und gleichzeitig Profit versprechende Technologien. DLE (Direct Lithium Extraction) umfasst eine Reihe von Verfahren, die zur Lithiumgewinnung aus geothermischen Solen genutzt werden, kann. Getestet wurde DLE für die Gewinnung eines geothermischen Co-Produkts weltweit verschiedentlich, über einen Einsatz in Prototypen ging die Verwendung bisher aber noch nicht hinaus. Das Verfahren bietet jedoch die Möglichkeit, die Nachhaltigkeit zu verbessern und die Umweltbelastung im Vergleich zu herkömmlichen Verdunstungsbecken und Hartgesteinsbergbau zu minimieren. Grundsätzlich ist selbstverständlich auch ein Einsatz der Technologie in weniger mineralisierten Wässern von Lagerstätten des Salar-Typs. Aktuell wird die DLE-Technologie in verschiedenen Projekten zur Lithiumgewinnung aus Solen, einschließlich geothermischer Quellen, getestet. Der Oberrheingraben ist dabei eine der wichtigsten geothermischen Regionen mit lithiumreichen Solen in Europa. Die Demonstrationsprojekte dort, und auch anderenorts, konzentrieren sich hauptsächlich auf Ionenaustausch-Sorbentien Pilotversuche von Simbol und EnergySource in den USA in den 2010er-Jahren stellen die bislang fortschrittlichsten Entwicklungen auf dem Weg zur Kommerzialisierung der Lithiumextraktion aus geothermischen Solen dar. EnergySource plant, die Technologie basierend auf den Ergebnissen der Pilotversuche weiter auszubauen.

Untersuchungen zeigen, dass eine effiziente Lithiumgewinnungsmethode auf die spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften des genutzten geothermischen Reservoirs zugeschnitten sein muss. Öffentlich zugängliche Informationen schätzen die Produktionskosten auf etwa 4.000 US-Dollar pro Tonne Lithiumcarbonat-Äquivalent (LCE). Drei Betreiber am Salton Sea arbeiten aktiv an der Kommerzialisierung der Lithiumgewinnung. Diese Projekte könnten als Demonstratoren zur Bewertung der wirtschaftlichen Machbarkeit dienen. Zu den beteiligten Unternehmen gehören EnergySource und Controlled Thermal. Forschungsarbeiten zur Verbesserung der Sorptionsmittel, Optimierung des Prozessdesigns und Weiterentwicklung verbesserter DLE-Technologien bietet eine Chance, die Produktionskosten zu senken.

Neben Kosten und Effizienz sind auch die Auswirkungen der Lithiumgewinnung auf geothermische Reservoirs von Bedeutung. Die Temperatur der lithiumarmen geothermischen Sole nach der Lithiumextraktion könnte sich von den üblichen Reinjektionstemperaturen geothermischer Kraftwerke

unterscheiden und dadurch das Reservoir thermisch beeinflussen. Wesentlich konkreter ist die Frage nach der Nachhaltigkeit der Ressource im engeren Sinn. Je nach Region sind hier Reservoirmodelle von wesentlicher Bedeutung, zudem ist die Frage der Wiederbeladung eines durch die Gewinnung des Rohstoffs über Tage abgereicherten Fluids durch Kontakt mit dem Reservoirgestein noch zu klären.

1.4. AP 6: Feldtests ausgewählter Adsorbentien (Design Pilotanlage und Betrieb)

1.4.1 Feldtest mit Aluminiumhydroxid und Titanoxid

Aus der Literaturrecherche wurde die Fest-Flüssig-Extraktion als geeignete Methode zur Gewinnung von Lithium aus Thermalwasser ermittelt. Derzeit werden vor allem drei Materialien für die selektive Lithiumextraktion beschrieben: Aluminiumhydroxid ([Sun et al., 2019], [Heidari & Momeni, 2017]), Titanoxid ([Zhao et al., 2020], [Chitrakar et al., 2014]) und Manganoxid ([Bao et al., 2024], [Chitrakar et al., 2001]). Im Rahmen des UnLimited Projekts wurde die Auswahl sowie die technische und ökonomische Machbarkeit vom KIT betrachtet. Parallel zum Unlimited Projekt hat EnBW Forschung & Entwicklung in Zusammenarbeit mit Hydrosion in einem weiteren, EnBW-finanzierten Projekt („LiCovery“) verschiedene Sorbentien unter Realbedingungen am Standort Bruchsal untersucht. Dazu wurden zwei Generationen an Testanlagen aufgebaut. Im Rahmen des LiCovery Projekts wurde der von der EnBW patentierte Cascade-Prozess entwickelt, der eine verbesserte Prozessführung für die Extraktion von Lithium aus Thermalwasser beschreibt.

Zum Test von Aluminiumhydroxid und Titanoxid wurde ein erster Versuchsaufbau von EnBW und Hydrosion entwickelt, der die Lithiumextraktion unter Realbedingungen am Standort Bruchsal ermöglicht. In Abbildung 11 ist die Testapparatur abgebildet. An einen Edelstahlzylinder mit PTFE-Beschichtung wurden fünf Anschlüsse angebracht. Ein Wasseranschluss diente der Desorption von Lithium vom Aluminiumhydroxid Sorbenten und zum Waschen zwischen Adsorption und Desorption bei den Titanoxidversuchen. Ein weiterer Anschluss dient dazu Thermalwasser aus dem Thermalwasserkreislauf in den Zylinder einzuleiten. Das verwendete Thermalwasser wurde dabei aus dem Rücklauf und nach der Gasbrücke, also unter Bedingungen der Reinjektion, entnommen. Um den Druck im Zylinder zu halten wurde ein Stickstoffanschluss angebracht, mit dem der Zylinder vorgespannt werden kann. Zusätzlich kann mit dem Stickstoff bei Stillstand die Apparatur selbst, aber auch der Sorbent unter weitgehend inerten Bedingungen gehalten werden. Da für die Titanoxidversuche eine Pufferung und HCl für die Desorption benötigt werden, wurden dafür zwei zusätzliche Anschlüsse angebracht.

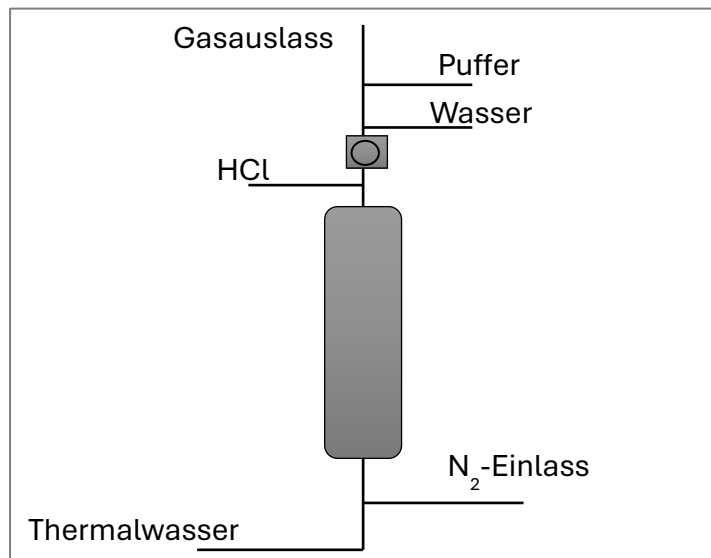


Abbildung 11 Versuchsaufbau zum Test von Titanoxid und Aluminiumhydroxid unter Realbedingungen.

Im Zylinderaufbau wurde das Verhalten von Aluminiumhydroxid und Titanoxid vor allem auch bei zyklischer Verwendung untersucht. Als Titan-basierter Sorbent wurde Material von Interchina (China) verwendet. Je Versuchsreihe wurden 150 g Material in den Zylinder eingebracht. Die Versuche wurden zunächst über 10 Zyklen und nach folgendem Schema durchgeführt:

1. Adsorption: Dazu wurde über den Thermalwasseranschluss geothermische Sole in den Zylinder eingeleitet. Über den Pufferanschluss wurde zusätzlich eine definierte Menge an Pufferung (65 g Natriumacetat auf 975 g Wasser) zugeführt. Sobald die Flüssigkeit das Schauglas erreicht hatte, wurde der Thermalwasseranschluss abgedreht und mit der N₂-Beaufschlagung begonnen. Insgesamt wurde die Adsorption für 2 Stunden durchgeführt.
2. Waschschrift 1: Nach der Adsorption wurde die Adsorptionslösung abgelassen, eine Probe entnommen und mittels ICP-OES untersucht. Der Zylinder wurde zum Waschen mit destilliertem Wasser gefüllt und für 10 min mit N₂ beaufschlagt.
3. Waschschrift 2: Nach der ersten Waschung wurde eine zweite Waschung analog zu Waschschrift 1 durchgeführt.
4. Desorption: Nach Ablassen der Waschlösung wurde der Zylinder bis zum Schauglas mit HCl befüllt und für 2 h mit N₂ begast.
5. Auswaschen: Nach der Desorption wurde die Flüssigkeit abgelassen, eine Probe entnommen und mittels ICP-OES analysiert. Dann wurde der Zylinder mit destilliertem Wasser gefüllt und für 5 min in einer Stickstoffatmosphäre gewaschen.

Für die Versuche mit Aluminiumhydroxid wurde Material von Cierra (Großbritannien) verwendet. Die Versuchsdurchführung war ähnlich zu den Versuchen mit Titanoxid. Im ersten Schritt wurden 300 g Sorbent in den Zylinder vorgelegt. Die Adsorption und Desorption wurden für jeweils 30 min durchgeführt. Die Waschschriffe sind für die Versuche mit Aluminiumhydroxid entfallen, da Wasser als Desorptionslösung verwendet wurde und daher eine Zwischenwaschung nicht möglich war. Insgesamt wurden 20 Zyklen je Testreihe durchgeführt.

In Abbildung 12 sind die Adsorptionskapazitäten für den Titan-basierten Sorbent (a)) und den Aluminium-basierten Sorbent (b)) über 10 bzw. 20 Zyklen dargestellt. Die Adsorptionskapazität für Titanoxid liegt über 10 Zyklen zwischen 0,4 mg/g und 0,6 mg/g. Im dritten Zyklus wird die maximale Adsorptionskapazität von 0,71 mg/g erreicht. Für Aluminiumhydroxid liegt die Adsorptionskapazität in der gleichen Größenordnung. Über 20 Zyklen kann eine stetige Reduktion der Adsorptionskapazität beobachtet werden. Zu beachten ist, dass die Adsorptionszeit für Titanoxid bei 2 h und für Aluminium bei 30 min lag.

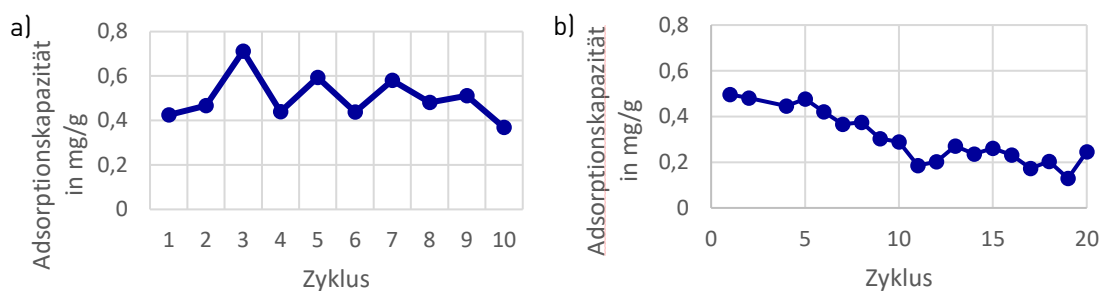


Abbildung 12 Adsorptionskapazität für Titanbasierte und Aluminiumbasierte Sorbenten über 10 bzw. 20 Zyklen.

In Abbildung 13 ist die Zusammensetzung der Desorptionslösung für Titanoxid (links) und Aluminiumhydroxid (rechts) dargestellt. Dabei wurde ein Mittelwert für die einzelnen Ionen über die Zyklenanzahl ermittelt. In der Desorptionslösung des Titan-basierten Sorbenten wurden 16 mg/L Li^+ nachgewiesen. Das entspricht ca. 10 % der im Thermalwasser vorhandenen Li^+ -Konzentration von 160 mg/L. Obwohl Natrium, Kalium und Calcium in deutlichen höheren Konzentrationen als Lithium im Thermalwasser vorliegen, ist die Li^+ -Konzentration die höchste Konzentration für alle gemessenen Ionen-Konzentrationen. Das zeigt, dass mit dem Titan-basierten Sorbenten eine selektive Adsorption von Lithium aus Thermalwasser möglich ist. Die Adsorptionsbedingungen müssen allerdings noch optimiert werden. Mit dem Aluminiumhydroxid Sorbenten konnte eine Li^+ -Konzentration von 25 mg/L (ca. 16 % des im Thermalwasser vorhanden Li^+) nachgewiesen werden. Allerdings wurden für Na^+ , K^+ und Ca^{2+} Konzentrationen über 100 mg/L ermittelt. Den höchsten Anteil macht Na^+ mit einer Konzentration von 2.016 mg/L aus. Das zeigt, dass Aluminiumhydroxid weniger selektiv sein könnte als Titanoxid. Die hohen Verunreinigungen könnten aber auch auf das Fehlen einen Waschschrift zurückzuführen sein. Dennoch sind in der Desorptionslösung des Aluminiumhydroxid Sorbenten deutlich höhere Verunreinigungen nachgewiesen worden als für den Titanoxid Sorbenten.

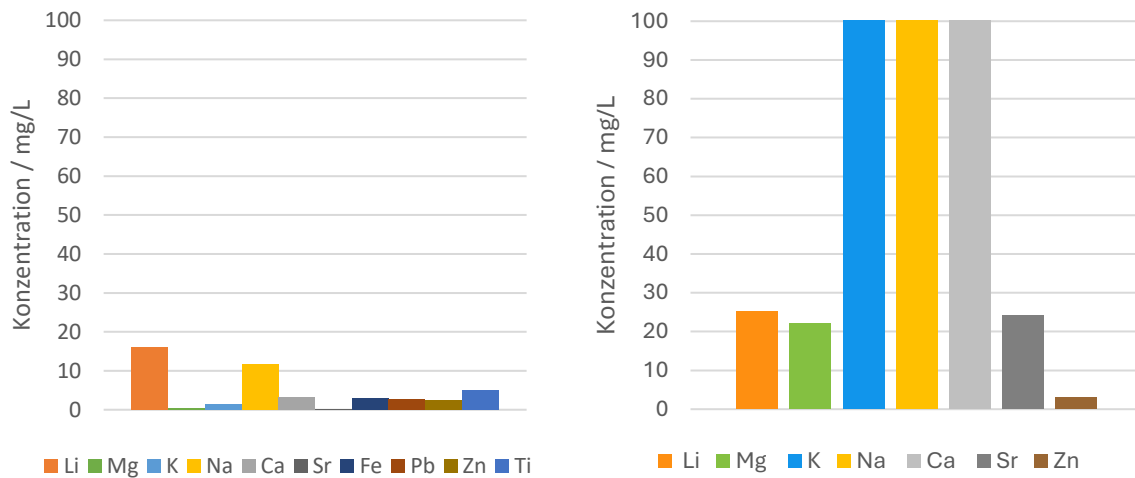


Abbildung 13 Zusammensetzung der Desorptionslösung für Titanoxid (links) und Aluminiumhydroxid (rechts).

1.4.2. Cascade-Verfahren

Auf Basis der Literaturrecherche und der durchgeführten Feldversuche mit Aluminiumhydroxid und Titanoxid wurde von EnBW das Cascade-Verfahren entwickelt, das unter der Patentnummer: 10 2023118 084 patentiert wurde. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 14 illustriert. Der Lithiumextraktionsprozess kann in den Rücklauf des Geothermiekraftwerks integriert werden. Die Basis stellt eine zweistufige Fest-Flüssig-Extraktion dar. In der ersten Stufe wird mit Aluminiumhydroxid bei 60°C und 22 bar adsorbiert. Das hat den Vorteil, dass nicht in den Thermalwasserkreislauf eingegriffen wird, da kein Puffer benötigt wird und bei der Adsorption keine H⁺-Ionen frei werden. Nach der Adsorption wird das angereicherte Thermalwasser in den Untergrund gepumpt. Mit Wasser wird das Lithium wieder vom Sorbenten gelöst. Als Zwischenprodukt entsteht eine verunreinigte Li-reiche Lösung (Vorprodukt oder Precursor), die im zweiten Schritt in eine Extraktionskolonne mit Titanoxid gegeben wird. Da die zweite Stufe vom Thermalwasserkreislauf entkoppelt ist, also unter Umgebungsdruck und -temperatur gefahren werden kann, lässt sich die Stufe für Titanoxid weiter optimieren. Das bedeutet vor allem, dass der pH-Wert ins Basische angehoben werden kann, um höhere Adsorptionskapazitäten zu erreichen. Durch die Adsorption an den Titan Sorbenten kann eine selektive Anreicherung von Li⁺ erreicht werden (Produkt 2). Die verunreinigte Restlösung aus dem Adsorptionsschritt der zweiten Stufe kann dann einer Filtrationsanlage zugeführt werden und in eine reine Wasser-Fraktion und eine aufkonzentrierte Ionen-Fraktion getrennt werden. Die Wasser-Fraktion kann dann für die Desorption der ersten Stufe genutzt werden, um den Wasserverbrauch des Gesamtverfahren zu reduzieren. Die aufkonzentrierte Fraktion mit Verunreinigungen ist volumenmäßig so gering, dass sie mit dem Thermalwasser in den Untergrund gepumpt werden kann. Um das gebundene Lithium vom Titan-basierten Sorbenten zu lösen, wird Salzsäure oder ein anderes geeignetes Säuerungsmittel zugegeben. Um den Verbrauch an Säure geringzuhalten und die Li-reiche Lösung aufzukonzentrieren wird die Salzsäure rezirkuliert. Am Ende des Extraktionsprozesses wird eine aufgereinigte und aufkonzentrierte LiCl-Lösung erzeugt, die im nächsten Schritt der Kristallisation zugeführt wird. Es wurde mit Tests vor Ort in Bruchsal belegt, dass durch die Zugabe von CO₂ das LiCl in festes Li₂CO₃ umgewandelt werden kann.

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

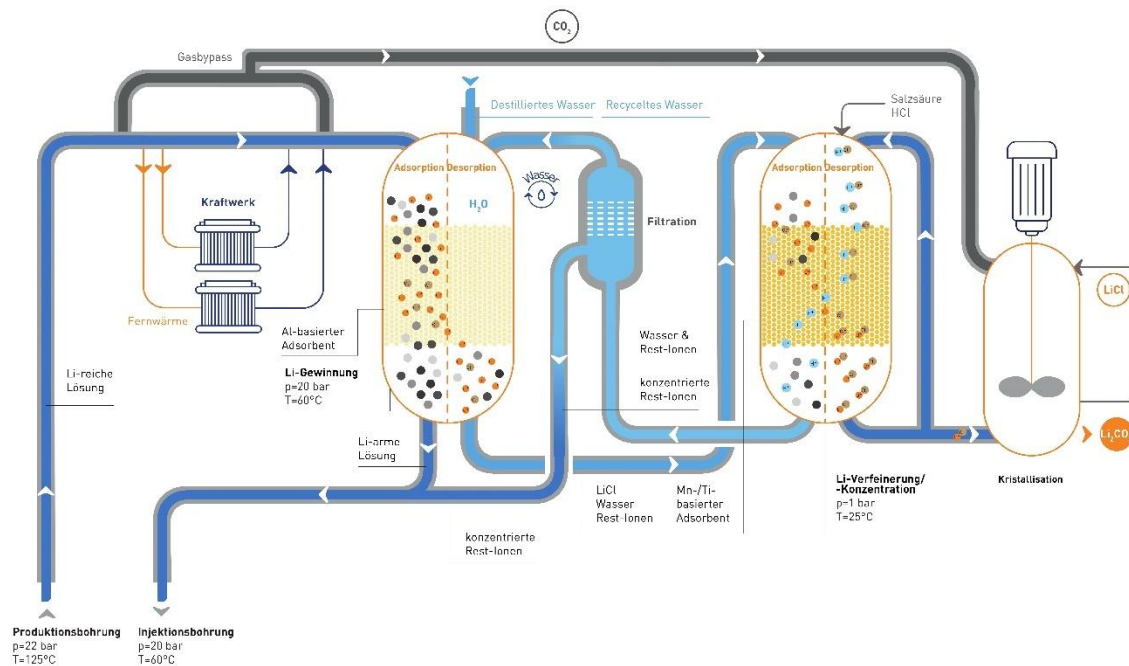


Abbildung 14 Von EnBW patentierter Cascade-Prozess für die Extraktion von Lithium aus Thermalwasser.

1.4.3. Ersten Ergebnisse des Cascade-Prozesses unter Realbedingungen

Zusammen mit Ruland Engineering und Consulting wurde von EnBW eine weitere Pilotanlage außerhalb des UnLimited Projekts entwickelt, die den Test des Cascade-Prozess in Umlaufreaktoren ermöglicht. In Abbildung 15 ist der schematische Aufbau eines Anlagekreislaufts gezeigt. Insgesamt besteht die Anlage aus drei identischen Kreisläufen, die miteinander verschaltet werden können. Im Pufferbehälter wird die Flüssigkeit: Thermalwasser (Adsorption), Leitungswasser bzw. HCl (Desorption) vorgelegt und mit einer Kreislaspumpe durch die Patrone gepumpt, in welcher der Sorbent eingebracht ist.

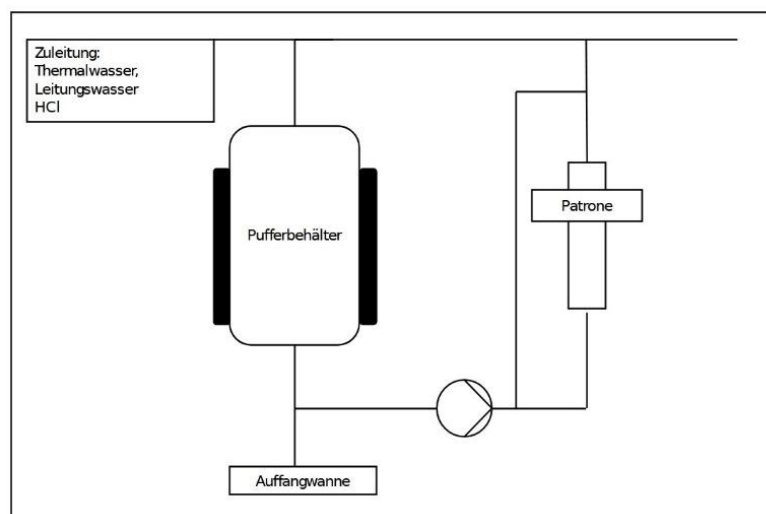


Abbildung 15 Schematische Darstellung einer Stufe der Pilotanlage, insgesamt besteht die Pilotanlage aus drei identischen Stufen.

Im Rahmen einer EnBW internen Masterarbeit wurde am zweiten Prototyp der Cascade-Prozess in drei nacheinander geschalteten Stufen getestet. In der ersten Stufe wurden 4,95 L Thermalwasser über 800 g aluminiumbasierten Sorbent für 15 min im Kreis gefahren. Anschließend wurde die Abgereicherte Lösung in einen zweiten Kreislauf mit 800 g aluminiumbasiertem Sorbent gebracht und ebenfalls für 15 min im Kreis gepumpt. Das nach der zweiten Stufe abgereicherte Thermalwasser wurde entsorgt. In den ersten Kreislauf wurde dann 4,7 L Leistungswasser mit einer Temperatur von 60 °C zur Desorption eingeleitet. Nach 15 min wurde die angereicherte Lösung in den zweiten Kreislauf überführt und für weitere 15 min der Sorbent in der zweiten Stufe regeneriert. Insgesamt wurde das Verhalten des aluminiumbasierten Sorbenten über zehn Zyklen betrachtet. In Abbildung 16 ist die Rückgewinnung R für die erste (blau) und zweite Stufe (orange), sowie die Gesamtrückgewinnung für beide Stufen (beige) über zehn Zyklen dargestellt. Die Rückgewinnung wurde anhand von Formel (1), über eine Massenbilanz für Lithium im Thermalwasser und in der Desorptionslösung berechnet.

$$R = \frac{m_{\text{Li,Thermalwasser}} - m_{\text{Li,Desorption}}}{m_{\text{Li,Thermalwasser}}} \quad (1)$$

Für Stufe 1 konnte eine durchschnittliche Rückgewinnung von 48 % und für Stufe 2 eine durchschnittliche Rückgewinnung von 43 % erreicht werden. Insgesamt konnten durch die gekoppelte Prozessführung 68 % des im Thermalwasser vorhanden Lithiums abgereichert werden.

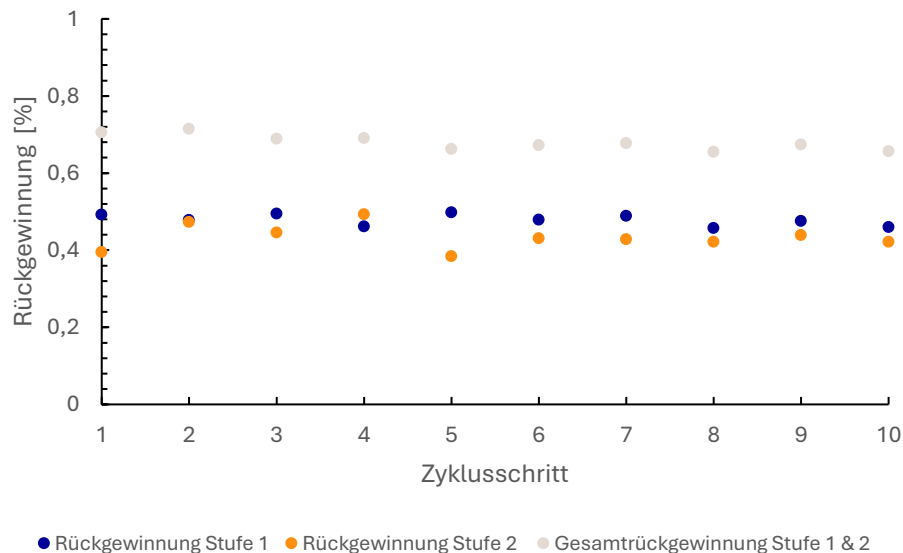


Abbildung 16 Lithium Rückgewinnung für Stufe 1 und Stufe 2 mit dem aluminiumbasierten Sorbent.

In Abbildung 17 ist die akkumulierte Menge an Lithium in Milligramm für die zweistufige Lithiumextraktion mit dem Aluminium-basierten Sorbenten über der Zeit dargestellt. Nach fünf Stunden können über diese Prozessführung 5 g Lithium gewonnen werden. Bei einer Rate von 1 g Lithium pro Stunde könnten bei einer Betriebsdauer von 7776 h im Jahr 7,776 t reines Li gewonnen werden. Das entspricht einer Lithiumcarbonatäquivalentmenge von 41,4 t.

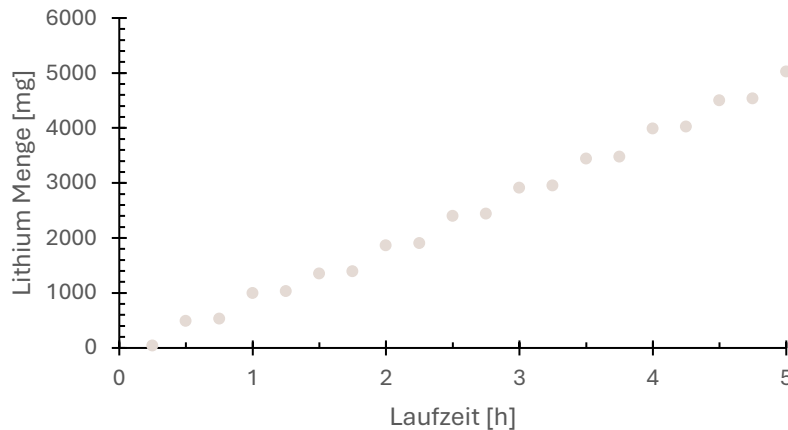


Abbildung 17 Rückgewonnen Menge an Lithium in mg über der Zeit für den zweistufigen Prozess mit aluminiumbasiertem Sorbent.

Die Desorptionslösung nach Stufe 1 und Stufe 2 zeigt jedoch hohe Verunreinigungen. Die Zusammensetzungen der Desorptionslösung für beide Stufen sind in Abbildung 18 dargestellt. Vor allem Natrium, Calcium und Kalium sind in hohen Mengen vorzufinden. Lithium macht für Stufe 1 etwa 2 % des gesamten Salzgehalt aus und für Stufe 2 etwa 1,5 %. Um Lithiumcarbonat aus der Desorptionslösung zugewinnen muss eine weitere Aufreinigung stattfinden, da andernfalls ein verunreinigter Feststoff als Produkt entsteht.

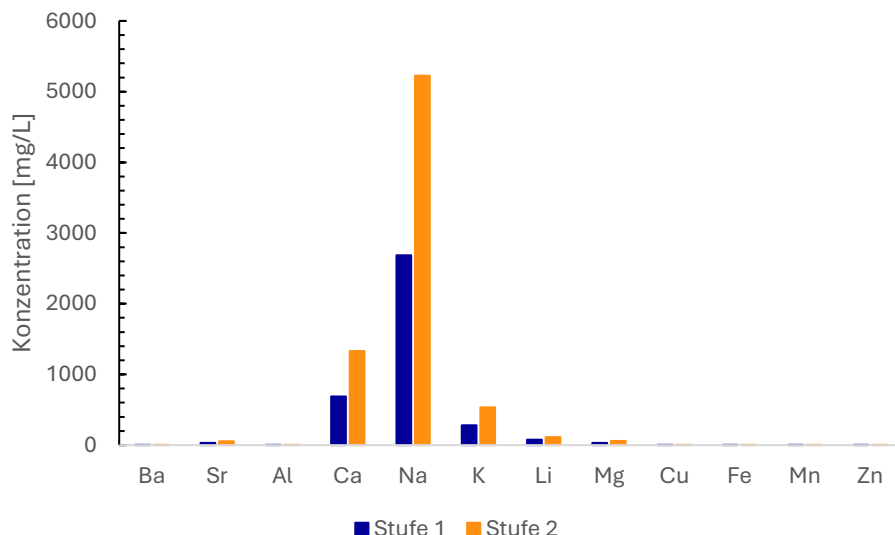


Abbildung 18 Zusammensetzung der Desorptionslösung nach Stufe 1 und Stufe 2 der gekoppelten Lithiumextraktion.

In der dritten Stufe wurde ein titanbasierter Sorbent verwendet, um die Lösung weiter aufzureinigen. Als Adsorptionslösung wurde eine Li-reiche Lösung mit Natriumacetat (66,6 g/L) und Kaliumhydroxid (50 g/L) versetzt und auf 60 °C vorgeheizt. In die Patrone wurden 450 g des titanbasierten Sorbenten vorgelegt und anschließend für 15 min 3 L der Sorptionslösung im Kreis gefahren. Nach der Adsorption

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

wurde die abgereicherte Lösung entsorgt und 3 L Leitungswasser als Waschlösung in den Kreislauf eingeleitet, um die Verunreinigung durch Fremd-Ionen zu reduzieren. Nach dem Waschschrift wurde der Sorbent mit 0,5 M HCl (60°C) für 15 min regeneriert. Insgesamt wurden 5 Zyklen der dritten Stufe betrachtet. Um eine Verschleppung von H^+ -Ionen zu vermeiden wurde zwischen der Desorption und Adsorption ein weiterer Waschschrift implementiert. Die für den Cascade-Prozess vorgesehene Rückgewinnung von HCl wurde in dieser Versuchsreihe nicht untersucht.

In Abbildung 19 ist der pH-Wert Verlauf über die fünf untersuchten Zyklen für die Adsorption, den Waschschrift und die Desorption dargestellt. Während im ersten Zyklus der pH-Wert bei der Adsorption noch bei 5,6 lag, sank er für Zyklus zwei bis fünf auf unter pH 4, obwohl die Flüssigkeit mit Base und Puffer versetzt wurde. Die niedrigen pH-Werte ab Zyklus zwei wurden durch eine H^+ -Verschleppung nach der Desorption ausgelöst. Da der Ionentausch stark vom pH-Wert abhängig ist und die Adsorption vorzugsweise bei höheren pH-Werten funktioniert, konnte in der dritten Stufe kaum Lithium adsorbiert werden. Die Rückgewinnung lag bei ca. 50 % im ersten Zyklus und bei durchschnittlich 18 % für Zyklus zwei bis fünf. In zukünftigen Versuchen ist daher vor allem eine geeignete Kontrolle des pH-Wert während der Adsorption entscheidend. Zusätzlich sollte der Verbrauch an Chemikalien möglichst geringgehalten werden. Eine Optimierung der Titanstufe ist essenziell, um eine aufgereinigte LiCl Lösung mit dem Cascade-Prozesse zu produzieren.

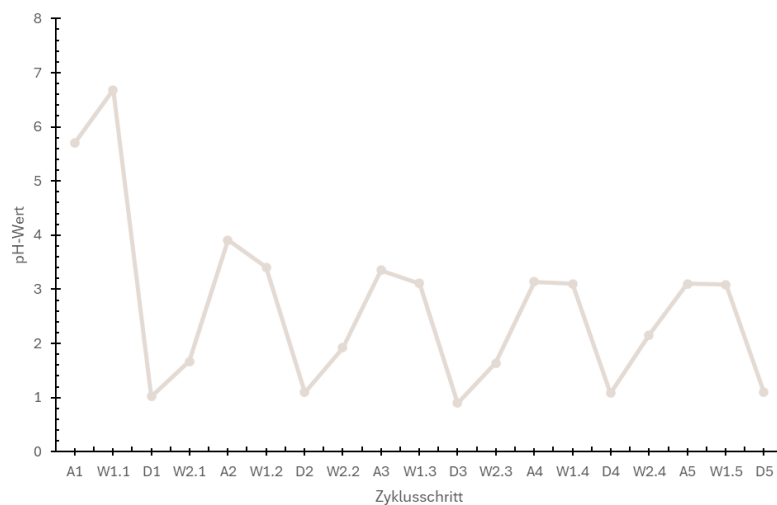


Abbildung 19 pH-Wert Verlauf für die dritte Stufe über 5 Zyklen für den Titanbasierten Sorbenten.

1.5. AP 7: Kombinierte Detail-Analyse, Bewertung und Empfehlungen

1.5.1. Lebenszyklusanalyse für die Lithiumextraktion im Pilotmaßstab in der Wirkkategorie Klimaänderung GWP 100

Im Rahmen des UnLimited-Projekts wurde von BESTEC und dem Karlsruher Institut für Technologie eine Pilotanlage für den Test von Sorbentien für die direkte Lithiumextraktion (DLE) am Standort Bruchsal entwickelt. In diesem Kapitel soll die Lebenszyklusanalyse für den Pilotprozess in der Wirkkategorie GWP100 betrachtet werden. Die Studie wurde auf Grundlage des EU-Leitfadens zum PEF erstellt und zur Ermittlung der CO₂-Äquivalente wurde Ecoinvent mit dem System-Modell „cut-off“ verwendet.

1.5.1.1 Betrachtet Grenzen

Lithiumchlorid (LiCl) entsteht als Produkt der direkten Lithiumextraktion, daher wurde als Bezugsgröße 1 L Lithiumchlorid festgelegt. Insgesamt wurde eine Cradle-to-Gate Studie durchgeführt, die den Bau und Fertigung der Anlage, die Herstellung des Sorbenten, den Betrieb der Anlage und die Entsorgung des abgereicherten Thermalwasser und Abwassers beinhaltet. Die genauen Grenzen sind Abbildung 20 zu entnehmen. Nicht betrachtet wurde der Transport der Anlageteile und Chemikalien zum Standort Bruchsal. Ebenfalls nicht in der Betrachtung enthalten ist der Abtransport und die Weiterverarbeitung der Lithiumreichen Lösung, sowie der Rückbau des Reaktors.

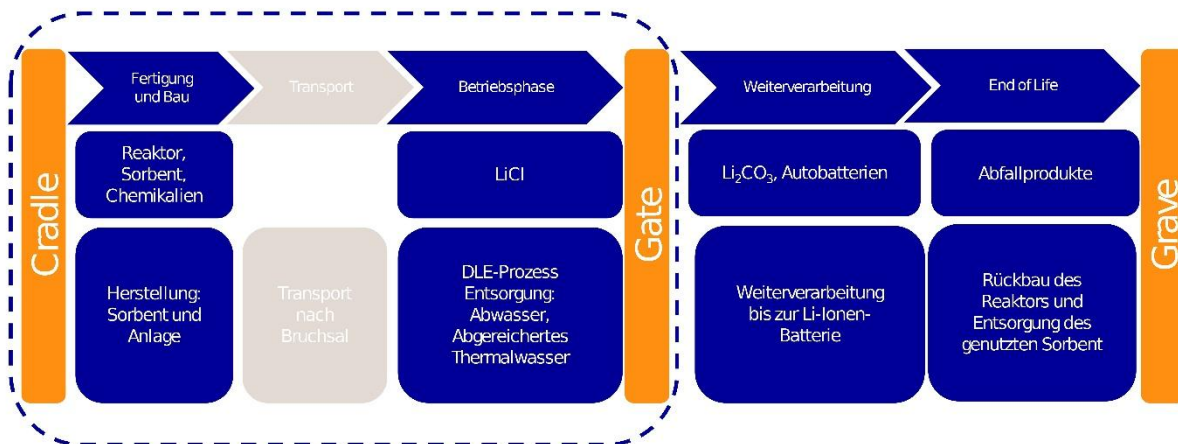


Abbildung 20 Betrachtete Grenzen der Lebenszyklusanalyse der Pilotanlage am Standort Bruchsal.

1.5.1.2. Betrachteter Prozess

In Abbildung 21 ist der Ablauf eines Zyklus in der Pilotanlage skizziert. Im ersten Schritt wurde der Sorbent über die Hydrothermalsynthese hergestellt. Dazu wurde MnO₂ (Reinheit > 99%) in ein Muffelofen gebracht und bei 680 °C für 6 h geröstet. Als Produkt entsteht Mn₂O₃, welches mit Lithiumhydroxid (LiOH) in Kontakt gebracht wurde. Die Mischung reagierte in 24 h bei 220 °C zu LiMnO₂ und wurde anschließend bei 450 °C für 5 h zu Li_{1,6}Mn_{1,6}O₄ kalziniert. Danach wurde das Material mit 0,5 M HCl aktiviert, um den Li-Ionen Sieb H_{1,6}Mn_{1,6}O₄ zu erhalten. Das aktivierte Pulver wurde zu Tabletten verpresst und 200 g des Materials in den Reaktor eingebracht. Thermalwasser wurde aus dem Geothermiekreislauf entnommen und mit 1,5 g/L Natriumacetat gepuffert. Ein Liter des gepufferten Thermalwassers wurde anschließend mit dem Sorbent in Kontakt gebracht. Nach der Adsorption wurde das abgereicherte Thermalwasser entsorgt und der Reaktor mit 1 L destilliertem Wasser gewaschen.

Das aus dem Waschschrift entstandene Abwasser wurde ebenfalls entsorgt und durch Zugabe von 0,5 M HCl die Desorption initiiert. Als Produkt nach der Desorption entstand 1 L LiCl-Lösung.

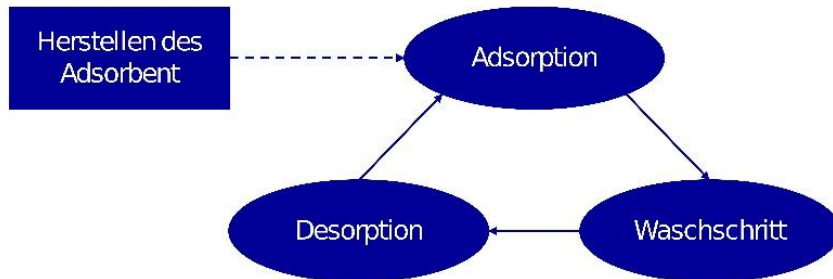


Abbildung 21 Schematische Darstellung eines Zyklus bei der Direkten Lithiumextraktion mittels Adsorbent.

1.5.1.3. Ergebnisse der Lebenszyklusanalyse in der Wirkkategorie Klimaänderung GWP 100

Für die Pilotanlage konnte ein CO₂-Äquivalent-Wert von 56,4 t auf eine Lebensdauer von 5 Jahren ermittelt werden. Ein Liter Lithiumchlorid gewonnen durch die direkte Lithiumextraktion entspricht einem CO₂-Äquivalent 1,54 kg. In einer Hotspot Analyse konnte das Abwasser und die Stromversorgung im Betrieb und bei der Sorbentensynthese als Hauptemittenten ermittelt werden. Durch eine Rückführung des abgereicherten Thermalwassers in den Untergrund könnte in im Bereich Abwasser Emissionen eingespart werden. Durch einen skalierbaren Prozess für die Sorbentensynthese und damit verbunden größere Mengen an hergestelltem Sorbent könnten zusätzlich die Emissionen im Bereich der Stromversorgung reduziert werden. Die genauen Anteile an der Gesamtemission für die einzelnen Teilbereiche sind in Abbildung 22 dargestellt.

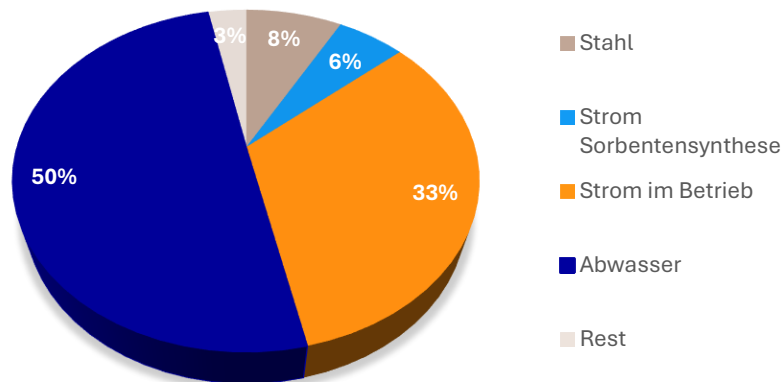


Abbildung 22 Darstellung der verschiedenen Anteile zu den Gesamtanteilen an CO₂-Äquivalenten.

1.5.2. Technoökonomische Betrachtung eines Modellprozess im Pilotmaßstab für den gesamten Rückflussvolumenstrom der Geothermieranlage Bruchsal mit Rückführung des Thermalwassers

Die im Rahmen des UnLimited Projekts gebaute Pilotanlage diene in erster Linie zur Prüfung der Machbarkeit der Lithiumextraktion aus Thermalwasser. Für eine Bewertung der Wirtschaftlichkeit und der Umweltauswirkungen der Lithiumextraktion aus Thermalwasser kann der entwickelt Prozess nur ungenaue Daten liefern. Daher wurde von EnBW ein theoretischer Modellprozess im Maßstab von 30 L/s entwickelt. Anhand des Modellprozess wurde eine Kostenanalyse und Lebenszyklusanalyse durchgeführt.

1.5.2.1. Modellprozess

Am Standort Bruchsal werden für die Erzeugung von Strom und Wärme pro Sekunde 30 L Thermalwasser mit 22 bar Druck, einer Temperatur von 120 °C und einer Lithiumkonzentration von 160 mg/L gefördert. Nachdem Kraftwerk wird, der 60 °C warme Rücklauf in die Lithiumextraktionsanlage eingeleitet. Bei einer Rückgewinnungsrate von 90% und einer Verfügbarkeit der Anlage von 7776 h können 644 Tonnen Lithiumcarbonat im Jahr gewonnen werden. Die Prozesskenndaten des Modellprozess sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14 Prozesskenndaten des Modellprozess im Pilotmaßstab am Standort Bruchsal mit Rückführung des Thermalwassers.

Prozesskenndaten	
Volumenstrom [L/s]	30
Lithiumkonzentration Thermalwasser [mg/L]	160
Rückgewinnung [%]	90
Betriebsdauer [h]	7776
Li ₂ CO ₃ pro Jahr [t]	644

In Abbildung 23 ist das Verfahrensfliessbild des Modellprozess zur Lithiumextraktion dargestellt. In einem ersten Schritt wird das Thermalwasser aus dem Geothermiekreislauf in einen Festbettreaktor mit 18 m³ aluminiumbasierten Sorbenten mit einem Volumenstrom von 30 L/s eingeleitet. Im Reaktor wird das Lithium an den Sorbenten gebunden und das abgereicherte Thermalwasser wird nach Verlassen des Reaktors wieder in den Untergrund gepumpt. In einem zweiten Schritt wird das Lithium mit Stadtwater vom Sorbenten desorbiert. Als Zwischenprodukt entsteht eine verdünnte Lithiumchlorid-Lösung (LiCl-Lösung). Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, werden drei Reaktoren parallel betrieben. Die LiCl-Lösung wird zu Konzentrierung in eine Umkehrosmoseeinheit eingeleitet. Durch eine Membran wird Wasser von der Salzlösung abgetrennt und dadurch die Salzkonzentration erhöht. Gleichzeitig kann das abgetrennte Wasser im Prozess rückgeführt und wieder für die Desorption eingesetzt werden. Als Zwischenprodukt entsteht eine aufkonzentrierte LiCl-Lösung, welche in einem Reaktor mit Natriumcarbonat (Na₂CO₃) in Kontakt gebracht werden kann und dadurch in Lithiumcarbonat (Li₂CO₃) und Natriumchlorid (NaCl) umgewandelt wird. NaCl bleibt dabei in Lösung und Li₂CO₃ fällt als Feststoff aus. Im letzten Schritt wird der Feststoff von der Flüssigkeit abgetrennt und getrocknet.

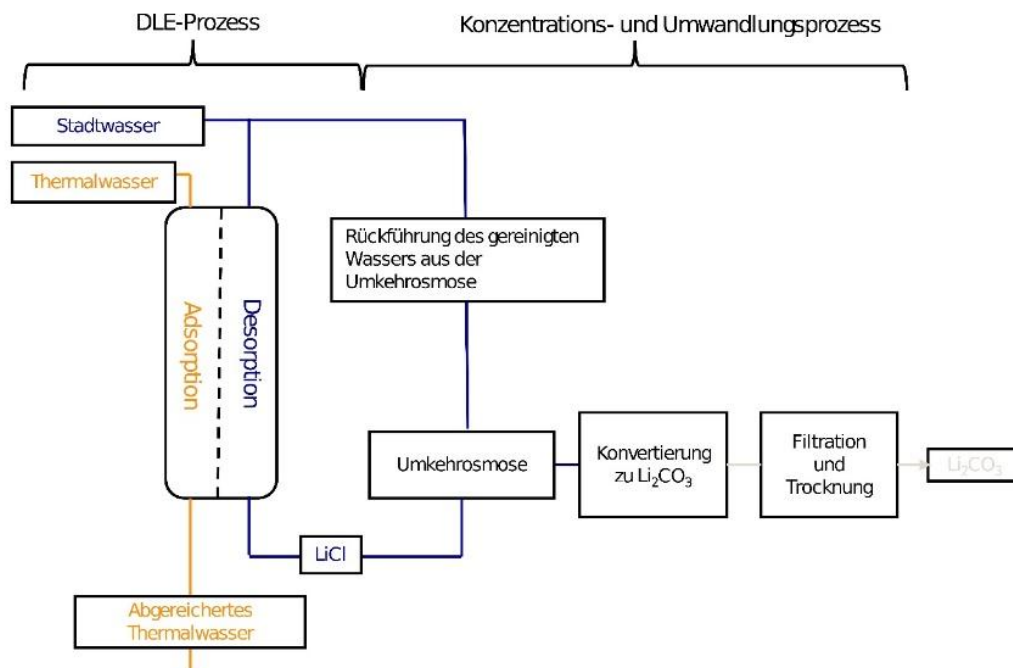


Abbildung 23 Modellprozess zur Lithiumextraktion aus Thermalwasser am Standort Bruchsal mit Thermalwasserrückführung bei einem Volumenstrom von 30 L/s.

1.5.2.2. Ökonomische Betrachtung des Modelprozesses

Der Lithiumcarbonat-Preis ist in den letzten Jahren stark gestiegen und hat 2022 mit 597.500 chinesischen Yuan (CNY) (ca. 71.000 Euro (EUR)) ein Maximum erreicht und ist anschließend 2024 wieder stark gefallen. Grund für den starken Anstieg war eine künstliche Verknappung der Ressource Lithium (SNE-Research, 2021). Ob die Lithiumextraktion wirtschaftlich rentabel ist, ist maßgeblich vom Verkaufspreis des Produkts abhängig. In der hier betrachteten Kostenanalyse wurde als Verkaufspreis der Börsenwert für Lithiumcarbonat angenommen. Die Daten für die Jahre 2020 -2024 für die EnBW-Prognose wurde aus Trade Economics entnommen. Es wurde jeweils der Wert im Januar des Jahres als Wert für das gesamte Jahr angenommen. Auf Basis der Daten von 2020-2024 wurde eine lineare Regression durchgeführt, um die Daten bis 2030 zu schätzen. Der EnBW internen Prognose wurde eine Prognose von SNE-Research gegenübergestellt. Bis 2027 liegt die EnBW-Prognose unter der Prognose von SNE-Research und ab 2027 liegen die Daten von EnBW etwa in der gleichen Größenordnung wie die Daten von SNE-Research. Eine Verknappung der Ressource Lithium und damit verbundene höhere Erlöse für Lithiumprodukte erscheint nachvollziehbar.

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

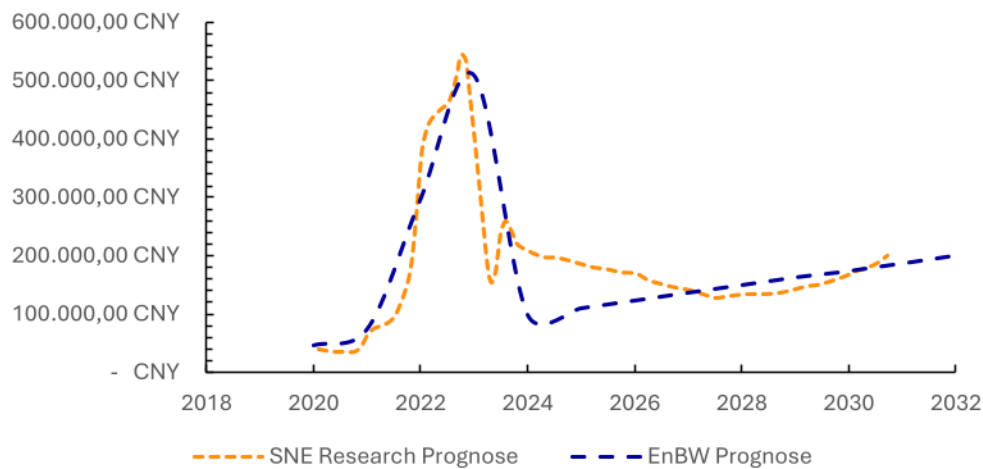


Abbildung 24 Lithiumkarbonatpreisprognose von EnBW im Vergleich zu SNE-Research bis 2030 (SNE Research, 2023).

Neben Lithiumcarbonat in hoher Reinheit kann auch der Verkauf eines Zwischenprodukts wirtschaftlich lukrativ sein, da dadurch weitere Umwandlungsschritte zunächst eingespart werden können und von Dritten später wertgestellt wird. Vor allem die Trocknung des fertigen Lithiumcarbonat ist energieaufwendig und teuer. Ein weiterer entscheidender Faktor beim Verkauf eines Zwischenprodukts sind den Transportkosten. Lithium wird als Flüssigkeit in Form von LiCl gefördert. Ohne Aufkonzentrierung werden je nach Prozessführung am Tag 767 - 2300 m³ LiCl mit einer Lithiumkonzentration von bis zu 0,5 g/L gewonnen. Das entspricht einer Anzahl von 26-77 Tanklastwagen pro Tag im Szenario. Je nachdem, wo das Zwischenprodukt hin geliefert werden soll, können dadurch unterschiedlich hohe Kosten entstehen. Eine Aufkonzentrierung der Lösung vor Ort ist daher sinnvoll. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Reinheit des Zwischenprodukts, welche maßgeblich für die Optimierung des Prozesses ist. Für die Produktion von Li₂CO₃ vor Ort muss eine sehr hohe Reinheit erreicht werden, um ein möglichst reines Produkt zu gewährleisten (Battery Grade: Reinheit > 99,5 %). Für ein Zwischenprodukt wird die Reinheit vom Abnehmer vorgegeben. Gleichzeitig könnte die Reinheit einen großen Einfluss auf den Verkaufspreis haben, da bei einem höher verunreinigten Zwischenprodukt eine größere Anzahl an Aufreinigungsschritten im Nachgang notwendig werden können. Den Verkauf eines Zwischenprodukts kann zusätzlich den Vorteil bieten, dass eine Abnahme einer Mindermenge erfolgt und an einem zentralen Ort gebündelt wird. In der Industrie werden zumeist Abnahmeverträge ab 20.000 Tonnen Li₂CO₃ pro Jahr geschlossen. An einem Geothermie Kraftwerk wie dem Standort Bruchsal können etwa 644 t Li₂CO₃ pro Jahr unter den beschriebenen Annahmen produziert werden. Um diese Mengen verkaufen zu können, müsste eventuell ein Zusammenschluss mehrerer kleinerer Li₂CO₃-Produzenten getroffen werden.

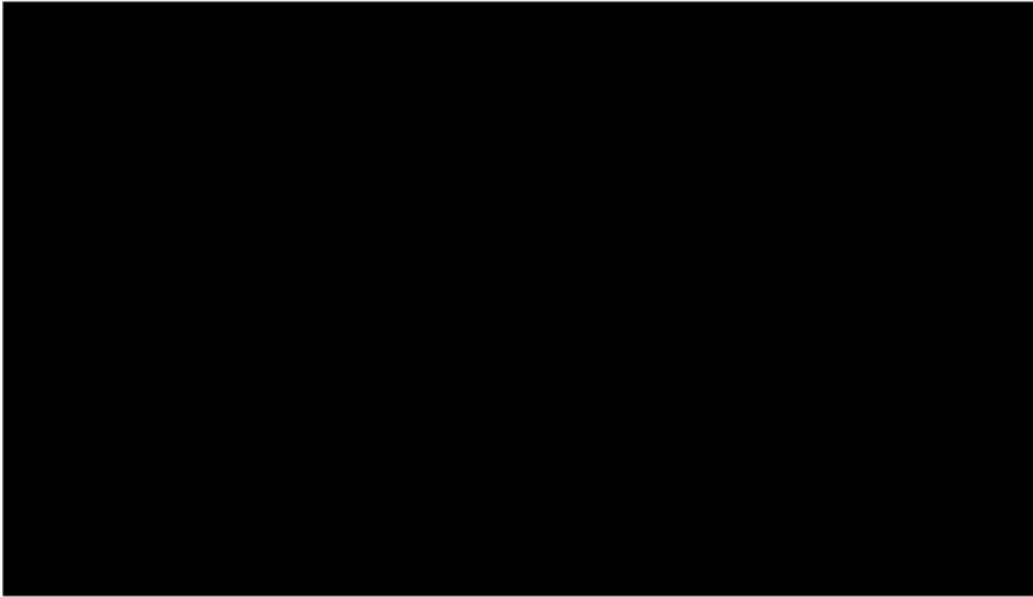


Abbildung 25



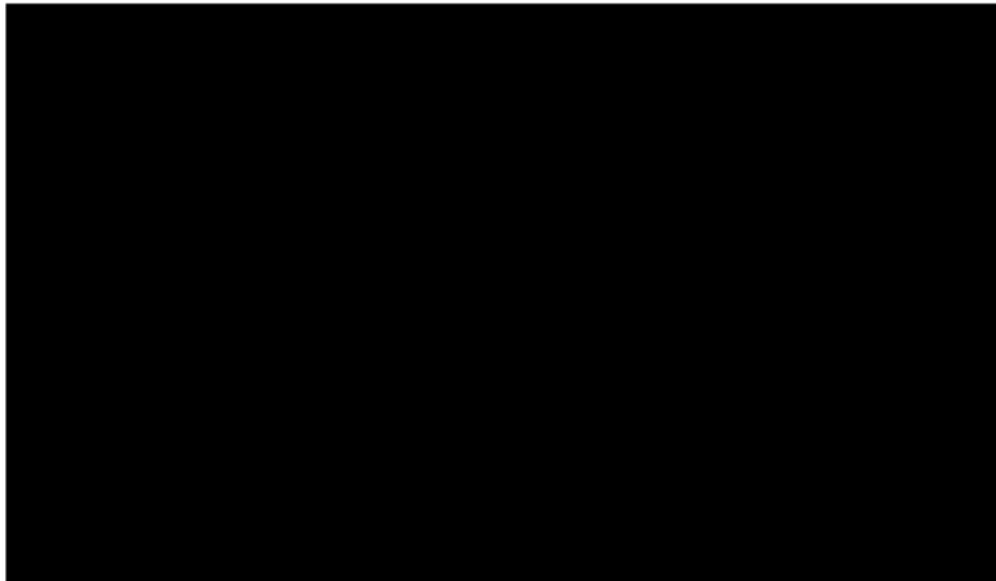


Abbildung 26

Als Hauptkostentreiber bei der Lithiumextraktion aus Thermalwasser am Standort Bruchsal konnte die benötigte Energie ermittelt werden. Sie umfasst die Energie für den Betrieb, für die Umkehrosmose und für die Trocknung des Feststoffes. Vor allem die Trocknung hat einen großen Einfluss auf die Kosten. Neben der Energie machen auch verschiedene Prozess-Chemikalien (Na_2CO_3 und Sorbent) einen großen Kostenpunkt aus. Ebenfalls hoch sind die Kosten für Wartung und Personal. In A 1 in der Anlage zu diesem Bericht ist die Kostenzusammensetzung der Fixkosten genauer dargestellt. Sie machen ca. 28 % der gesamten Betriebskosten aus. Vor allem Wartung und Personal haben einen großen Einfluss. In Anlage A 2 sind die einzelnen Kostenpositionen für den Betrieb dargestellt. Etwa 75 % der Kosten entsteht durch den Energiebedarf beim Betrieb der Anlage.

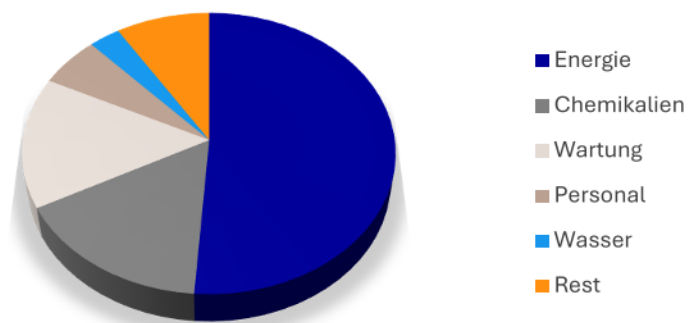


Abbildung 27 Hot Spot Analyse der Betriebskosten für die Lithiumextraktion am Standort Bruchsal.

1.5.2.3. Betrachtete Grenzen der LCA für den Modellprozess

Das Endprodukt des Modellprozess ist Li_2CO_3 , daher wurde 1 t Li_2CO_3 als Referenzgröße festgelegt. Der Modellprozess wurde in den Grenzen einer Gate2Gate Betrachtung untersucht. Enthalten ist der DLE-Prozess und die weitere Aufbereitung zum Feststoff Li_2CO_3 . Die Herstellung des Reaktors und der Transport nach und von Bruchsal wurden nicht betrachtet. Ebenfalls nicht betrachtet wurde die

Weiterverarbeitung zu Lithium-Ionen-Batterien und der Rückbau des Reaktors. Die Systemgrenzen sind in Abbildung 28 dargestellt. Bei der Lebenszyklusanalyse wurden die Wirkkategorien: Klimaänderung GWP 100 und Wasserbedarf betrachtet. Die entsprechenden Daten wurden aus Ecoinvent mit dem Systemmodell „cutoff“ und dem Life Cycle Inventory entnommen. Da der Sorbent ein Produkt aus mehreren Verfahrensschritten ist, dass nicht in Ecoinvent abgebildet ist, wurden diese Daten aus der Literatur herangezogen (Nikfar et al., 2025).



Abbildung 28 Systemgrenzen der Lebenszyklusanalyse für den Modellprozess am Standort Bruchsal.

1.5.2.4. Ergebnisse der LCA für den Modellprozess

Abbildung 29 zeigt den Wasserverbrauch in m³ pro t Li₂CO₃ für die verschiedenen Lithiumgewinnungsmethoden. Durch den hellblauen, nicht gefüllten Balken wird den einzelnen Werten der Mittelwert gegenübergestellt. Während die Lithiumgewinnung aus Verdunstung unter dem Mittelwert von 45 m³ liegt, liegt der Wasserverbrauch für die Lithiumgewinnung mittels Adsorption leicht über dem Mittelwert. Den höchsten Wasserverbrauch wird bei der Lithiumgewinnung aus Erz erreicht. Ohne Wasser-Rückgewinnung während der Lithiumextraktion durch Adsorption, wäre der Verbrauch etwa 90 % höher und läge dann bei 531 m³ je Bezugseinheit. Vergleichsweise hohe Werte werden auch in der Literatur beschrieben und zeigen auf, wie wichtig eine Wasserrückgewinnungsanlage bei der Lithiumgewinnung durch Adsorption ist (Vera et al., 2023). Neben dem direkten Wasserverbrauch kann für eine gesamtumfängliche Bewertung der Technologie auch der indirekte Wasserverbrauch, beispielsweise durch die Nutzung von Solarenergie, betrachtet werden (Mousavinezhad et al., 2024). Dies ist vor allem relevant, wenn verschiedene Fahrweisen in Bezug auf Energieeintrag in Hinblick auf Nachhaltigkeit untersucht werden sollen.

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

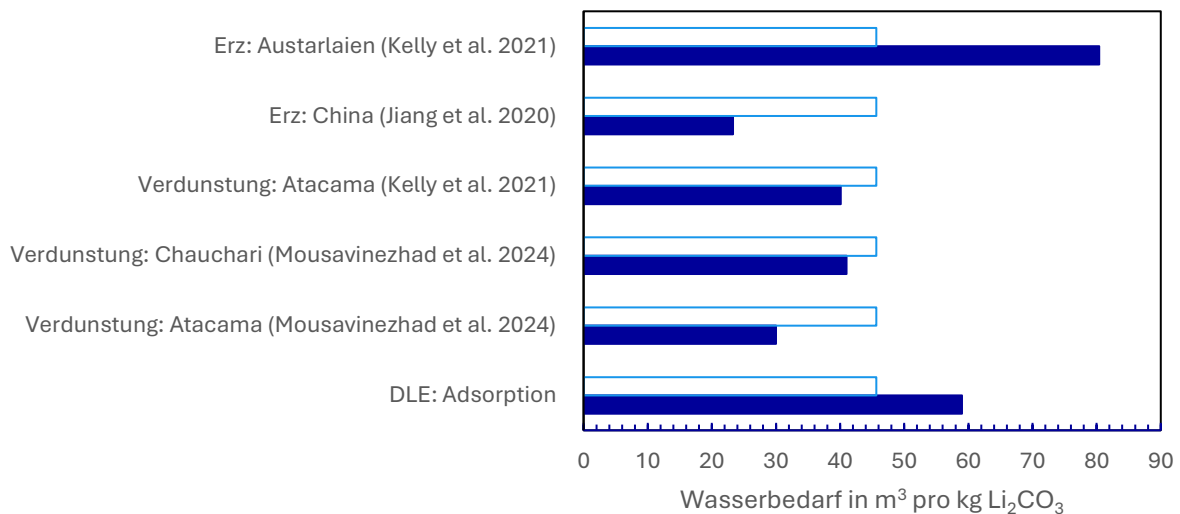


Abbildung 29 Vergleich verschiedener Lithiumgewinnungstechnologien in Hinblick auf ihren direkten Wasserverbrauch.

Für den Modellprozess zur Lithiumgewinnung durch Adsorption wurde ein Wert von 45 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ ermittelt. Dieser Wert deckt sich gut mit Literaturdaten bei vergleichbaren Bedingungen ([Schenker et al., 2024], [Schenker et al., 2022], [Mousavinezhad et al., 2024], [Nikfar et al., 2025]). Die genauen Daten sind Abbildung 30 zu entnehmen. Durch den zweiten nicht ausgefüllten Balken wird der Mittelwert dargestellt. Mousavinezhad et al. hat für die Lithiumgewinnung mittels Adsorption einen vergleichsweise niedrigen Wert von 17,3 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃ ermittelt. Da der CO₂-Ausstoß stark von der Lithiumkonzentration in der Ausgangslösung abhängig ist, führen höhere Lithiumkonzentrationen in der Ausgangslösung zu niedrigeren Emissions-Werten ([Chordia et al., 2022], [Mas-Fons et al., 2024], [Schenker et al., 2024]). In der Geothermieranlage in Bruchsal kann eine Lithiumkonzentration von etwa 160 ppm gemessen werden, was verglichen mit anderen Regionen niedrig ist (Schenker et al., 2024).

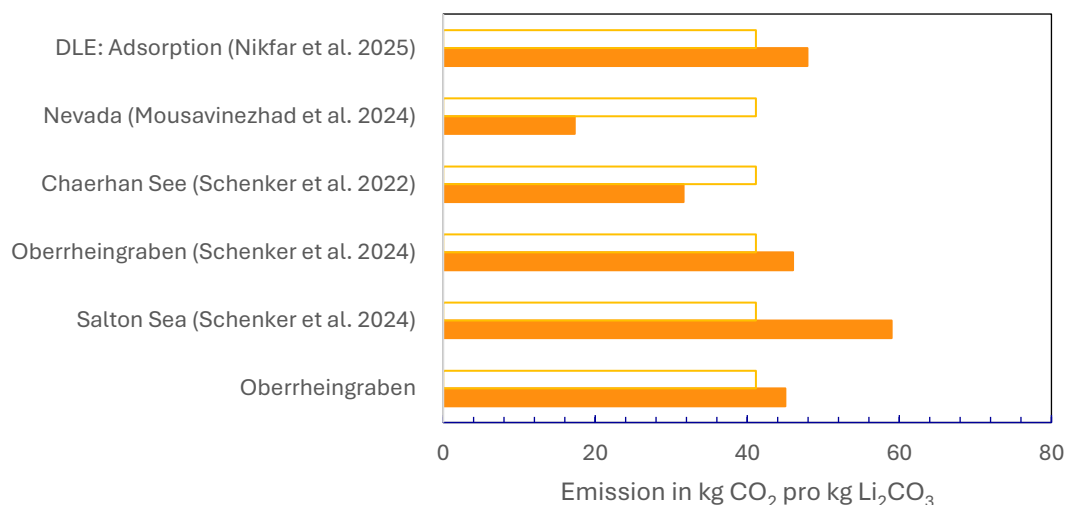


Abbildung 30 Vergleich des CO₂-Ausstoßes bei der Lithiumgewinnung durch Adsorption an unterschiedlichen Standorten.

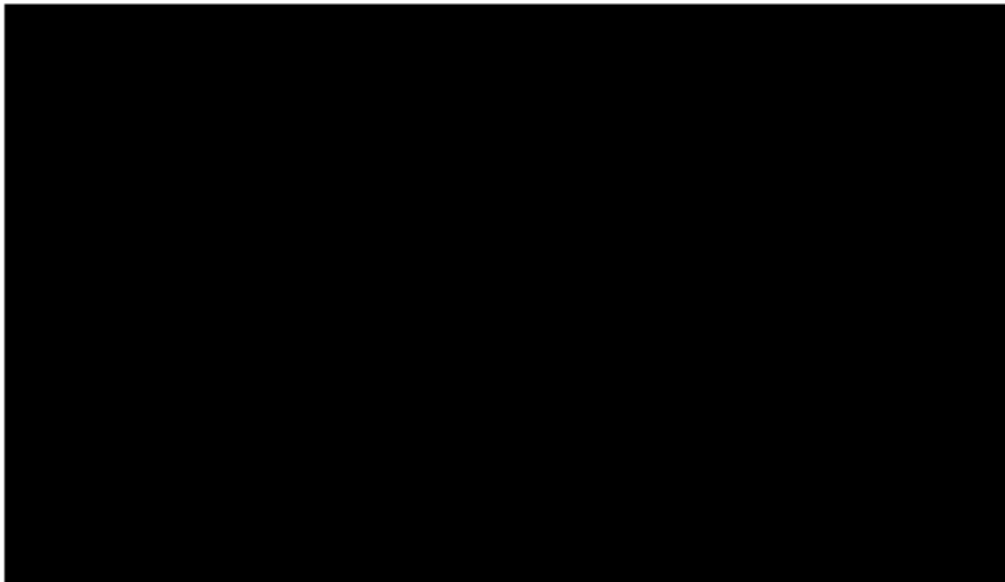


Abbildung 31

Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Einflussfaktoren auf die Umweltauswirkungen, ist die Sorbentenherstellung und die benötigte Energie in Form von Strom als Hauptemittenten auszumachen. Abbildung 32 zeigt die verschiedenen Anteile an der Klimaänderung für den hier betrachteten Modellprozess. Der Sorbent und die benötigte Energie machen zusammen 99,99 % aus. Ohne Betrachtung des Sorbenten hätte die Technologie einen CO₂-Ausstoß von 19,5 kg CO₂ pro kg Li₂CO₃. Das der Energiebedarf ein Hauptfaktor bei der Lithiumgewinnung aus Adsorption ist zeigen auch andere Studien ([Mousavinezhad et al., 2024], [Schenker et al., 2024]). Durch die Nutzung von erneuerbaren Energien konnte der CO₂-Ausstoß um 56 % gesenkt werden (Mousavinezhad et al., 2024). In diesem Zusammenhang könnte es interessant sein, direkt die Energie aus dem Geothermiekraftwerk zu nutzen (Huang et al., 2021). Werden die einzelnen Teilschritte des Prozesses betrachtet, wird deutlich, dass der DLE-Prozess etwa ein Viertel zum CO₂-Ausstoß beiträgt, während der Post-Processing Prozess aus Konzentration und Umwandlung zu Li₂CO₃ Dreiviertel ausmachen. Die einzelnen Einflussfaktoren auf die verschiedenen Prozessschritte sind in den Anlagen A 3 und A 4 dargestellt.

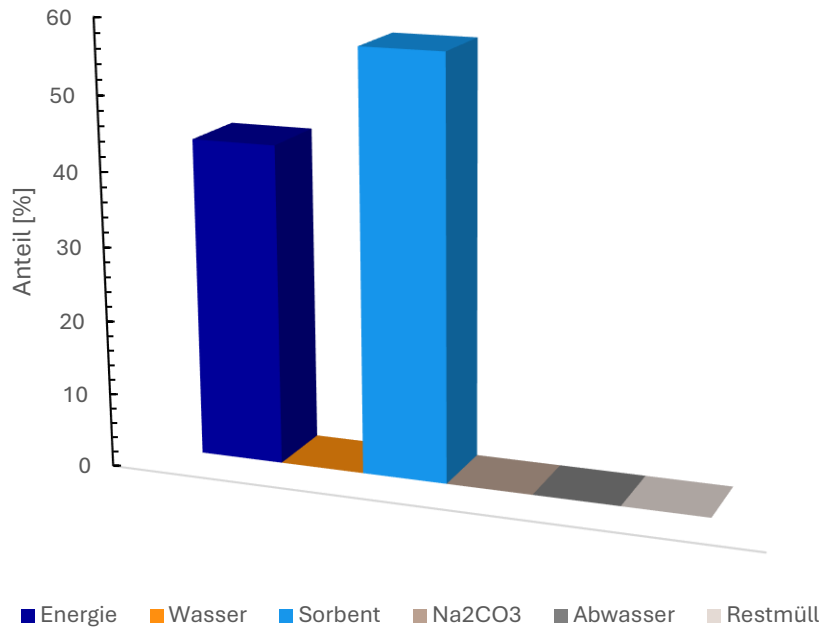


Abbildung 32 Anteile der verschiedenen Positionen zu Klimaänderung.

1.5.3 Fazit

In der Lebenszyklusanalyse konnten für den Wasserbedarf und den CO₂-Ausstoß Werte ermittelt werden, die sich gut mit Literaturdaten decken. Allerdings wurden die Eingangs- und Ausgangsdaten für den Modellprozess lediglich auf Basis von Labor- und Feldversuchen aufgebaut. Da die Versuche im Batch bzw. Durchlauf-Batch durchgeführt wurden, ist ein Scale-Up in den Durchfluss-Prozess nur bedingt möglich, weshalb Annahmen getroffen wurden, die einigen Unsicherheiten unterliegen. Durch gezielte Laborversuche im Durchfluss können genauere Daten erhoben werden und die Ergebnisse dieser Studie validiert werden.

Eine dieser Annahmen ist die Rückgewinnungsrate von 90 %. In der Literatur wird eine Rückgewinnungsrate von 50 % für Doppellagiges Aluminiumhydroxid beschrieben (Isupov, 1999), in eigenen Versuchen konnte maximal eine Rückgewinnungsrate von 68 % erreicht werden. Schenker et al. (Schenker et al., 2024) hat jedoch gezeigt, dass die Rückgewinnungsrate einen maßgeblichen Einfluss auf die Umweltauswirkungen hat, weshalb für geringere Rückgewinnungsraten ein höherer Umwelteinfluss zu erwarten ist. Zusätzlich haben die Untersuchungen gezeigt, dass das Post-Processing einen großen Einfluss auf den CO₂-Ausstoß hat. In den eigenen Untersuchungen wurde das Post-Processing nicht untersucht oder getestet und lediglich aus Literaturdaten abgeleitet. Vor allem thermische Nachbehandlungen sind sehr energieintensiv, daher sollten energieärmere Methoden gefunden werden, um Lithiumchlorid aufzukonzentrieren und Li₂CO₃ herzustellen. Eine Möglichkeit kann dabei der Cascade-Prozess sein. Andere Prozessrouten für das Post-Processing können ein Triple-Verdampfer und mehrfache Rekristallisation (Schenker et al., 2024) oder Vorwärtsosmose (Huang et al., 2021) sein. Ebenfalls einen hohen Einfluss auf das Post-Processing hat die Reinheit des Produkts. Je unreiner das Zwischenprodukt nach der Direkten Lithiumextraktion, desto mehr Aufwand wird für die Aufreinigung notwendig. In dieser Studie wurde angenommen, dass durch die Lithiumextraktion mittels Sorbenten eine ausreichende Reinheit erreicht werden kann, sodass am Ende des Prozess Li₂CO₃ in battery-grad (> 99,5 %) hergestellt werden kann (Huang et al., 2021). Versuche

der EnBW in einem anderen Projekt in Kooperation mit Leverton Helm bestätigen diese Annahme. Wie hoch die Verunreinigung der Desorptionslösung nach dem DLE-Prozess ist, müsste ebenfalls durch gezielte Versuche und Untersuchungen validiert werden. Auch hier kann der Cascade-Prozess eine Möglichkeit für die umweltfreundlich Aufreinigung bieten.

Des Weiteren wurden in dieser Studie lediglich die Umweltfaktoren CO₂-Ausstoß und Wasserverbrauch betrachtet, aber auch andere Umweltfaktoren können bedeutend sein, beispielsweise der Ressourcenverbrauch. Um eine Tonne Lithiumcarbonat aus der Verdunstung von Sole zu gewinnen, werden 101 – 289 m³ Solewasser benötigt (Mousavinezhad et al., 2024). Für den Erzverbrauch bei der Lithiumgewinnung sind keine Literaturdaten verfügbar. Anhand der Li₂O-Konzentration kann die benötigte Erzmenge jedoch zurückgerechnet werden. Im Erz befinden sich zwischen 1-8 % Li₂O ([Mousavinezhad et al., 2024]; [Kelly et al., 2021]). Die molare Masse von Li₂O liegt bei 29,88 g/mol und die molare Masse von Li₂CO₃ bei 73,89 g/mol. Bei einer Reaktion von 1 mol Li₂O zu 1 mol Li₂CO₃ wird 0,405 t Li₂O benötigt, um 1 t Li₂CO₃ herzustellen. Das entspricht einer Erzmenge von 5,0 bis 40,5 t Erz. Bei der Lithiumgewinnung aus Thermalwasser werden 1.470 m³ geothermale Sole benötigt. Diese kann jedoch nach der Lithiumanreicherung wieder in den Untergrund verpresst werden und wird daher nicht verbraucht, wie beispielsweise das Solewasser bei der Verdunstung. Eine wichtige Frage ist, welchen Einfluss die Lithiumentnahme langfristig auf das Reservoir hat und in wie schnell und in welcher Menge Lithium wieder im Thermalwasser durch Lösung aus dem Gestein angereichert werden kann. Zu diesen Fragen gibt es noch keine eindeutigen Antworten, weshalb für die Reservoirchemie durch gezieltes Monitoring während der Lithiumextraktion weiter untersucht werden muss. Aber auch andere Faktoren wie der Platzbedarf der Technologie, Arbeitsbedingungen für Mitarbeiter, Versäuerung oder entstehende Nebenprodukte sind bei der Betrachtung der Nachhaltigkeit der Technologie interessant.

Insgesamt zeigen die Arbeiten im UnLimited Projekt, dass eine Lithiumgewinnung aus Thermalwasser technisch und wirtschaftlich möglich ist. Vor allem bei der Wirtschaftlichkeit ist eine starke Abhängigkeit von Li₂CO₃-Preis und dessen Entwicklung entscheidend. Warren ([Warren, 2021]) gibt dazu den Richtwert von 12.000 USD an, ab dem eine Lithiumgewinnung aus Geothermie wirtschaftlich ist.


Nicht zu vernachlässigen sind an dieser Stelle Importzölle für das Produkt Lithium, die an dieser Stelle nicht näher untersucht wurden.

2. Zahlenmäßiger Nachweis

Die zahlenmäßige wichtigste Position bei der Zuwendung ergeben sich aus den Personalkosten (Pos. 0837) der projektbeteiligten Mitarbeiter der EnBW AG. Kleiner Positionen machen die Reisekosten (Pos. 0838) und FE-Fremdleistungen (Pos. 0823) aus. Materialkosten (Pos. 0813) und vorhabenspezifische Abschreibungen (Pos. 0847) fielen im Rahmen der von EnBW getätigten Arbeiten nicht an.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In Abschnitt 1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses wurde nach der Beschreibung der geleisteten Arbeit im jeweiligen Arbeitspaket die Notwendigkeit und Angemessenheit der einzelnen Positionen bereits dargelegt.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses

Die Ergebnisse sind in erste wichtige Bausteine für weitere Untersuchungen. Deren Notwendigkeit ergibt sich aus dem Umstand, dass Literaturdaten heranzuziehen waren, deren Validität für eine Lithiumgewinnung aus geothermischen Solen nur bedingt abgesichert sind. Die ermittelten Werte sind stark vom Prozessweg abhängig und unterliegen daher Schwankungen. Durch geeignete Versuche können die Daten erweitert und verbessert werden. Allgemeine Tendenzen können jedoch aus den im Projekt UnLimited ermittelten Ergebnissen sehr wohl abgeleitet werden.

Durch die Kostenanalyse konnten die Energiekosten und Transportkosten als Hotspots identifiziert werden, die bei einem Scale-Up in den Industriemaßstab zu beachten sind. Zu dem konnten verschiedene Betriebsmodelle entwickelt werden, deren Wirtschaftlichkeit durch einen engen Kontakt mit Industriepartnern validiert ist. Kombiniert mit den Ergebnissen der Lebenszyklusanalyse konnten allgemeingültige Handlungsempfehlungen für den Betrieb von Lithiumextraktionsanlagen im Industriemaßstab abgeleitet werden. Als weiteres Ergebnis der Kosten- und Lebenszyklusanalyse konnte der Post-Processing Prozess als Haupteinflussfaktor ausgemacht werden. In zukünftigen Projekten sollte daher auch ein Fokus auf energiearmen und umweltschonenden Verfahren für die Aufkonzentrierung und Fällung gelegt werden.

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit haben verschiedene privatwirtschaftliche Unternehmen Tätigkeiten zur geothermischen Lithiumgewinnung aufgenommen. Dies umfasst vor allem Geothermiestandorte im Oberrheingraben auf deutscher und französischer Seite, aber auch bestehende Erdöl- und Erdgasbohrungen im Norddeutschen Becken. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Projekten sind nicht öffentlich.

Anders gestaltet sich der Informationsaustausch mit dem ebenfalls BMWK-geförderten Forschungsprojekt Li+Fluids, dass sich mit den Nutzungspotentialen von hydrothermalen Fluiden zur Gewinnung von Lithium im NDB beschäftigt. Hier entstand während der Projektlaufzeit von UnLimited eine rege Zusammenarbeit, die nicht nur einen regelmäßigen fachlichen Austausch und fachliche Unterstützung, sondern auch gemeinsame Veranstaltungen umfasst. Auf diese Weise konnten die erzielten Erfahrungen der DLE-Anwendung im ORG und im NDB vereint und vertieft werden.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.11

6.1. Bereits erfolgte Veröffentlichungen

- Kölbel, L., Kölbel, T., Herrmann, L., Kaymakci, E., Ghergut, I., Poirel, A., Schneider, J., 2023. Lithium extraction from geothermal brines in the upper Rhine graben: a case study of potential and current state of the art. Hydrometallurgy 106131 <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106131>.
- Kölbel, L., Slunitschek, K., Kaymakci, E., Kölbel, T., Reich, R., Schneider, J., 2024a. Lithium recovery from geothermal brines: An investigation into radioactive nuclide uptake on lithium-manganese-oxide (LMO) granules, Hydrometallurgy, 224, 106266, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106266>.
- Kölbel, L., Herrmann, L., Kölbel, T., Schneider, J., 2024. Lithium extraction from geothermal brines: Adsorption-desorption studies on ²²⁶Ra (²²⁸Ra) and ²¹⁰Pb on lithium-titanium-oxides (LTO), Applied Geochemistry, 162, 105913, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.105913>.

Literaturverzeichnis

- Alves Dias, P., Blagoeva, D., Pavel, C., & Arvanitidis, N. [2018]. *Cobalt: Demand-supply balances in the transition to electric mobility*. [No. 10]. Publications Office of the European Union. https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC112285/jrc112285_cobalt.pdf
- Anson Resources Limited. [2022]. *Anson to Commence Resource Expansion Program at Paradox Lithium Projekt* (S. 12). <https://wcsecure.weblink.com.au/pdf/ASN/02475961.pdf>
- Aquilina, L., Pauwels, H., Genter, A., & Fouillac, C. [1997]. Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben: Geochemical investigation of a geothermal reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(20), 4281–4295. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00243-3)
- Balzer, M. [2020]. *The Ultimate Guide to EV Incentives In Germany*.
- Bao, L.-R., Tang, W.-P., & Sun, S.-Y. [2024]. Semi-wet synthesis of high-performance Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ for selective lithium extraction from Salt Lakes Brine. *Desalination*, 584, 117730. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117730>
- Bauman, W. C., & Burba III, J. L. (1995). *Recovery of lithium values from brines* (United States Patent No. US5389349A). <https://patents.google.com/patent/US5389349A/en>
- Bauman, W. C., & Burba III, J. L. (2001). *Composition for the recovery of lithium values from brine and process of making/using said composition* (United States Patent No. US6280693B1). <https://patents.google.com/patent/US6280693B1/en>
- Berthold, C. E., & Baker D.H. (1976). LITHIUM RECOVERY FROM GEOTHERMAL FLUIDS¹. In *Geological Survey Professional Paper*.
- Berthold, C.E., & Stephens F. M. (1978). Magmamax No. 1 Geothermal Brine Bulk Solids Precipitation Pilot Plant-Engineering Design. *U.S. Bureau of Mines ORF*, 127(78).
- Bradley, D., Stillings, L., Jaskula, B., Munk, L., & McCauley, A. (2017). Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. In *U.S. Geological Survey Professional Paper* (Bd. 1802, S. K1–K21).
- Burba III, J. L. (1985). *Crystalline 3-layer lithium aluminates* (United States Patent No. US4540509A). <https://patents.google.com/patent/US4540509A/en>
- Canaccord Genuity. (2021). *Specialty Minerals and Metals*. Canaccord Genuity (Australia) Ltd.
- Canals Casals, L., Rodríguez, M., Corchero, C., & Carrillo, R. E. (2019). Evaluation of the End-of-Life of Electric Vehicle Batteries According to the State-of-Health. *World Electric Vehicle Journal*, 10(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/wevj10040063>
- Chase, J. (2020, Juni 30). *Germany Amps Up Domestic Battery Production With Massive State Subsidies*. <https://www.prnewswire.com/news-releases/germany-amps-up-domestic-battery-production-with-massive-state-subsidies-301086012.html>

- Chen, M., Ma, X., Chen, B., Arsenault, R., Karlson, P., Simon, N., & Wang, Y. (2019). Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule*, 3(11), 2622–2646. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>
- Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., & Ooi, K. (2001). Recovery of Lithium from Seawater Using Manganese Oxide Adsorbent (H_{1.6}Mn_{1.6}O₄) Derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(9), 2054–2058. <https://doi.org/10.1021/ie000911h>
- Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., & Sonoda, A. (2014). Lithium recovery from salt lake brine by H₂TiO₃. *Dalton Transactions*, 43(23), 8933–8939. <https://doi.org/10.1039/C4DT00467A>
- Chordia, M., Wickerts, S., Nordelöf, A., & Arvidsson, R. (2022). Life cycle environmental impacts of current and future battery-grade lithium supply from brine and spodumene. *Resources, Conservation and Recycling*, 187, 106634. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106634>
- Christopher, D. H., Stewart, M., & Rice, J. (1975). *The recovery and separation of mineral values from geothermal brines. Research report, 1974–1975* (No. PB-245686). Hazen Research, Inc., Golden, Colo. (USA). <https://www.osti.gov/biblio/7136253>
- Collins AG. (1976). Lithium Resources and Requirements by the Year 2000. *USGS Professional Paper, 1005*, 116–123. <https://pubs.usgs.gov/pp/1005/report.pdf>
- Cortecchi, G., Barbieri, M., Boschetti, T., Mussi, M., Lameli, C. H., Mucchino, C., & Barbieri, M. (2005). New chemical and original isotopic data on waters from El Tatio geothermal field, northern Chile. *Geochemical Journal*, 39(6), 547–571. https://www.jstage.jst.go.jp/article/geochemj/39/6/39_6_547/_article/-char/ja/
- Cusenza, M. A., Guarino, F., Longo, S., Mistretta, M., & Cellura, M. (2019). Reuse of electric vehicle batteries in buildings: An integrated load match analysis and life cycle assessment approach. *Energy and Buildings*, 186, 339–354. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.01.032>
- Drüppel, K., Stober, I., Grimmer, J. C., & Mertz-Kraus, R. (2020). Experimental alteration of granitic rocks: Implications for the evolution of geothermal brines in the Upper Rhine Graben, Germany. *Geothermics*, 88, 101903. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101903>
- Ebensperger, A., Maxwell, P., & Moscoso, C. (2005). The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. *Resources Policy*, 30(3), 218–231. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2005.09.001>
- EERE. (2020). *2019 Annual Merit Review Report* [US.Department of Energy Efficiency and Renewable Energy's]. Energy.Gov. <https://www.energy.gov/eere/vehicles/articles/2019-annual-merit-review-report>
- Eggeling, L. (2012). *Lithium-Gewinnung aus geothermischer Tiefenwässer*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Ejeian, M., Grant, A., Shon, H. K., & Razmjou, A. (2021). Is lithium brine water? *Desalination*, 518, 115169. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115169>
- EUROPEAN COMMISSION. (2016). *SET-Plan ACTION n°7 –Declaration of Intent „Become competitive in the global battery sector to drive e-mobility forward“* (S. 9). JRC - Energy, Transport and Climate. https://setis.ec.europa.eu/system/files/2021-05/action7_declaration_of_intent_0.pdf?utm_source=chatgpt.com

Evans, R. K. (2008). *AN ABUNDANCE OF LITHIUM PART TWO*.

EVO Report 2024 | BloombergNEF | Bloomberg Finance LP. (2020). *BloombergNEF*. <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook/>

Feldrappe, H., Obst, K., & Wolfgramm, M. (2008). Die mesozoischen Sandsteinaquifere des Norddeutschen Beckens und ihr Potential für die geothermische Nutzung. *Z Geol Wiss* 36(4-5):199-222. *Zeitschrift für geologisch Wissenschaften*, 36, 199–222.

Fernley, M. (2020, September 24). *Why I disagree with Morgan Stanley on lithium*. <https://www.linkedin.com/pulse/why-i-disagree-morgan-stanley-lithium-matt-fernley>

Flexer, V., Baspineiro, C. F., & Galli, C. I. (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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.223>

Fortune Business Insights. (2020). *Lithium Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Product (Carbonate, Hydroxide, Others), By Application (Batteries, Glass, Ceramics, Lubricant, Medical. Polymers, Metallurgy, Others), and Geography Forecast, 2020-2027*.

Garrett, D. E. (2004). *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*. Elsevier.

Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2011). Global Lithium Availability. *Journal of Industrial Ecology*, 15(5), 760–775. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x>

Gutiérrez, J. S., Moore, J. N., Donnelly, J. P., Dorador, C., Navedo, J. G., & Senner, N. R. (2022). Climate change and lithium mining influence flamingo abundance in the Lithium Triangle. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 289(1970), 20212388. <https://doi.org/10.1098/rspb.2021.2388>

Harrison, S. (2014). *Technologies for Extracting Valuable Metals and Compounds from Geothermal Fluids* (No. DOE-SIM-001). Simbol Materials, Pleasanton, CA (United States). <https://doi.org/10.2172/1171706>

Harrison, S. (2015). *Selective removal of silica from silica containing brines* (United States Patent No. US9051827B1). <https://patents.google.com/patent/US9051827B1/en>

Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., & Wang, Y. (2016). Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes. *JOM*, 68(10), 2632–2638. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>

Heidari, N., & Momeni, P. (2017). Selective adsorption of lithium ions from Urmia Lake onto aluminum hydroxide. *Environmental Earth Sciences*, 76(16), 551. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6885-1>

Hooper, R. (2019, Juni 24). *Rodney Hooper: The So-called Death of Lithium Carbonate Was Premature / Video Summary and Q&A*. Glasp. <https://glasp.co/youtube/p/rodney-hooper-the-so-called-death-of-lithium-carbonate-was-premature>

Horita, J., Friedman, T. J., Lazar, B., & Holland, H. D. (1991). The composition of Permian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2), 417–432. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90001-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90001-L)

- Hoshino, T. (2013a). Development of technology for recovering lithium from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Fusion Engineering and Design*, 88(11), 2956–2959. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.06.009>
- Hoshino, T. (2013b). Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Desalination*, 317, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.014>
- Houston, J., Butcher, A., Ehren, P., Evans, K., & Godfrey, L. (2011). The Evaluation of Brine Prospects and the Requirement for Modifications to Filing Standards. *Economic Geology*, 106(7), 1225–1239. <https://doi.org/10.2113/econgeo.106.7.1225>
- Huang, T.-Y., Pérez-Cardona, J. R., Zhao, F., Sutherland, J. W., & Paranthaman, M. P. (2021). Life Cycle Assessment and Techno-Economic Assessment of Lithium Recovery from Geothermal Brine. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(19), 6551–6560. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08733>
- IEA. (2020). Global EV Outlook 2020. *IEA, Paris*, 276. <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>
- Imarcgroup. (2021). *Lithium-ion Battery Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2021-2026*. <https://www.imarcgroup.com/lithium-ion-battery-market>
- Isupov, V. P. (1999). Intercalation compounds of aluminum hydroxide. *Journal of Structural Chemistry*, 40(5), 672–685. <https://doi.org/10.1007/BF02903444>
- Jiang, S., Zhang, L., Li, F., Hua, H., Liu, X., Yuan, Z., & Wu, H. (2020). Environmental impacts of lithium production showing the importance of primary data of upstream process in life-cycle assessment. *Journal of Environmental Management*, 262, 110253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110253>
- Kaunda, R. B. (2020). Potential environmental impacts of lithium mining. *Journal of Energy & Natural Resources Law*, 38(3), 237–244. <https://doi.org/10.1080/02646811.2020.1754596>
- Kavanagh, L., Keohane, J., Garcia Cabellos, G., Lloyd, A., & Cleary, J. (2018). Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review. *Resources*, 7(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/resources7030057>
- Kelly, J. C., Wang, M., Dai, Q., & Winjobi, O. (2021). Energy, greenhouse gas, and water life cycle analysis of lithium carbonate and lithium hydroxide monohydrate from brine and ore resources and their use in lithium ion battery cathodes and lithium ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 174, 105762. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105762>
- Kennedy, AM. (1961). *The recovery of lithium and other metals from geothermal water at Wairakei*. *Conf.* 35, 502–511.
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006>
- Khakmardan, S., Rolinck, M., Cerdas, F., Herrmann, C., Giurco, D., Crawford, R., & Li, W. (2023). Comparative Life Cycle Assessment of Lithium Mining, Extraction, and Refining Technologies: A Global Perspective. *Procedia CIRP*, 116, 606–611. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2023.02.102>

- Kim, T., Song, W., Son, D.-Y., Ono, L. K., & Qi, Y. (2019). Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(7), 2942–2964. <https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>
- Kunasz, I. A. (2006). Lithium Resources. Industrial Minerals and Rocks. *SME (Society Mining Metallurgy and Exploration) Englewood, CO(USA)*, 599–614.
- Lai, X., Qiao, D., Zheng, Y., & Yi, W. (2018). A Novel Screening Method Based on a Partially Discharging Curve Using a Genetic Algorithm and Back-Propagation Model for the Cascade Utilization of Retired Lithium-Ion Batteries. *Electronics*, 7(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/electronics7120399>
- Lee, J. M., & Bauman, W. C. (1978). *Recovery of lithium from brines* (United States Patent No. US4116856A). <https://patents.google.com/patent/US4116856A/en>
- Lee, J. M., & Bauman, W. C. (1980). *Recovery of lithium from brines* (United States Patent No. US4221767A). <https://patents.google.com/patent/US4221767A/en>
- Li, X., Shu, X., Shen, J., Xiao, R., Yan, W., & Chen, Z. (2017). An On-Board Remaining Useful Life Estimation Algorithm for Lithium-Ion Batteries of Electric Vehicles. *Energies*, 10(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/en10050691>
- Li, Z., Liu, D., Xiong, J., He, L., Zhao, Z., & Wang, D. (2020). Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis. *Waste Management*, 107, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.017>
- Lithium: Wirtschaftliche und finanzielle Bedeutung / 2017-2025 Daten.* (2025). <https://de.tradingeconomics.com/commodity/lithium>
- Liu, Y., Wang, R., Lyu, Y., Li, H., & Chen, L. (2014). Rechargeable Li/CO₂-O₂ (2: 1) battery and Li/CO₂ battery. *Energy & Environmental Science*, 7(2), 677–681. <https://doi.org/10.1039/C3EE43318H>
- Lou, S., & Li, C. (2013). Progress in Research on Battery Cathode Materials for New Energy Vehicles Powered by Iron Phosphate. *The 10th henan automobile engineering technology*.
- Loutatidou, S., Chalermthai, B., Marpu, P. R., & Arafat, H. A. (2014). Capital cost estimation of RO plants: GCC countries versus southern Europe. *Desalination*, 347, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.033>
- Lüders, V., Plessen, B., Romer, R. L., Weise, S. M., Banks, D. A., Hoth, P., Dulski, P., & Schettler, G. (2010). Chemistry and isotopic composition of Rotliegend and Upper Carboniferous formation waters from the North German Basin. *Chemical Geology*, 276(3), 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.06.006>
- Maimoni, A. (1982). Minerals recovery from salton sea geothermal brines: A literature review and proposed cementation process. *Geothermics*, 11(4), 239–258. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(82\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0375-6505(82)90031-1)
- Mann, M., Babinec, S., & Putsche, V. (2020). *Energy Storage Grand Challenge: Energy Storage Market Report* (No. NREL/TP--5400-78461, 1908714, MainId:32378; S. NREL/TP--5400-78461, 1908714, MainId:32378). <https://doi.org/10.2172/1908714>

- Marazuela, M. A., Vázquez-Suñé, E., Ayora, C., & García-Gil, A. (2020). Towards more sustainable brine extraction in salt flats: Learning from the Salar de Atacama. *Science of The Total Environment*, 703, 135605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135605>
- Marazuela, M. A., Vázquez-Suñé, E., Ayora, C., García-Gil, A., & Palma, T. (2019a). Hydrodynamics of salt flat basins: The Salar de Atacama example. *Science of The Total Environment*, 651, 668–683. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.190>
- Marazuela, M. A., Vázquez-Suñé, E., Ayora, C., García-Gil, A., & Palma, T. (2019b). The effect of brine pumping on the natural hydrodynamics of the Salar de Atacama: The damping capacity of salt flats. *Science of The Total Environment*, 654, 1118–1131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.196>
- Mas-Fons, A., Horta Arduin, R., Loubet, P., Pereira, T., Parvez, A. M., & Sonnemann, G. (2024). Carbon and water footprint of battery-grade lithium from brine and spodumene: A simulation-based LCA. *Journal of Cleaner Production*, 452, 142108. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142108>
- Mercado, S., Bermejo, F., Hurtado, R., Terrazas, B., & Hernandez, L. (1989). Scale incidence on production pipes of Cerro Prieto geothermal wells. *Geothermics*, 18(1), 225–232. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(89\)90031-X](https://doi.org/10.1016/0375-6505(89)90031-X)
- Mercado, S., & Hurtado, R. (1992). Potash extraction from cerro prieto geothermal brine. *Geothermics*, 21(5), 759–764. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(92\)90028-8](https://doi.org/10.1016/0375-6505(92)90028-8)
- Miao, Y., Hynan, P., von Jouanne, A., & Yokochi, A. (2019). Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies*, 12(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/en12061074>
- Millot, R., Scaillet, B., & Sanjuan, B. (2010). Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6), 1852–1871. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.007>
- Mordor Intelligence. (2020). *LITHIUM MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2021–2026)*.
- Mousavinezhad, S., Nili, S., Fahimi, A., & Vahidi, E. (2024). Environmental impact assessment of direct lithium extraction from brine resources: Global warming potential, land use, water consumption, and charting sustainable scenarios. *Resources, Conservation and Recycling*, 205, 107583. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107583>
- Mroczek, E., Graham, D., Dedual, G., & Bacon, L. (2015). Lithium Extraction from Wairakei Geothermal Fluid using Electrodialysis. *Proceedings World Geothermal Congress, 2015*, 1–6.
- Mundhenk, N. (2014). *Verfahrenstechnische Herausforderung einer Umsetzung an einem Geothermiestandort unter besonderer Berücksichtigung vom EnBW-Standort Bruchsal*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Naumov, A. V., & Naumova, M. A. (2010). Modern state of the world lithium market. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 51(4), 324–330. <https://doi.org/10.3103/S1067821210040127>
- Neupane, G., & Wendt, D. (2017). *Assessment of Mineral Resources in Geothermal Brines in the US*.

- Nguyen, T. H., & Lee, M. S. (2018). A Review on the Separation of Lithium Ion from Leach Liquors of Primary and Secondary Resources by Solvent Extraction with Commercial Extractants. *Processes*, 6(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/pr6050055>
- Nikfar, S., Fahimi, A., & Vahidi, E. (2025). Unlocking sustainable lithium: A comparative life cycle assessment of innovative extraction methods from brine. *Resources, Conservation and Recycling*, 212, 107977. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107977>
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today*, 18(5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- NS Energy. (2020, November 23). Profiling the top six lithium-producing countries in the world. *NS Energy*. <https://www.nsenergybusiness.com/analysis/top-lithium-producing-countries/>
- Ober, J. A. (2006). *thium. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/lithimyb06.pdf>
- Patel, P. (2011). *Startup to Capture Lithium from Geothermal Plants*. MIT Technology Review. <https://www.technologyreview.com/2011/11/16/21117/startup-to-capture-lithium-from-geothermal-plants/>
- Pauwels, H., & Fouillac, C. (1990). *LITHIUM RECOVERY FROM GEOTHERMAL WATERS OF CESANO (ITALY) AND CRONEMBOURG(ALSACE, FRANCE)*.
- Pauwels, H., Fouillac, C., & Fouillac, A.-M. (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(12), 2737–2749. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90387-C](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90387-C)
- Pillot, C. (2018). The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020. *36th Annual International Battery Seminar & Exhibit*. Avicenne Energy.
- Pribnow, D., & Schellschmidt, R. (2000). Thermal tracking of upper crustal fluid flow in the Rhine graben. *Geophysical Research Letters*, 27(13), 1957–1960. <https://doi.org/10.1029/2000GL008494>
- Regenspurg, S., Feldbusch, E., Byrne, J., Deon, F., Driba, D. L., Henniges, J., Kappler, A., Naumann, R., Reinsch, T., & Schubert, C. (2015). Mineral precipitation during production of geothermal fluid from a Permian Rotliegend reservoir. *Geothermics*, 54, 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.01.003>
- Regenspurg, S., Feldbusch, E., Norden, B., & Tichomirowa, M. (2016). Fluid-rock interactions in a geothermal Rotliegend/Permo-Carboniferous reservoir (North German Basin). *Applied Geochemistry*, 69, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.03.010>
- Research and Markets. (2019). Global Automotive Solid-State Battery Market 2019–2030. [Dublin, Irland,]. *Research and Markets*.
- Rittmeyer, P., & Wietelmann, U. (2000). Hydrides. In *In Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH.
- Rödl & Patner. (2019). *Lithium – das Rückgrat der Energie- und Mobilitätswende*. <https://www.roedl.de/themen/erneuerbare-energien/2019-11/lithium-batterie-elektroautos-energiawende-mobilitaetswende>

- Roskill. (2020). *Lithium Outlook to 2030* [No. 17th Edition]. Roskill. <https://roskill.com/market-report/lithium>
- Sanjuan, B., Millot, R., Ásmundsson, R., Brach, M., & Giroud, N. (2014). Use of two new Na/Li geothermometric relationships for geothermal fluids in volcanic environments. *Chemical Geology*, 389, 60–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.09.011>
- Sanjuan, B., Millot, R., Dezayes, C., & Brach, M. (2010). Main characteristics of the deep geothermal brine (5 km) at Soultz-sous-Forêts (France) determined using geochemical and tracer test data. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(7), 546–559. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2009.10.009>
- Sanjuan, B., Millot, R., Innocent, Ch., Dezayes, Ch., Scheiber, J., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.021>
- Schenker, V., Bayer, P., Oberschelp, C., & Pfister, S. (2024). Is lithium from geothermal brines the sustainable solution for Li-ion batteries? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 199, 114456. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114456>
- Schenker, V., Oberschelp, C., & Pfister, S. (2022). Regionalized life cycle assessment of present and future lithium production for Li-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 187, 106611. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106611>
- Schmidt, M. (2017). *Rohstoffrisikobewertung – Lithium*. DERA Rohstoffinformationen 33.
- Schmidt, M., Bastian, D., & Kresse, C. (2023). *Rohstoffrisikobewertung—Lithium* (Datenstand: 2022). DERA.
- Schultze, L. E., & Bauer, D. J. (1982). *Operation of a Mineral Recovery Unit on Brine from the Salton Sea Known Geothermal Resource Area*. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Schultze, L. E., & Bauer, D. J. (1984). *Recovering Lithium Chloride from a Geothermal Brine*. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Schwartz, M. O. (1992). Geochemical criteria for distinguishing magmatic and metasomatic albite-enrichment in granitoids—Examples from the Ta-Li granite Yichun (China) and the Sn-W deposit Tikus (Indonesia). *Mineralium Deposita*, 27(2), 101–108. <https://doi.org/10.1007/BF00197092>
- Seibt, A., & Hoth, P. (1997). Teil B: Geowissenschaftliche Erfahrungen aus dem Betrieb geothermischer Heizzentralen. *Geothermie Report*, 9(1).
- Seibt, P., & Wolfgramm, M. (2008). Practical experience in the reinjection of thermal waters into sandstone. *Proceedings of Workshop for Decision Makers on Direct Heating Use of Geothermal Resources in Asia*.
- Shen, C., & Wang, H. (2019). Research on the Technological Development of Lithium Ion Battery Industry in China. *Journal of Physics: Conference Series*, 1347(1), 012087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012087>
- Sieber, T., Ducke, J., Rietig, A., Langner, T., & Acker, J. (2019). Recovery of Li(Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33})O₂ from Lithium-Ion Battery Cathodes: Aspects of Degradation. *Nanomaterials*, 9(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/nano9020246>

- SNE Research. [2023]. <2023> *Battery Lithium Metal Report (~2030)*. <https://www.giiresearch.com/report/sne1343614-battery-lithium-metal-report.html>
- Stampatori, D., Raimondi, P. P., & Noussan, M. (2020). Li-Ion Batteries: A Review of a Key Technology for Transport Decarbonization. *Energies*, 13(10), Article 10. <https://doi.org/10.3390/en13102638>
- Steen, M., Lebedeva, N., Di Persio, F., & Boon-Brett, L. (2017). *EU Competitiveness in Advanced Li-ion Batteries for E-Mobility and Stationary Storage Applications Opportunities and Actions* (S. 49) [JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT]. European Commission.
- Stock, K. [2020, August 5]. *Global electric vehicle cords top 1 million*. Bloomberg. <https://www.detroitnews.com/story/business/autos/2020/08/05/global-electric-vehicle-cords-top-million/112809596/>
- Sun, Y., Guo, X., Hu, S., & Xiang, X. (2019). Highly efficient extraction of lithium from salt lake brine by LiAl-layered double hydroxides as lithium-ion-selective capturing material. *Journal of Energy Chemistry*, 34, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.09.022>
- Swain, B. (2016). Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: A review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 97(10), 2549–2562. <https://doi.org/10.1002/jctb.4976>
- Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
- Takechi, K., Shiga, T., & Asaoka, T. (2011). A Li–O₂/CO₂ battery. *Chemical Communications*, 47(12), 3463–3465. <https://doi.org/10.1039/C0CC05176D>
- Thies, C., Kieckhäfer, K., Spengler, T. S., & Sodhi, M. S. (2019). Assessment of social sustainability hotspots in the supply chain of lithium-ion batteries. *Procedia CIRP*, 80, 292–297. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.12.009>
- U.S. Geological Survey. (2019). Mineral Commodity Summaries 2019. In *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/70202434>
- U.S. Geological Survey. (2020). Mineral commodity summaries 2020. In *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
- U.S. Geological Survey. (2021). Mineral commodity summaries 2021. In *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/mcs2021>
- Van den Brink, S., Kleijn, R., Sprecher, B., & Tukker, A. (2020). Identifying supply risks by mapping the cobalt supply chain. *Resources, Conservation and Recycling*, 156, 104743. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104743>
- Vandepaer, L., Cloutier, J., & Amor, B. (2017). Environmental impacts of Lithium Metal Polymer and Lithium-ion stationary batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.057>
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., & Chivas, A. R. (1991). Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1689–1695. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90139-V](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90139-V)

- Vera, M. L., Torres, W. R., Galli, C. I., Chagnes, A., & Flexer, V. (2023). Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(3), 149–165. <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00387-5>
- Voigt, W. (2014). Lithiumgewinnung aus Primärrohstoffen – Stand und Perspektiven. In P. Kausch, M. Bertau, J. Gutzmer, & J. Matschullat (Hrsg.), *Strategische Rohstoffe—Risikoversorge* (S. 75–95). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-39704-2_7
- Wald, M. L. (2011). Start-Up in California Plans to Capture Lithium, and Market Share. *The New York Times*, B3(L)–B3(L). <https://go.gale.com/ps/i.do?p=AONE&sw=w&issn=03624331&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA268185865&sid=googleScholar&linkaccess=abs>
- Warren, I. (2021). *Techno-Economic Analysis of Lithium Extraction from Geothermal Brines* (No. NREL/TP-5700-79178). National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States). <https://doi.org/10.2172/1782801>
- Weil, M., Ziemann, S., & Peters, J. (2018). The Issue of Metal Resources in Li-Ion Batteries for Electric Vehicles. In G. Pistoia & B. Liaw (Hrsg.), *Behaviour of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Battery Health, Performance, Safety, and Cost* (S. 59–74). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69950-9_3
- Wen, X., Ma, P., Zhu, C., He, Q., & Deng, X. (2006). Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 49(3), 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.10.004>
- Werner, H. H. (1970). Contribution to the mineral extraction from supersaturated geothermal brines Salton Sea Area, California. *Geothermics*, 2, 1651–1655. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(70\)90492-X](https://doi.org/10.1016/0375-6505(70)90492-X)
- Williams, L. B., Hervig, R. L., Holloway, J. R., & Hutcheon, I. (2001). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1769–1782. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00557-9)
- Williams, L. B., Hervig, R. L., & Hutcheon, I. (2001). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part II. Applications to organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1783–1794. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00558-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00558-0)
- Wolfgang, M., Thorwart, K., Rauppach, K., & Brandes, J. (2011). *Zusammensetzung, Herkunft und Genese geothermaler Tiefengrund- wässer im Norddeutschen Becken (NDB) und deren Relevanz für die geothermische Nutzung*.
- Wu, L., Li, L., Evans, S. F., Eskander, T. A., Moyer, B. A., Hu, Z., Antonick, P. J., Harrison, S., Paranthaman, M. P., Riman, R., & Navrotsky, A. (2019). Lithium aluminum-layered double hydroxide chlorides (LDH): Formation enthalpies and energetics for lithium ion capture. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(5), 2398–2404. <https://doi.org/10.1111/jace.16150>
- Xu, C., Dai, Q., Gaines, L., Hu, M., Tukker, A., & Steubing, B. (2020). Future material demand for automotive lithium-based batteries. *Communications Materials*, 1(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00095-x>

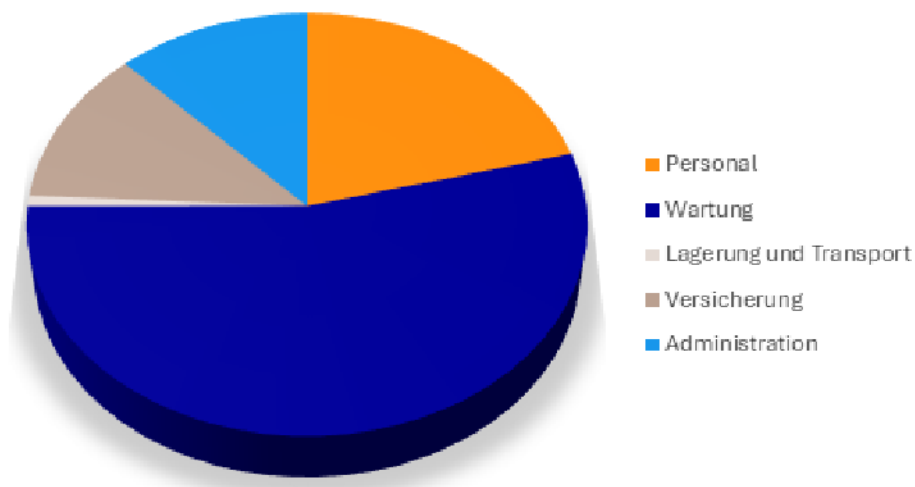
Yaksic, A., & Tilton, J. E. (2009). Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium. *Resources Policy*, 34(4), 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2009.05.002>

Zhao, B., Guo, M., Qian, Z., Li, J., Wu, Z., & Liu, Z. (2020). The adsorption behavior of lithium on spinel titanium oxide nanosheets with exposed (1–14) high-index facets. *Dalton Transactions*, 49(40), 14180–14190. <https://doi.org/10.1039/D0DT02960B>

Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>

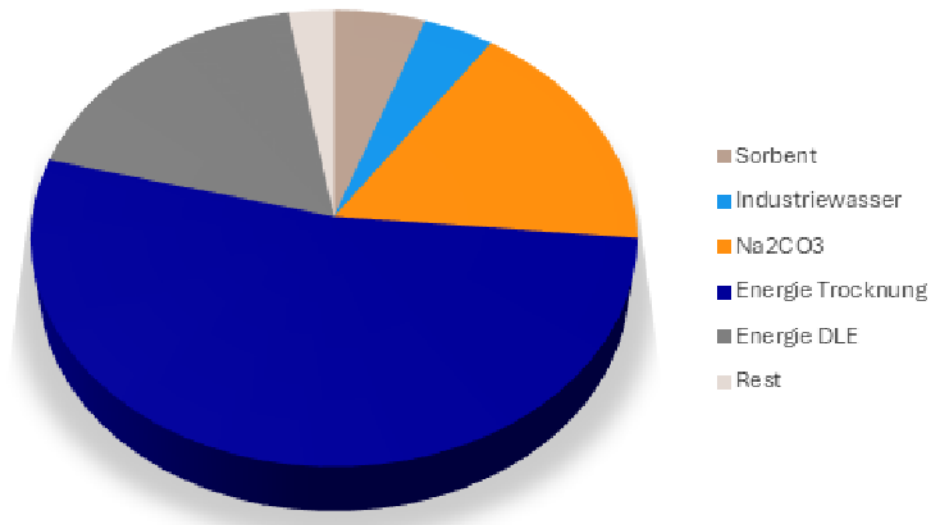
Anlagen

A 1 Zusammensetzung der Fixkosten für die Lithiumextraktion am Standort Bruchsal. Den größten Einfluss auf die variablen Kosten hat die Wartung gefolgt von Personalkosten und Versicherung. Insgesamt fallen 508.000 Euro an Fixkosten pro Jahr an.	a
A 2 Zusammensetzung der Betriebskosten für die Lithiumextraktion am Standort Bruchsal. Betrachtung der variablen Kosten ohne Fixkosten. Den Hauptanteil an den Kosten macht die notwendige Energie in Form von Strom aus (>50%). Die Betriebskosten betragen insgesamt 1.304.000 Euro pro Jahr.....	b
A 3 Zusammensetzung der Anteile an der Klimaänderung für den DLE-Prozess. Den größten Anteil an der Klimaänderung hat die Sorbentenherstellung gefolgt vom Stromverbrauch der Anlage.	b
A 4 Zusammensetzung der Anteile an der Klimaänderung für die Konzentrierung und Umwandlung zu Li ₂ CO ₃	c
A 5 [REDACTED]	c
A 6 : One Pager mit dem Titel Bewertung der Lithiumextraktion am Geothermie Standort Bruchsal in Hinblick auf den ökologischen Fußabdruck, der im Rahmen des UnLimited Projekts von EnBW erstellt wurde.	d

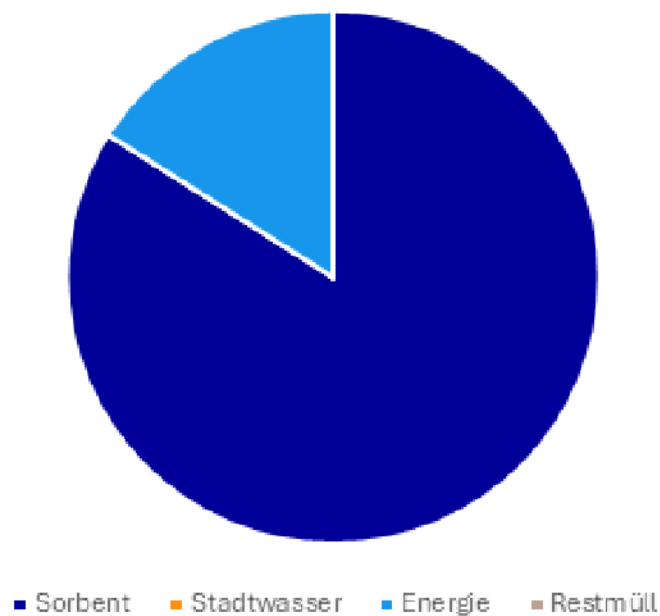


A 1 Zusammensetzung der Fixkosten für die Lithiumextraktion am Standort Bruchsal. Den größten Einfluss auf die variablen Kosten hat die Wartung gefolgt von Personalkosten und Versicherung. [REDACTED]

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland

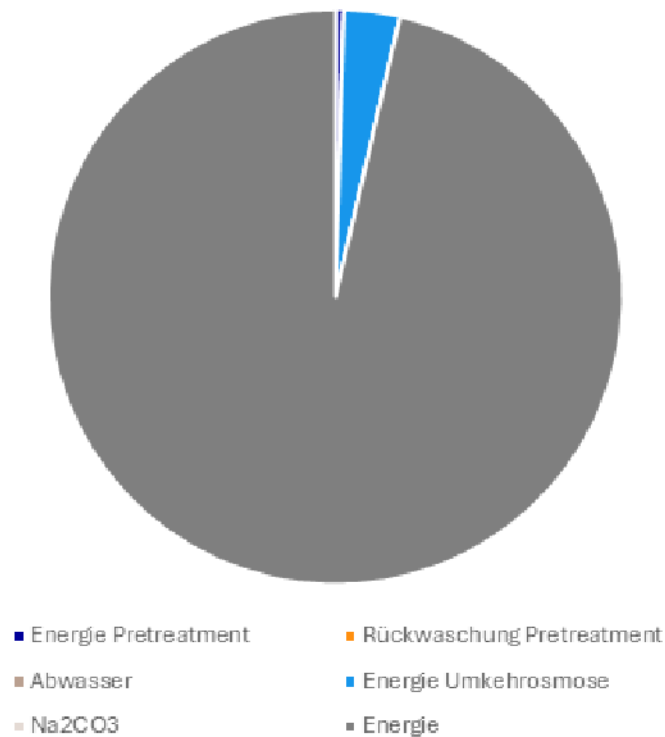


A 2 Zusammensetzung der Betriebskosten für die Lithiumextraktion am Standort Bruchsal. Betrachtung der variablen Kosten ohne Fixkosten. Den Hauptanteil an den Kosten macht die notwendige Energie in Form von Strom aus (>50%).



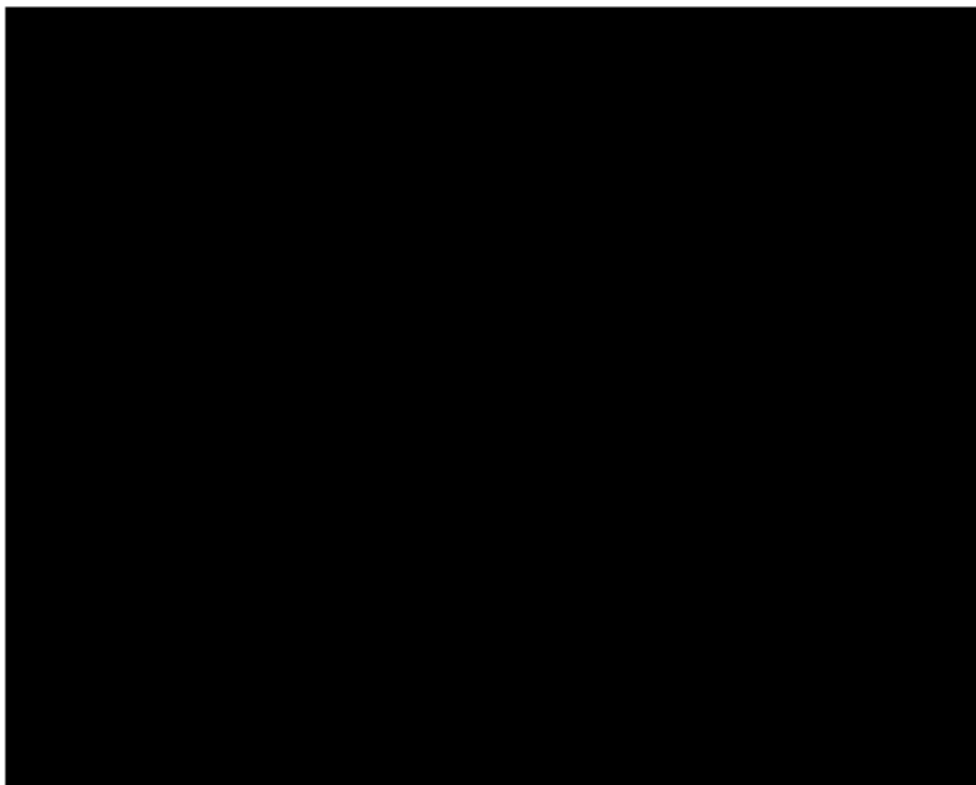
A 3 Zusammensetzung der Anteile an der Klimaänderung für den DLE-Prozess. Den größten Anteil an der Klimaänderung hat die Sorbentenherstellung gefolgt vom Stromverbrauch der Anlage.

Schlussbericht zum Verbundprojekt UnLimited – Untersuchungen zur Lithiumproduktion aus heißen Tiefenwässern in Deutschland



A 4 Zusammensetzung der Anteile an der Klimaänderung für die Konzentrierung und Umwandlung zu Li_2CO_3 .

A 5



Bewertung der Lithiumextraktion am Geothermie Standort Bruchsal in Hinblick auf den ökologischen Fußabdruck

Der Bedarf an Lithium wird in den kommenden Jahren aufgrund des zunehmenden Einsatzes von Elektrofahrzeugen im Mobilitätssektor erheblich steigen. Um dieser wachsenden Nachfrage gerecht zu werden und gleichzeitig die wirtschaftliche Unabhängigkeit zu stärken, ist die Erschließung lokaler Lithiumvorkommen in Deutschland von großer Bedeutung. Die Gewinnung von Lithium aus heißen Tiefenwässern stellt dabei eine vielversprechende Option dar.

Im Rahmen des UnLimited-Projekts wurde eine Pilotanlage zur Lithiumextraktion entwickelt, die sich in den Geothermiekreislauf integrieren lässt. Ein zentrales Ziel des Projekts ist die Entwicklung einer nachhaltigen Technologie. Zur Beurteilung der Nachhaltigkeit wurde eine Lebenszyklusanalyse (LCA) durchgeführt. Das Ziel der LCA war die Ermittlung der gesamten CO₂-Emission über eine Lebensdauer von 5 Jahren und die Identifikation der Emissionshotspots.

Als Grundlage wurde der EU-Leitfaden zum Product Environmental Footprint (PEF) in der Wirkkategorie: Klimaänderung (GWP100) verwendet. Die CO₂-Äquivalente wurden aus der Eco-invent Datenbank entnommen, wobei das Systemmodell „All-ocation, cut-off by classification“ verwendet wurde. Betrachtet wurde eine Cradle-to-Gate Studie. Die genauen Systemgrenzen sind Abbildung 1 zu entnehmen. Nicht in der Bilanz berücksichtigt wurde der Transport vom und zum Standort.

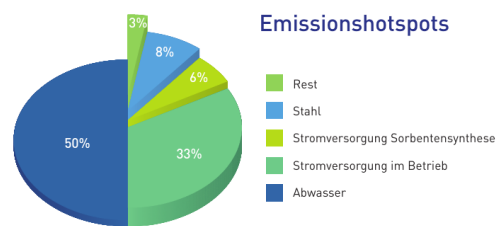


Abbildung 2: Prozentualer Anteil der einzelnen Emissionshotspots für die Pilotanlage in Bruchsal.

Als Ergebnis der LCA konnte eine Gesamtemission von 56,4 t CO₂-Äquivalent bei einer produzierten Menge von etwa 36.000 l LiCl ermittelt werden. Die emittierte Menge an CO₂-Äquivalent entspricht etwa dem CO₂-Äquivalent von 45 Autos in einem Jahr bzw. 9 Autos in 5 Jahren (Emissionen des Verkehrs | Umweltbundesamt). Die Emissionshotspots sind in Abbildung 2 dargestellt. Die hohen Werte für die Stromversorgung bei der Sorbentenherstellung und die Abwasserentsorgung sind dabei auf die Pilotphase des Projekts zurückzuführen. Durch ein Scale-up sowie die Reinjektion des Thermalwassers könnten Emissionen in diesen Bereichen gesenkt werden. Abschließend lässt sich festhalten, dass im Rahmen des UnLimited-Projekts eine nachhaltige Technologie zur Li-Gewinnung entwickelt werden konnte, auch wenn der Pilotprozess noch Schwächen aufweist.

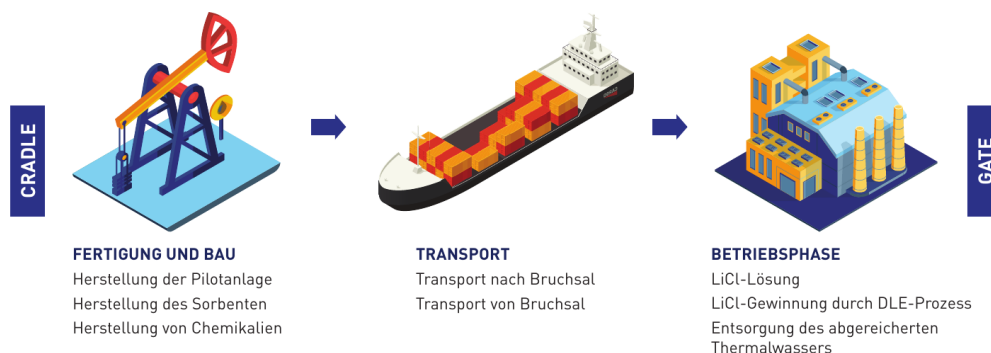


Abbildung 1: Cradle to Gate Systemgrenzen für die LCA-Betrachtung der Pilotanlage in Bruchsal.

Dr. Thomas Kölbel, Laura Hermann, Joscha Silas Fürniß,
Johanna Wolf, Alisa Pfau, Laura von Ungern-Sternberg
Schwark EnBW Baden-Württemberg AG

EnBW



UnLimited