

Valentin Goldberg, Daniel Winter, Elisabeth Eiche, Joachim Koschikowski, Thomas Kohl, Diego Morata, Rebecca Schwantes, Peter Seibt, Julian Heboldt, Fabian Nitschke

## Prototype Tests for the Treatment of Geothermal Waters for Raw Material Extraction and Freshwater Production

Geothermal fluids are a proven resource for sustainable baseload energy worldwide. Recently the fluids circulated in large volume streams in geothermal power plants have also come into focus for the potential of raw material extraction, such as Lithium. Geothermal fluids are the product of high-temperature and high-pressure water-rock interaction. This results in varying degrees of enrichment of different elements. Among them are elements of economic or strategic interest as lithium (Li), magnesium (Mg), cesium (Cs), but also elements typically causing unwanted mineral precipitations (scaling) within geothermal power plants such as silicon (Si). The extraction of specific target elements is still challenging in terms of integrating the process technology in a geothermal cycle. Especially in volcanic geothermal systems target elements are lower concentrated than in conventional brine resources and further the fluids tend to silica scaling. To enable the efficient extraction of the target elements, a treatment strategy was developed, consisting of an effective precipitation unit for silica reduction and two combined concentration

steps for the enrichment of the target elements. The method uses the controlled precipitation of Si as Calcium-Silica-Hydrate phases and the concentration is conducted by reverse osmosis (RO) and membrane distillation (MD) using geothermal heat. The treatment approach was incorporated in a field demonstrator and tested in a geothermal system in the Southern Volcanic Zone in Chile. The results showed an effective silica reduction, enabling concentration rates up to a concentration factor of 16 under continuous flow-through conditions. The concentration of the dissolved solids on one side of the membranes enabled further the production of freshwater from geothermal fluids on the other side. Moreover, the MD process shows high energy efficiency in comparison to conventional evaporation processes and by geothermal sourcing also has direct potential for fossil fuel saving. Since volcanic resources are the most used in the global geothermal sector in terms of installed capacity, the effective handling of the fluids has the potential for unleashing a global geothermal raw material potential.

## Prototypentests für die Aufbereitung von geothermischen Wässern zur Rohstoffgewinnung und Frischwasserproduktion

Geothermische Fluide sind weltweit eine nachgewiesene Ressource für nachhaltige Grundlastenergie. In jüngster Zeit sind die in geothermischen Kraftwerken in großen Mengen zirkulierenden Fluide auch für die Gewinnung von Rohstoffen wie Lithium in den Blickpunkt gerückt. Geothermische Fluide sind das Produkt der Wechselwirkung zwischen Wasser und Gestein bei hohen Temperaturen und hohem Druck. Dies führt zu einer unterschiedlich starken Anreicherung verschiedener Elemente. Dazu gehören Elemente von wirtschaftlichem oder strategischem Interesse wie Lithium (Li), Magnesium (Mg), Cäsium (Cs), aber auch Elemente, die in geothermischen Kraftwerken typischerweise zu unerwünschten mineralischen Ausfällungen führen (Scaling), wie Silizium (Si). Die Gewinnung spezifischer Zielelemente stellt nach wie vor eine Herausforderung für die Integration der Prozesstechnologie in einen geothermischen Kreislauf dar. Vor allem in vulkanischen geothermischen Systemen sind die Zielelemente geringer konzentriert als in konventionellen Solevorkommen und außerdem neigen die Fluide zu Silicatablagerungen. Um eine effiziente Gewinnung der Zielelemente zu ermöglichen, wurde eine Aufbereitungsstrategie entwickelt, die aus einer effektiven Fällungseinheit zur Silicatreduzierung und zwei kombi-

nierten Konzentrationsstufen zur Anreicherung der Zielelemente besteht. Die Methode nutzt die kontrollierte Ausfällung von Si als Calcium-Silica-Hydrat-Phase, und die Erstellung des Konzentrats erfolgt durch Umkehrosmose (RO) und Membrandestillation (MD) unter Nutzung geothermischer Wärme. Der Behandlungsansatz wurde in einen Felddemonstrator integriert und in einem geothermischen System in der südlichen vulkanischen Zone in Chile getestet. Die Ergebnisse zeigten eine effektive Silicatreduzierung, die Konzentrationsraten bis zu einem Konzentrationsfaktor von 16 unter kontinuierlichen Durchflussbedingungen ermöglichte. Die Konzentration der gelösten Feststoffe auf einer Seite der Membranen ermöglichte die weitere Produktion von Frischwasser aus geothermischen Fluiden auf der anderen Seite. Darüber hinaus weist das MD-Verfahren im Vergleich zu konventionellen Verdampfungsprozessen eine hohe Energieeffizienz auf und bietet durch die geothermische Nutzung auch ein direktes Potential zur Einsparung fossiler Brennstoffe. Da vulkanische Ressourcen in Bezug auf die installierte Kapazität die am meisten genutzten im globalen Geothermiesektor sind, vermag die effektive Handhabung der Fluide ein globales geothermisches Rohstoffpotential freizusetzen.

## 1 Introduction

The energy transition and associated electrification shifts the demand for raw materials from hydrocarbons to various metal resources. Several of these, partly rare, metals have poorly diversified value chains, e.g., Lithium (Li) or cobalt (Co), as well as high associated environmental impacts during their production. Geothermal fluids as circulated in geothermal power plants can globally have considerable enrichments of valuable and even critical raw materials such as Li, antimony (Sb), magnesium (Mg) or cesium (Cs) (1, 2). The economic potential unfolds by combining the element concentration with the high flow rates (> 60 l/s) prevailing in geothermal energy production (3). Chile, with more than 200 active volcanoes, shows a large abundance of hydrothermal systems. This abundance leads to one of the largest geothermal potentials worldwide (4). The large potential for the Chilean energy sector is proofed by the first geothermal power plant Cerro Pabellón with an installed capacity of 81 MWe (5). Its raw material potential can be outlined by combining the flowrates of the eight production wells (up to 560 l/s) (6) with the measured Li concentrations (60 mg/l) (7) resulting in 1,060 t of pure Li circulated every year. This amount equals roughly 3 % of the whole Chilean Li production in 2022 (8) and would be sufficient for about 100,000 electric vehicle batteries. A multi-use of geothermal resources could be of several benefits. The additional revenue would strongly improve the economics of geothermal projects. The approach of direct Li extraction (DLE) from geothermal fluids would be moreover less consuming in terms of water and land use compared to conventional mining and additionally be self-supplying in terms of energy. Moreover, the accumulated amounts are in an order of magnitude that would enlarge Chiles global market share in Li production significantly.

A key challenge for geothermal energy production and even more for DLE application on geothermal fluids is the uncontrolled precipitation of minerals supersaturated in the solution. Especially silica scaling poses high demands during processing (9, 10). For this purpose, a controlled precipitation and treatment strategy was developed in the laboratory (11) and transferred into the design and construction of a demonstrator, which was already tested in an operating geothermal power plant in Germany (12). The herewith presented study shows the application of an updated version of the tested demonstrator customized for fluids from volcanic geothermal systems. Since volcanic fluids are the most frequently used source to provide geothermal power globally, successful raw material extraction would unleash an enormous potential. Therefore, the demonstrator was tested in continuous operation processing fluids from a hot spring in the Chilean Southern Volcanic Zone.

The research work presented was conducted in the framework of the BrineMine project funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF). The project was realized between 1st March 2019 and 31st March 2023 as a bi-national research project between German and Chilean research and industrial partners. The project structure features two focal points:

1. Determination of the economic potential of thermal waters as a raw material resource; and
2. pre-treatment of thermal waters prior to raw material extraction.

## 1 Einleitung

Die Energiewende und die damit verbundene Elektrifizierung verlagert die Nachfrage nach Rohstoffen von Kohlenwasserstoffen auf verschiedene metallische Ressourcen. Einige dieser z. T. seltenen Metalle haben wenig diversifizierte Wertschöpfungsketten, z. B. Lithium (Li) oder Kobalt (Co), sowie hohe Umweltbelastungen bei ihrer Gewinnung. Geothermische Fluide, wie sie in geothermischen Kraftwerken zirkulieren, können weltweit erhebliche Anreicherungen an wertvollen und sogar kritischen Rohstoffen wie Li, Antimon (Sb), Magnesium (Mg) oder Cäsium (Cs) aufweisen (1, 2). Das wirtschaftliche Potential entfaltet sich durch die Kombination der Elementkonzentration mit den hohen Fließgeschwindigkeiten (> 60 l/s), die bei der geothermischen Energiegewinnung vorherrschen (3). Chile mit seinen mehr als 200 aktiven Vulkanen weist eine große Fülle an hydrothermalen Systemen auf. Dieser Reichtum beinhaltet eines der größten geothermischen Potentiale weltweit (4). Das große Potential für den chilenischen Energiesektor wird durch das erste geothermische Kraftwerk Cerro Pabellón mit einer installierten Leistung von 81 MWe belegt (5). Sein Rohstoffpotential lässt sich umreißen, wenn man die Durchflussmengen der acht Förderbohrungen (bis zu 560 l/s) (6) mit den gemessenen Li-Konzentrationen (60 mg/l) (7) kombiniert, was zu 1.060 t reinem Li führt, die jährlich im Umlauf sind. Diese Menge entspricht etwa 3 % der gesamten chilenischen Li-Produktion im Jahr 2022 (8) und würde für etwa 100.000 Batterien für Elektrofahrzeuge ausreichen. Eine Mehrfachnutzung der geothermischen Ressourcen könnte mehrere Vorteile mit sich bringen. Die zusätzlichen Einnahmen würden die Wirtschaftlichkeit von Geothermieprojekten deutlich verbessern. Der Ansatz der direkten Li-Extraktion (DLE) aus geothermischen Fluiden wäre zudem im Vergleich zum konventionellen Bergbau weniger verbrauchsintensiv in Bezug auf Wasser und Landnutzung und könnte sich zudem selbst mit Energie versorgen. Darüber hinaus liegen die anfallenden Mengen in einer Größenordnung, die den Weltmarktanteil Chiles an der Li-Produktion erheblich vergrößern würde.

Eine zentrale Herausforderung bei der geothermischen Energiegewinnung und noch mehr bei der DLE-Anwendung auf geothermische Fluide ist die unkontrollierte Ausfällung von in der Lösung übersättigten Mineralien. Insbesondere die Ablagerung von Silicat stellt hohe Anforderungen an die Verarbeitung (9, 10). Zu diesem Zweck wurde im Labor eine kontrollierte Fällungs- und Aufbereitungsstrategie entwickelt (11) und in die Konstruktion und den Bau eines Demonstrators überführt, der bereits in einem in Betrieb befindlichen Geothermiekraftwerk in Deutschland getestet wurde (12). Die hier vorgestellte Studie zeigt die Anwendung einer aktualisierten Version des getesteten Demonstrators, die für Fluide aus vulkanischen geothermischen Systemen angepasst wurde. Da vulkanische Fluide die weltweit am häufigsten genutzte Quelle für geothermische Energie sind, würde eine erfolgreiche Rohstoffgewinnung ein enormes Potential freisetzen. Daher wurde der Demonstrator im Dauerbetrieb getestet, um Fluide aus einer heißen Quelle in der chilenischen südlichen Vulkanzone zu verarbeiten.

Die vorgestellten Forschungsarbeiten wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekts BrineMine durchgeführt. Das Projekt wurde vom 1. März 2019 bis zum 31. März 2023 als binationales Forschungs-

Project partners on the German site are the Fraunhofer Institute ISE (Institute for Solar Energy Systems), Freiburg, the Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe, SolarSpring Membrane Solutions GmbH, Freiburg, and Geothermie Neubrandenburg (GTN), Neubrandenburg. Associated partners in Chile are the Andean Geothermal Centre of Excellence (CEGA) at the Universidad de Chile, Fraunhofer CSET, GTN Latin America and Transmark Renewables.

## 2 Fundamentals

### 2.1 Geothermal setting

Geothermal resources in Chile are strongly related to the active Andean volcanism. This volcanism is the result of the ongoing subduction of the Nazca Plate under the South American Plate that has taken place since Jurassic times (5) and hosts over 300 geothermal areas (4). The developed treatment system was tested in the field using geothermal volcanic fluids from the Termas de Puyehue, which are located in the region Los Lagos, about 100 km northeast of Puerto Montt. They were chosen because of the good accessibility via an installed well, sufficiently high temperatures (50 to 60 °C), and the availability of infrastructure for transporting and installing the demonstrator. The fluid has a low mineralization (~ 500 mg/l) yet is still enriched concerning various valuable elements such as Li, vanadium (V), molybdenum (Mo) and Cs (Table 1). Thus, the effect of the treatment process on different elements can be determined. The chemical signature shows an intermediate water type with volcanic and meteoric influences as indicated by the ratios of the main anions and cations (13). Elevated  $\text{SO}_4$  concentrations indicate volcanic origin respectively heating by volcanic sulfuric gases or sulfate weathering. High silicon (Si) concentrations (50 mg/l) are the result of the elevated temperatures and enhanced water-rock interactions, indicating subsurface temperatures of about 80 °C using conventional geothermometers (14). The geothermal fluids are currently used for different thermal baths, sanitary hot water and water supply of the various kitchens and laundries.

### 2.2 Treatment strategy

For extracting raw materials from geothermal fluids, various approaches are currently being investigated (15, 16). In terms of extraction efficiency, higher raw material concentrations are fa-

projekt zwischen deutschen und chilenischen Forschungs- und Industriepartnern durchgeführt. Die Projektstruktur sieht zwei Schwerpunkte vor:

1. Ermittlung des wirtschaftlichen Potentials von Thermalwässern als Rohstoffressource und
2. Vorbehandlung von Thermalwässern vor der Rohstoffgewinnung.

Projektpartner auf deutscher Seite sind das Fraunhofer-Institut ISE (Institut für Solare Energiesysteme), Freiburg, das Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, die SolarSpring Membrane Solutions GmbH, Freiburg, und die Geothermie Neubrandenburg (GTN), Neubrandenburg. Assoziierte Partner in Chile sind das Andean Geothermal Centre of Excellence (CEGA) an der Universidad de Chile, Fraunhofer CSET, GTN Latin America und Transmark Renewables.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Geothermische Rahmenbedingungen

Die geothermischen Ressourcen in Chile sind eng mit dem aktiven Vulkanismus der Anden verbunden. Dieser Vulkanismus ist das Ergebnis der seit dem Jura andauernden Subduktion der Nazca-Platte unter die Südamerikanische Platte (5) und beherbergt über 300 geothermische Gebiete (4). Das entwickelte Aufbereitungssystem wurde im Feld mit geothermischen vulkanischen Fluiden aus den Termas de Puyehue getestet, die sich in der Region Los Lagos etwa 100 km nordöstlich von Puerto Montt befinden. Die Wahl fiel auf die Termas de Puyehue, weil sie über einen vorhandenen Brunnen gut zugänglich sind, ausreichend hohe Temperaturen (50 bis 60 °C) aufweisen und die Infrastruktur für den Transport und die Installation des Demonstrators vorhanden ist. Das Fluid hat eine geringe Mineralisierung (~ 500 mg/l), ist aber dennoch mit verschiedenen wertvollen Elementen wie Li, Vanadium (V), Molybdän (Mo) und Cs angereichert (Tabelle 1). So kann die Wirkung des Aufbereitungsprozesses auf verschiedene Elemente bestimmt werden. Die chemische Signatur zeigt einen intermediären Wassertyp mit vulkanischen und meteorischen Einflüssen, wie die Verhältnisse der wichtigsten Anionen und Kationen zeigen (13). Erhöhte  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen deuten auf vulkanischen Ursprung bzw. Erhitzung durch vulkanische Schwefelgase oder Sulfatverwitterung hin. Hohe

Sampling Point	T	pH	Na	K	Ca	Si	F-	Cl-	Br-	$\text{SO}_4$	TDS	Li	B	Al	V	Rb	Mo	Sb	Cs
	(°C)		(mg/l)									(µg/l)							
S1	50.9	8.35	160	4.69	7.77	50.9	1.83	142	0.47	118	486	344	2520	20.8	4.11	32.4	12.4	4.88	31.9
S2	49.0	8.39	172	0.90	0.11	49.9	1.83	142	0.47	117	485	23.8	2874	20.0	4.22	4.18	12.6	5.30	3.51
S3	41.7	11.0	1270	4.40	1.38	263	10.1	784	2.60	656	2992	160	14416	185	23.2	19.5	70.2	28.3	16.4
S5	34.5	10.5	1247	12.0	265	128	5.91	1850	3.20	618	4129	154	12340	15.6	14.0	23.6	65.4	18.8	14.8
S7	30.7	8.10	1248	12.3	261	126	5.92	2018	3.12	607	4281	153	12143	6.82	13.7	22.9	65.4	18.3	14.2
S8	36.7	7.57	2739	25.1	422	178	11.0	4345	6.60	1280	9008	357	23627	12.0	26.1	43.8	137	33.8	25.0
S9	42.5	10.4	15.6	0.05	0.24	5.3	0.01	1.55	0.01	2.40	25.1	2.06	113	6.63	0.09	0.22	<0.073	<0.346	0.17
MD <sub>max</sub>	56.0	7.93	12601	115	1733	187	7.69	21064	32.0	4417	40163	4934	79414	16.2	85.9	209	617	108	115

Table 1. Chemical analysis of selected elements over the whole treatment cycle. The referred sampling points (S1 to S9) can be located in figure 1. The last row displays the results of the batch concentration experiment using pre-treated brine. // Tabelle 1. Chemische Analyse ausgewählter Elemente während des gesamten Behandlungszyklus. Die entsprechenden Probenahmestellen (S1 – S9) sind in Bild 1 zu finden. Die letzte Zeile zeigt die Ergebnisse des Batch-Konzentrationsversuchs mit vorbehandelter Sole. Source/Quelle: KIT

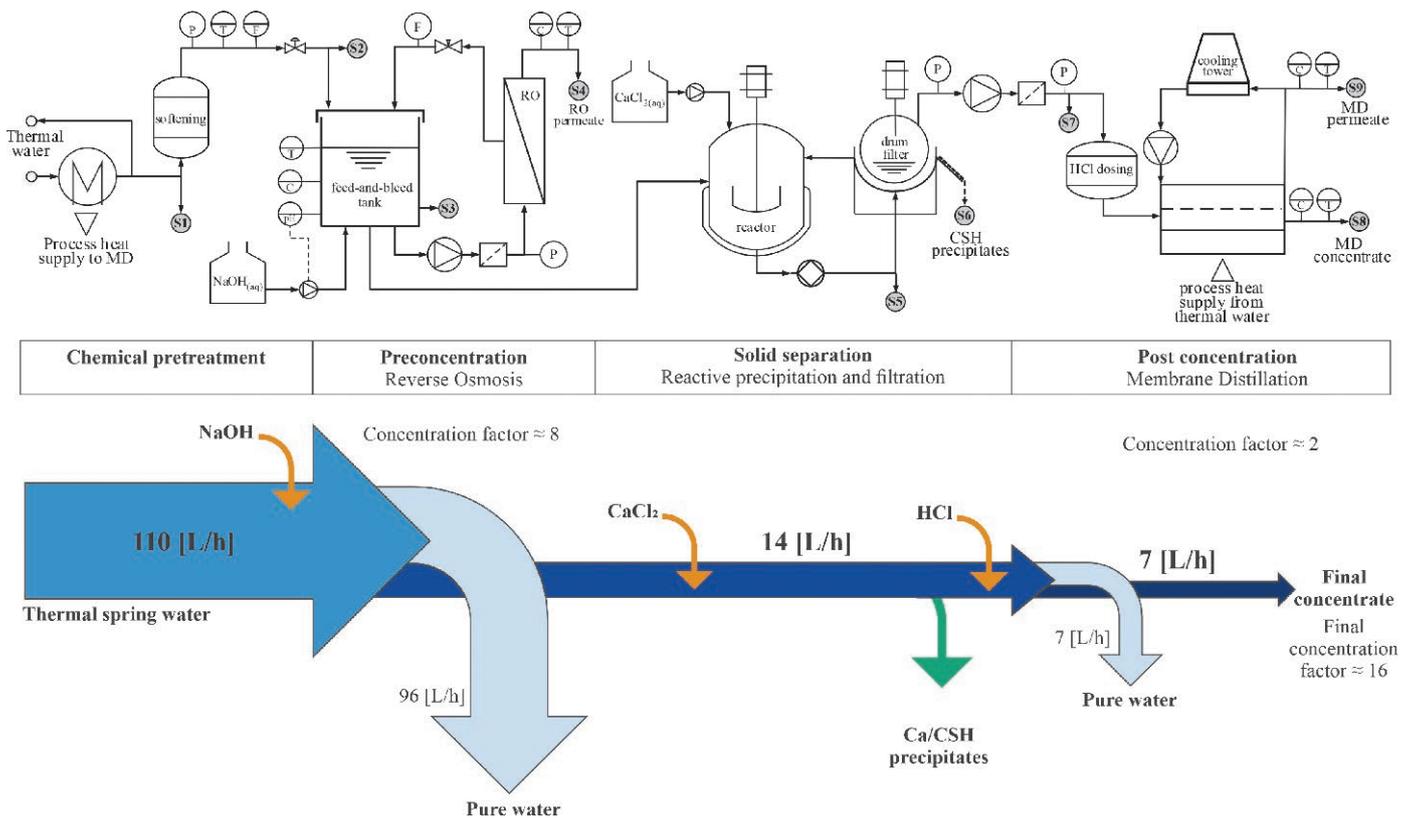


Fig. 1. Technical scheme of the demonstrator set-up, separated into four major sections. The flow diagram displays the associated mass flows in terms of solids and liquids. // Bild 1. Technisches Schema des Demonstratoraufbaus, unterteilt in vier Hauptabschnitte. Das Fließbild zeigt die zugehörigen Massenströme in Form von Feststoffen und Fluiden. Source/Quelle: KIT

avorable (17). Thus, concentrating the dissolved element content before the extraction process is advisable. For enabling an efficient treatment in geothermal power plants, membrane processes open up great possibilities. Especially reverse osmosis (RO) powered by high pressures and membrane distillation (MD) powered by thermal energy could efficiently be incorporated into geothermal power plants. Moreover, these processes offer the additional possibility of fresh-water production. However, membrane technologies are susceptible to silicate precipitation in volcanic areas (18, 19).

For removing silica and thus, implementing membrane processes in geothermal settings, lime precipitation was evaluated (11). The approach aims at transferring the aqueous silica into the negatively charged  $H_3SiO_4^-$ -species by increasing the pH value  $> 10$  (20, 21). In the presence of positively charged, divalent cations such as  $Ca^{2+}$ , Calcium (Ca)-Silicate-Hydrate (CSH) phases can form (22, 23) and precipitate, thus reducing the Si and Ca content in solution. The described approach reached a silica removal of 98% in previous studies (11, 12). In the demonstrator field tests in the geothermal power plant in Germany, a membrane distillation module downstream enabled concentrating of the already saline brine (~105 g/L TDS) by a concentration factor (CF) of three (24). The successfully tested demonstrator was then optimized for less saline, volcanic fluids.

### 2.3 Technical set-up

The demonstration plant (Figure 2a) for continuous operation was developed and built by Fraunhofer ISE in collaboration with SolarSpring GmbH. The hydraulic scheme (Figure 1) displays the

Silizium (Si)-Konzentrationen (50 mg/l) sind das Ergebnis erhöhter Temperaturen und verstärkter Wasser-Gestein-Wechselwirkungen, die mit herkömmlichen Geothermometern auf Untergrundtemperaturen von etwa 80 °C hinweisen (14). Die geothermischen Fluide werden derzeit für verschiedene Thermalbäder, Warmwasser für den Sanitärbereich und die Wasserversorgung der verschiedenen Küchen und Wäschereien verwendet.

### 2.2 Aufbereitungsstrategie

Für die Gewinnung von Rohstoffen aus geothermischen Fluiden werden derzeit verschiedene Ansätze untersucht (15, 16). Im Hinblick auf die Extraktionseffizienz sind höhere Rohstoffkonzentrationen vorteilhaft (17). Daher ist eine Konzentration des Gehalts an gelösten Elementen vor dem Extraktionsprozess ratsam. Um eine effiziente Aufbereitung in geothermischen Kraftwerken zu ermöglichen, eröffnen Membranverfahren große Möglichkeiten. Insbesondere die durch hohe Drücke betriebene Umkehrosmose (RO) und die durch thermische Energie betriebene Membrandestillation (MD) könnten effizient in geothermische Kraftwerke integriert werden. Außerdem bieten diese Verfahren die zusätzliche Möglichkeit der Frischwassergewinnung. Allerdings sind die Membrantechnologien in vulkanischen Gebieten anfällig für Silikatausfällungen (18, 19).

Zur Silicentfernung und damit zur Umsetzung von Membranverfahren in geothermischen Umgebungen wurde die Kalkfällung untersucht (11). Der Ansatz zielt darauf ab, die wässrige Kieselsäure in die negativ geladene  $H_3SiO_4^-$ -Spezies zu überführen, indem der pH-Wert auf  $> 10$  erhöht wird (20, 21). In Gegenwart von positiv geladenen, zweiwertigen Kationen wie  $Ca^{2+}$  können sich

major process steps: Process heat extraction, initial softening, RO pre-concentration, Si-reduction, liquid/solid separation, and MD post-concentration. The demonstrator is connected to the thermal water directly at the thermal spring with temperatures of about 60 °C and a defined flow rate of 110 l/h. After the MD heat extraction, the fluid enters the chemical pretreatment unit (Figure 2b) at about 55 °C. To avoid spontaneous reaction with Si in the following steps the water is first passing through an initial softening step for removing bivalent ions such as Ca and Mg. Afterwards, the fluid enters the 40 l recirculation buffer tank. Here the fluid is introduced by an open inflow and the pressure is relieved to atmospheric level. Furthermore, in the buffer tank, the pH is adjusted to pH 10.5 by a controlled NaOH dosing system, to increase the solubility of Si for the RO step and at the same time transferring Si into the negative aquatic species for later precipitation. This allows a significant pre-concentration of the Si-rich solution by a RO system operating at 25 bar in a feed-and-bleed operation mode and concentrates the brine by a factor of six to ten. While the main part of the water (96 l/h) is collected as high-quality permeate, the small fraction (14 l/h) of high pH concentrate leaves the recirculation tank through an overflow and gets introduced into a continuously stirred tank reactor (CSTR) with a working volume of 14 l corresponding to a residence time of about 60 min. The reactor includes a flow-controlled dosing system that doses Ca ions in the form of an aqueous  $\text{CaCl}_2$  solution to generate a super saturation with regard

Calcium (Ca)-Silikat-Hydrat-Phasen (CSH) bilden (22, 23) und ausfallen, wodurch der Si- und Ca-Gehalt in der Lösung reduziert wird. Mit dem beschriebenen Ansatz wurde in früheren Studien eine Silicantfernung von 98% erreicht (11, 12). In den Feldversuchen des Demonstrators im Geothermiekraftwerk in Deutschland ermöglichte ein nachgeschaltetes Membrandestillationsmodul die Erhöhung der Konzentration der bereits salzhaltigen Sole (~105 g/l TDS) um einen Konzentrationsfaktor (CF) von drei (24). Der erfolgreich getestete Demonstrator wurde dann für weniger salzhaltige, vulkanische Fluide optimiert.

## 2.2 Technischer Aufbau

Die Demonstrationsanlage (Bild 2a) für den Dauerbetrieb wurde vom Fraunhofer ISE in Zusammenarbeit mit der SolarSpring GmbH entwickelt und gebaut. Das hydraulische Schema (Bild 1) zeigt die wesentlichen Prozessschritte: Prozesswärmeauskopplung, Vorentwärtung, RO-Vorkonzentration, Si-Reduktion, Flüssig/Feststoff-Trennung und MD-Nachkonzentration. Der Demonstrator ist direkt an der Thermalquelle an das Thermalwasser mit Temperaturen von ca. 60 °C und einer definierten Durchflussmenge von 110 l/h angeschlossen. Nach der MD-Wärmeauskopplung gelangt das Fluid mit etwa 55 °C in die chemische Vorbehandlungseinheit (Bild 2b). Um eine spontane Reaktion mit Si in den folgenden Schritten zu vermeiden, durchläuft das Wasser zunächst einen ersten Enthärtungsschritt zur Entfernung zweiwertiger Ionen wie Ca und Mg. Danach gelangt das Fluid in den 40 l-Umlaufpuffertank. Hier wird das Fluid über einen offenen Zulauf eingeleitet und der Druck auf atmosphärisches Niveau zurückgeführt. Außerdem wird im Puffertank der pH-Wert durch ein kontrolliertes NaOH-Dosiersystem auf 10,5 eingestellt, um die Löslichkeit von Si für die Umkehrosmose zu erhöhen und gleichzeitig Si für die spätere Ausfällung in die negativen aquatischen Spezies zu überführen. Dies ermöglicht eine erhebliche Vorkonzentration der Si-reichen Lösung durch ein RO-System, das bei 25 bar im Feed-and-Bleed arbeitet und die Sole um den Faktor sechs bis zehn aufkonzentriert. Während der Hauptteil des Wassers (96 l/h) als hochwertiges Permeat gesammelt wird, verlässt die kleine Fraktion (14 l/h) als Hoch-pH-Konzentrat den Rezirkulationstank durch einen Überlauf und wird in einen kontinuierlich gerührten Tankreaktor (CSTR) mit einem Arbeitsvolumen von 14 l, entsprechend einer Verweilzeit von etwa 60 min, eingeleitet. Der Reaktor enthält ein strömungsgesteuertes



Fig. 2. a) BrineMine field demonstrator in operation with natural thermal brine in Puyehue/Chile; b) overview precipitation section; c) drum filter for separation of CSH precipitates; d) difference CSH suspension in tank reactor and collected filtrate. // Bild 2. a) BrineMine-Felddemonstrator in Betrieb mit natürlicher Thermalsole in Puyehue/Chile, b) Übersicht Fällungsstrecke, c) Trommelfilter zur Abtrennung von CSH-Fällen, d) Differenz CSH-Suspension im Tankreaktor und gesammeltes Filtrat. Photos/Fotos: Fraunhofer ISE/SolarSpring GmbH

Der Reaktor enthält ein strömungsgesteuertes

to amorphous CSH phases and thus initiates their precipitation. Along with the CSH phases, Ca carbonates form. The suspension is then passed through a custom-made miniature vacuum drum cake filter system (Figure 2c), which separates and dewateres the CSH precipitates from the suspension (Figure 2d). The pH of the filtrate is then re-adjusted using hydrochloric acid before being led into the next module. The last step in the process chain is a MD post-concentration that is thermally driven by the heat extracted from the inlet section of the demonstrator. Here, a spiral-wound membrane module with an active membrane area of 9 m<sup>2</sup> is applied. The module is built in a feed-gap configuration (FGMD) (25). The small feed stream is passed through a narrow gap and receives heat through a thin polymeric film from a heating solution. Pure water is extracted in vapor form that passes through a hydrophobic, microporous membrane and condenses in a cold permeate stream. The permeate is recirculated through a cooling tower that acts as a heat sink and allows the control of its temperature. The integrity of the membrane is monitored by conductivity measurement of the produced water. The quantification of the water extraction is done utilizing an electronic scale. The demonstrator includes nine sampling points, indicated with S1 to S9, that allow a chemical characterization of the water and solids in all relevant process steps.

### 2.3 Sampling and analysis

During the field operation, fluid temperature and pH values were measured using a compact precision handheld meter (WTW Multi 340i). To remove particles, all fluid samples were filtered with a syringe filter using a cellulose acetate filter (0.45 µm). To avoid precipitation or further reactions after the sampling process, samples for Si measurements were directly diluted by a factor of 1:10 using distilled water. For major and trace element analysis, separate samples were acidified using suprapure (37 %) hydrochloric acid. Major cations were measured with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, ICap 7000, ThermoFisher), anions were measured via ion chromatography (IC, Compact 930, Methrom), and trace elements with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, ICap RQ, ThermoFisher). Precipitates were dried in the oven overnight at 105 °C. The mineralogy was analyzed with X-ray diffraction (XRD, D8 Discover, Bruker) and the major element chemistry using wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDX, S4 Explorer, Bruker AXS) on fused beads. The analyses were conducted at the Laboratory for Environmental and Raw Materials Analysis (LERA), Institute of Applied Geosciences, KIT.

## 3 Results

The results of the multi-element analysis are displayed in table 1 and the relative changes between the individual process steps, induced by the treatment can be seen in figure 3. Si, as the major scaling forming element, passes through the first chemical treatment step. It becomes enriched by a CF of five to six during the RO and is reduced in its concentration through precipitation by about 50 % due to the addition of CaCl<sub>2</sub>. During the MD step, it becomes concentrated concurrently with other elements. Natrium (Na) concentration increases strongly at S3 because of the NaOH addition to reach a pH value >10 and increases further along with the water extraction of the membrane processes. Ca is initially totally removed by the softener (between S1 and S2) but its con-

Dosiersystem, das Ca-Ionen in Form einer wässrigen CaCl<sub>2</sub> Lösung dosiert, um eine Übersättigung an amorphen CSH-Phasen zu erzeugen und damit deren Ausfällung einzuleiten. Zusammen mit den CSH-Phasen bilden sich Ca-Karbonate. Die Suspension wird dann durch ein speziell angefertigtes Miniatur-Vakuumentrommelkuchenfiltersystem (Bild 2c) geleitet, das die CSH-Ausfällungen von der Suspension trennt und entwässert (Bild 2d). Der pH-Wert des Filtrats wird anschließend mit Salzsäure wieder eingestellt, bevor es in das nächste Modul geleitet wird. Der letzte Schritt in der Prozesskette ist eine MD-Nachanreicherung, die durch die aus dem Einlassbereich des Demonstrators abgeführte Wärme thermisch angetrieben wird. Hier wird ein spiralgewickeltes Membranmodul mit einer aktiven Membranfläche von 9 m<sup>2</sup> eingesetzt. Das Modul ist in einer Feed-Gap-Konfiguration (FGMD) aufgebaut (25). Der kleine Einspeisungsstrom wird durch einen engen Spalt geleitet und erhält durch einen dünnen Polymerfilm Wärme aus einer Heizlösung. Reines Wasser wird in Dampfform extrahiert, das durch eine hydrophobe, mikroporöse Membran strömt und in einem kalten Permeatstrom kondensiert. Das Permeat wird durch einen Kühlturm recirkuliert, der als Wärmesenke dient und die Kontrolle der Temperatur ermöglicht. Die Integrität der Membran wird durch Leitfähigkeitsmessung des produzierten Wassers überwacht. Die Quantifizierung der Wasserentnahme erfolgt mit Hilfe einer elektronischen Waage. Der Demonstrator umfasst neun Probenahmestellen, die mit S1 bis S9 bezeichnet sind und eine chemische Charakterisierung des Wassers und der Feststoffe in allen relevanten Prozessschritten ermöglichen.

### 2.3 Probenahme und Analyse

Während des Feldeinsatzes wurden die Fluidtemperatur und der pH-Wert mit einem kompakten Präzisionshandmessgerät (WTW Multi 340i) gemessen. Um Partikel zu entfernen, wurden alle Fluidproben mit einem Spritzenfilter unter Verwendung eines Celluloseacetatfilters (0,45 µm) filtriert. Um Ausfällungen oder weitere Reaktionen nach der Probenahme zu vermeiden, wurden die Proben für die Si-Messungen direkt mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt. Für die Analyse von Haupt- und Spurenelementen wurden separate Proben mit hochreiner Salzsäure (37 %) angesäuert. Hauptkationen wurden mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, ICap 7000, ThermoFisher), Anionen mittels Ionenchromatographie (IC, Compact 930, Methrom) und Spurenelemente mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, ICap RQ, ThermoFisher) gemessen. Die Ausfällungen wurden über Nacht bei 105 °C im Ofen getrocknet. Die Mineralogie wurde mit Röntgenbeugung (XRD, D8 Discover, Bruker) und die Chemie der Hauptelemente mit wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX, S4 Explorer, Bruker AXS) an Schmelzperlen analysiert. Die Analysen wurden im Labor für Umwelt- und Rohstoffanalytik (LERA) des Instituts für Angewandte Geowissenschaften des KIT durchgeführt.

## 3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Multielementanalyse sind in Tabelle 1 dargestellt und die relativen Veränderungen zwischen den einzelnen Prozessschritten, die durch die Behandlung hervorgerufen wurden, sind in Bild 3 zu sehen. Si durchläuft als Hauptablagerungsbild-

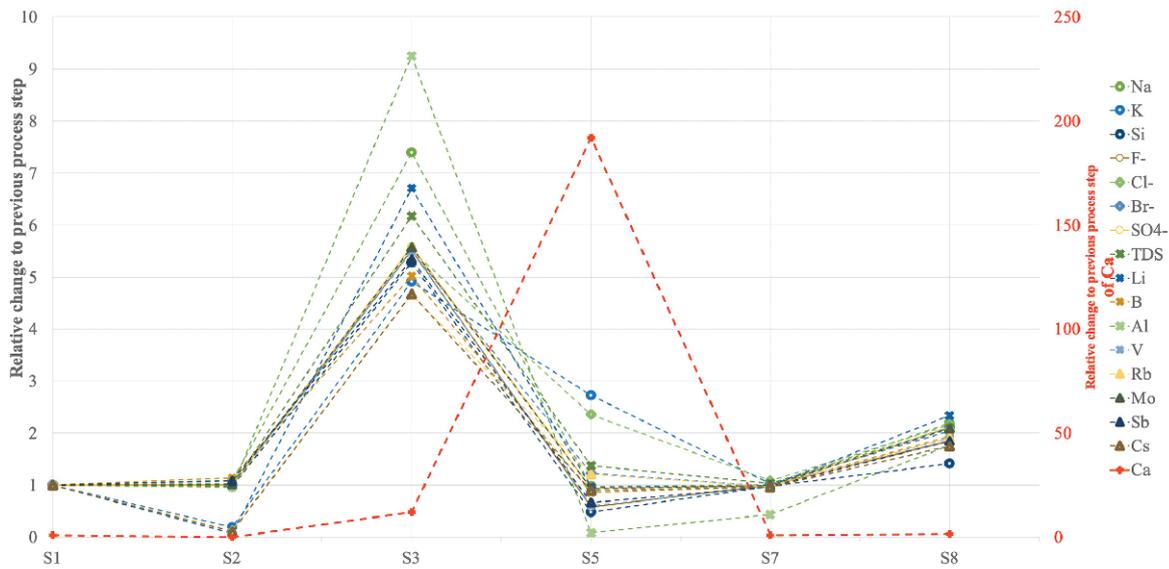


Fig. 3. Influence of the different process steps on the individual element concentration. The figure shows the relative change in element concentrations (Table 1) between all sampling points. This enables to evaluate every single step in its influence on its own. Ca refers to the secondary y-axis (red).

Bild 3. Einfluss der verschiedenen Prozessschritte auf die einzelnen Elementkonzentrationen. Die Abbildung zeigt die relative Veränderung der Elementkonzentrationen (Tabelle 1) zwischen allen Probenahmestellen. Dies ermöglicht es, jeden einzelnen Schritt in seinem Einfluss für sich selbst zu bewerten. Ca bezieht sich auf die sekundäre y-Achse (rot). Source/Quelle: KIT

centration increases again between S3 and S5 due to the  $\text{CaCl}_2$  addition. Chlorine (Cl) concentration enriches conservatively during the membrane processes and shows a strong increase at S5 due to the  $\text{CaCl}_2$  addition.

The comparison with the solid chemistry (Figure 4) shows, that the formation of CSH-phases and associated co-precipitation of Ca carbonates was successful. In contrast to the previous studies (11, 12), the silica reduction was only 50% instead of 98%.

The alkali metals Li, Cs, rubidium (Rb) and potassium (K) are negatively influenced by the primary water-softening step (between S1 and S2) and become strongly reduced by 80 to 90%. After this step, the alkalis do not show an influence by the chemical treatment as in the previous studies (11, 12) and become concentrated in the order of magnitude expected from the membrane flowrates (CF 5-7 for RO and ~2 MD). Elements such as fluorine

ner den ersten chemischen Behandlungsschritt. Es wird während der Umkehrosmose mit einem CF von fünf bis sechs angereichert und durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  in seiner Konzentration durch Ausfällung um etwa 50% verringert. In der MD-Stufe wird es in der gleichen Größenordnung mit anderen Elementen angereichert. Die Natrium (Na)-Konzentration steigt bei S3 aufgrund der NaOH-Zugabe stark an, um einen pH-Wert >10 zu erreichen, und nimmt mit der Wasserentnahme der Membranprozesse weiter zu. Ca wird zunächst vollständig durch den Enthärter entfernt (zwischen S1 und S2), seine Konzentration steigt jedoch wieder an zwischen S3 und S5 durch die  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe. Die Chlor (Cl)-Konzentration reichert sich während der Membranprozesse konservativ an und zeigt bei S5 aufgrund der  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe einen starken Anstieg.

Der Vergleich mit der Feststoffchemie (Bild 4) zeigt, dass die Bildung von CSH-Phasen und die damit verbundene Mitausfällung von Ca-Karbonaten erfolgreich war. Im Gegensatz zu früheren Studien (11, 12) betrug die Silicatreduktion nur 50 statt 98%.

Die Alkalimetalle Li, Cs, Rubidium (Rb) und Kalium (K) werden durch den primären Wasserenthärtungsschritt (zwischen S1 und S2) negativ beeinflusst und um 80 bis 90% stark reduziert. Nach diesem Schritt zeigen die Alkalien keine Beeinflussung durch die chemische Behandlung wie in früheren Studien (11, 12) und werden in der Größenordnung konzentriert, die von den Membranflussraten erwartet wird (CF 5-7 für RO und ~2 MD). Elemente wie Fluor (F), Aluminium (Al), V und Sb passieren die Enthärtungsstufe, werden aber teilweise während der CSH-Fällungsstufe (zwischen S3 und S5) mitgefällt.  $\text{SO}_4$ , Bor (B) und Mo interagieren nicht mit den chemischen Prozes-

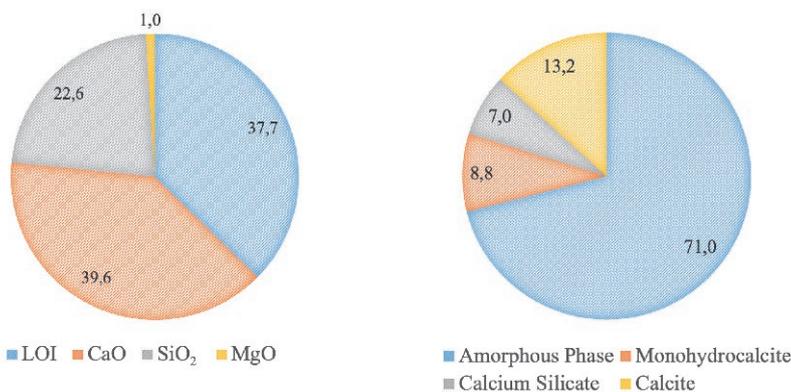


Fig. 4. Chemistry and mineralogy of the precipitates, taken at S6. a) WDX analysis (LOI stands for loss on ignition). b) XRD analysis. // Bild 4. Chemie und Mineralogie der Ausscheidungen, die bei S6 entnommen wurden. a) WDX-Analyse (LOI steht für Loss on Ignition). b) XRD-Analyse. Source/Quelle: KIT

	0.08 l/s	4.5 l/s	9 l/s
T <sub>inj</sub> = 55 °C (ΔT = 5 K)	1.71 kW	92.5 kW	185 kW
T <sub>inj</sub> = 50 °C (ΔT = 10 K)	3.43 kW	185 kW	370 kW
T <sub>inj</sub> = 40 °C (ΔT = 20 K)	6.85 kW	370 kW	740 kW
T <sub>inj</sub> = 30 °C (ΔT = 30 K)	10.28 kW	555 kW	1110 kW

Table 2. Energetic consideration of the Puyehue spring. The assumptions are based on the site-specific parameters of the source temperature (~60 °C), the density (983.55 kg/m<sup>3</sup>), specific heat capacity (4.18 kJ/kgK) and different cooling scenarios.

Tabelle 2. Energetische Betrachtung der Puyehue-Quelle. Die Annahmen basieren auf den standortspezifischen Parametern der Quellentemperatur (~60 °C), der Dichte (983,55 kg/m<sup>3</sup>), der spezifischen Wärmekapazität (4,18 kJ/kgK) und verschiedenen Abkühlungsszenarien. Source/Quelle: KIT

(F), aluminum (Al), V, and Sb pass through the softening step but partly co-precipitate during the CSH-precipitation step (between S3 and S5). SO<sub>4</sub>, boron (B), and Mo do not interact with the chemical processes and just become concentrated linearly with the water extraction. The analysis of the final permeate (S9) shows, that the membrane integrity could be maintained during the production and the production of pure water (25 mg/l TDS) was successful during continuous operation. In further experiments, the MD was operated with the treated fluid in a batch feed-and-bleed mode to reach higher enrichment rates. The experiments enabled further concentration to a CF of about five reaching a final CF of up to 100 and a final TDS of about 40,000 mg/l.

The MD manufactured on average a flowrate of 14 l/h creating 7 l/h of permeate as well as 7 l/h of concentrate. The heat demand of the process was derived by cooling 300 l/h (~0,08 l/s) of spring water from ~60 to ~55 °C before entering the chemical treatment unit. The thermal springs show at the central well a joint seasonal flow rate between 4.5 and 9.0 l/s. With a density of 983.55 kg/m<sup>3</sup> and a specific heat capacity of 4.18 kJ/kgK, different energy production scenarios were determined depending on the flow rate and potential heat extraction (Table 2).

The thermal heating demand of the MD, derived by the geothermal spring was in the range of about 1.6 kW leading to an average specific heat consumption of 225 kWh for one ton of permeate respectively concentrate. In comparison to an ideal evaporation of one ton of water consuming about 655 kWh, the MD process needs even under prototype conditions, just around one-third for evaporating the same amount of water. The used energy demand equals in the tested configuration 0.9 to 1.7% of the energy of the whole accessible volume stream. Extrapolating these values on one production week of the demonstrator, leads to a production of 1,176 l permeate using 260 kWh. This energy amount is comparable to the energy of approximately 24 l oil (assuming a calorific value of 11 kWh/l).

In an upscaling scenario using one-third of the total volume stream (1.5 to 3 l/s) for process heat, 5,180 to 10,360 kWh thermal energy could be produced per week for processing 23 to 46 t of fresh water and an equal amount of concentrated brine using geothermal energy. The geothermal energy could substitute on this scale 471 to 942 l of oil per week. Without using the heat recovery of the MD process, the energy demand and consequently the fossil fuel demand would even be higher by a factor of three. Also, it can be highlighted, that this just represents the extraction of 5 K heat

sen und werden lediglich linear mit der Wasserextraktion aufkonzentriert. Die Analyse des endgültigen Permeats (S9) zeigt, dass die Membranintegrität während der Produktion aufrechterhalten werden konnte und die Produktion von reinem Wasser (25 mg/l TDS) im Dauerbetrieb erfolgreich war. In weiteren Experimenten wurde die MD mit dem behandelten Fluid in einem Batch-Feed-and-Bleed-Modus betrieben, um höhere Anreicherungsraten zu erreichen. Die Versuche ermöglichten eine weitere Aufkonzentrierung auf einen CF von etwa fünf bis zu einem End-CF von bis zu 100 und einem End-TDS von etwa 40.000 mg/l.

Die MD produzierte im Durchschnitt einen Durchfluss von 14 l/h und erzeugte 7 l/h Permeat sowie 7 l/h Konzentrat. Der Wärmebedarf des Prozesses wurde durch die Abkühlung von 300 l/h (~0,08 l/s) Quellwasser von ~60 auf ~55°C vor dem Eintritt in die chemische Aufbereitungsanlage ermittelt. Die Thermalquellen weisen am zentralen Brunnen einen gemeinsamen saisonalen Durchfluss zwischen 4,5 und 9,0 l/s auf. Bei einer Dichte von 983,55 kg/m<sup>3</sup> und einer spezifischen Wärmekapazität von 4,18 kJ/kgK wurden in Abhängigkeit von der Durchflussmenge und der potentiellen Wärmeauskopplung verschiedene Szenarien der Energiegewinnung ermittelt (Tabelle 2).

Der thermische Wärmebedarf der MD, abgeleitet aus der geothermischen Quelle, lag im Bereich von etwa 1,6 kW, was zu einem durchschnittlichen spezifischen Wärmeverbrauch von 225 kWh für eine Tonne Permeat bzw. Konzentrat führt. Im Vergleich zu einer idealen Verdampfung einer Tonne Wasser, die etwa 655 kWh verbraucht, benötigt das MD-Verfahren selbst unter Prototypbedingungen nur etwa ein Drittel für die Verdampfung der gleichen Wassermenge. Der eingesetzte Energiebedarf entspricht in der getesteten Konfiguration 0,9 bis 1,7% der Energie des gesamten zugänglichen Volumenstroms. Rechnet man diese Werte auf eine Produktionswoche des Demonstrators hoch, so ergibt sich eine Produktion von 1.176 l Permeat bei einem Energieverbrauch von 260 kWh. Diese Energiemenge ist vergleichbar mit der Energie von ca. 24 l Öl (unter der Annahme eines Heizwerts von 11 kWh/l).

In einem Hochskalierungsszenario, bei dem ein Drittel des gesamten Volumenstroms (1,5 bis 3 l/s) für die Prozesswärme genutzt wird, könnten 5.180 bis 10.360 kWh thermische Energie pro Woche für die Verarbeitung von 23 bis 46 t Frischwasser und einer gleichen Menge konzentrierter Sole mit Hilfe von geothermischer Energie erzeugt werden. Die geothermische Energie könnte in diesem Umfang 471 bis 942 l Öl pro Woche ersetzen. Ohne die Nutzung der Wärmerückgewinnung des MD-Prozesses wäre der Energiebedarf und damit der Bedarf an fossilen Brennstoffen sogar um den Faktor drei höher. Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass dies nur die Entnahme von 5 K Wärme aus der Sole darstellt. Abhängig von der Gesamtabkühlung des Fluids stellt dies nur einen Bruchteil der insgesamt gewinnbaren Energie am gegebenen Standort dar (Tabelle 2).

#### 4 Schlussbemerkungen

Die Feldstudie untersuchte die Anwendung des Felddemonstrators zur kontrollierten Si-Fällung und -Konzentration mittels RO und MD in niedrig mineralisierten vulkanischen Fluiden. Die Behandlung ermöglichte erfolgreich die Produktion von Frischwasser. Die Elemente wurden mittels geothermischer Wärme im kontinuierlichen Betrieb um den Faktor 20 und im Batchbetrieb

from the brine. Depending on the overall cooling of the fluid this displays just a fractional part of the overall producible energy at the given site (Table 2).

#### 4 Concluding remarks

The field study investigated the application of the field demonstrator for controlled Si precipitation and concentration using RO and MD in low-mineralized volcanic fluids. The treatment enabled successfully the production of fresh water. Elements were concentrated by a factor of 20 in continuous operation and up to 100 in batch operation using sustainable geothermal heat. The direct heating use of the MD technology was shown to be energy efficient for water treatment in geothermal systems demonstrating enormous fossil fuel saving potential even when using just a fraction of the overall water flow.

It was demonstrated that the Si reduction under controlled formation of CSH phases was proofed in this environment, but less efficient than in the high-salinity waters in earlier studies. This could be due to the lack of a "salting out" effect in the low mineralization fluids. A further reduction of the Si concentration could still be achieved by longer reaction times or a higher pre-concentration. The results showed that potentially valuable elements such as Li, Cs, Rb and K are not negatively influenced by the chemical Si treatment and can be enriched using the membrane processes. However, the fluid analysis revealed that for the alkali metals, the water softener was a sink, already reducing their concentrations before entering the demonstrator. Depending on the target elements for a potential extraction, another configuration should be applied. Elements like B and Mo were not influenced by the chemical treatment and concentrated along with the water extraction.

Overall, the field study has demonstrated that even low-mineralized volcanic fluids can be successfully processed using membrane technologies in combination with the developed chemical treatment approach. The processing of these water types for raw material extraction increases the applicability of combinatorial geothermal use enormously, since these high-enthalpy reservoirs supply most of the world's installed geothermal power plants and thus represent a tremendous source of raw materials.

#### 5 Acknowledgments

The authors would like to thank the Helmholtz Association for research funding within the Geoenergy subtopic in the MTET (Materials and Technologies for the Energy Transition) program of the Energy research field. Further, the BMBF (Federal Ministry of Education and Research) is thanked for funding the BrineMine project (Grant Number 033R190B) in the Client II framework. In addition, they appreciate the support of the Chilean ANID Fondap program (projects 15090013, 15200001 and ACE210005).

They thank Chantal Kotschenreuther, Maya Denker and Claudia Mößner of the Laboratory of Environmental and Raw Materials Analysis (LERA), Chair for Geochemistry & Economic Geology (Karlsruhe Institute of Technology, Division of Applied Geosciences) for the conduction of the analysis and the access to laboratories and equipment, as well as for fruitful discussions. Finally, they want to thank the company Tánica for facilitating the implementation of the demonstrator at their Termas de Puyehue and especially Pablo Sánchez and Ronny Oyarzo for their great effort and support before, during and after the testing phase.

um den Faktor 100 aufkonzentriert. Die direkte Wärmenutzung der MD-Technologie erwies sich als energieeffizient für die Wasseraufbereitung in geothermischen Systemen und zeigte ein enormes Einsparpotential für fossile Brennstoffe, selbst wenn nur ein Bruchteil des gesamten Wasserstroms verwendet wird.

Es wurde gezeigt, dass die Si-Reduktion unter kontrollierter Bildung von CSH-Phasen in dieser Umgebung nachgewiesen wurde, jedoch weniger effizient als in den hochsalinaren Wässern früherer Studien. Dies könnte auf das Fehlen eines „Aussalzungs“-Effekts in den niedrig mineralisierten Wässern zurückzuführen sein. Eine weitere Verringerung der Si-Konzentration könnte noch durch längere Reaktionszeiten oder eine höhere Vorkonzentration erreicht werden. Die Ergebnisse zeigten, dass potentiell wertvolle Elemente wie Li, Cs, Rb und K durch die chemische Si-Behandlung nicht negativ beeinflusst werden und durch die Membranverfahren angereichert werden können. Die Fluidanalyse ergab jedoch, dass der Wasserenthärter für die Alkalimetalle eine Senke darstellt, die ihre Konzentrationen bereits vor dem Eintritt in den Demonstrator verringert. Je nachdem, welche Elemente für eine mögliche Extraktion in Frage kommen, sollte eine andere Konfiguration gewählt werden. Elemente wie B und Mo wurden durch die chemische Behandlung nicht beeinflusst und konzentrierten sich mit der Wasserentnahme.

Insgesamt hat die Feldstudie gezeigt, dass selbst niedrig mineralisierte vulkanische Fluide mit Hilfe von Membrantechnologien in Kombination mit dem entwickelten chemischen Behandlungsansatz erfolgreich aufbereitet werden können. Die Aufbereitung dieser Wässer zur Rohstoffgewinnung erhöht die Anwendbarkeit der kombinatorischen geothermischen Nutzung enorm, da diese Hochenthalpie-Reservoire den Großteil der weltweit installierten geothermischen Kraftwerke versorgen und somit eine enorme Rohstoffquelle darstellen.

#### 5 Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Helmholtz-Gemeinschaft für die Forschungsförderung im Rahmen des Unterthemas Geoenergie im Programm MTET (Materials and Technologies for the Energy Transition) des Forschungsbereichs Energie. Ferner danken sie dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des Projekts BrineMine (Förderkennzeichen 033R190B) im Rahmen von Client II. Darüber hinaus danken sie für die Unterstützung durch das chilenische ANID Fondap-Programm (Projekte 15090013, 15200001 und ACE210005).

Sie danken Chantal Kotschenreuther, Maya Denker und Claudia Mößner vom Labor für Umwelt- und Rohstoffanalytik (LERA), Lehrstuhl für Geochemie und Wirtschaftsgeologie (Karlsruher Institut für Technologie, Abteilung für Angewandte Geowissenschaften) für die Durchführung der Analysen und den Zugang zu Laboren und Geräten sowie für fruchtbare Diskussionen. Schließlich möchten sie der Firma Tánica für die Ermöglichung der Durchführung des Demonstrators in ihren Termas de Puyehue und insbesondere Pablo Sánchez und Ronny Oyarzo für ihren großen Einsatz und ihre Unterstützung vor, während und nach der Testphase danken.

## References / Quellenverzeichnis

- (1) Goldberg, V.; Winter, D.; Nitschke, F.; Rath, M.; Held, S.; Spitzmüller, L.; Budach, I.; Pavez, M.; Morata, D.; Koschikowski, J.; Kohl, T. (2021): The potential of raw material extraction from thermal brines – Successful milestones of the BrineMine project. In: OIL GAS. 26–33 (2021). <https://doi.org/10.19225/210306>
- (2) Neupane, G.; Wendt, S. eds (2017): Assessment of Mineral Resources in Geothermal Brines in the US. Presented at the 42nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, 13th to 15th February 2017.
- (3) Goldberg, V.; Nitschke, F.; Kluge, T. (2022b): Herausforderungen und Chancen für die Lithiumgewinnung aus geothermalen Systemen in Deutschland – Teil 2: Potenziale und Produktionsszenarien in Deutschland. Grundwasser. <https://doi.org/10.1007/s00767-022-00523-4>
- (4) Aravena, D.; Muñoz, M.; Morata, D.; Lahsen, A.; Parada, M. Á.; Dobson, P. (2016): Assessment of high enthalpy geothermal resources and promising areas of Chile. In: Geothermics. 59, pp 1–13 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.09.001>
- (5) Morata, D.; Aravena, D.; Lahsen, A.; Muñoz, M.; Valdenegro, P. (2020): Chile Up-Date: The First South American Geothermal Power Plant After One Century Of Exploration. Proceedings World Geothermal Congress 2020.
- (6) Cappetti, G. (2019): Cerro Pabellón geothermal plant: a success story Geothermal resources in Chile.
- (7) Giudetti, G.; Tempesti, L.; Power, E. G.; Pisano, V. A. (2020): First Geochemical Data from Cerro Pabellón Geothermal Project (Apacheta Region, Chile). Proceedings World Geothermal Congress 2020, pp. 1–10.
- (8) U.S. Geological Survey (2023): Mineral commodity summaries 2023.
- (9) Goldberg, V.; Kluge, T.; Nitschke, F. (2022a): Herausforderungen und Chancen für die Lithiumgewinnung aus geothermalen Systemen in Deutschland – Teil 1: Literaturvergleich bestehender Extraktionstechnologien. Grundwasser. <https://doi.org/10.1007/s00767-022-00522-5>
- (10) Gunnarsson, I.; Arnórsson, S. (2005): Impact of silica scaling on the efficiency of heat extraction from high-temperature geothermal fluids. In: Geothermics. 34, pp 320–329.
- (11) Spitzmüller, L.; Goldberg, V.; Held, S.; Grimmer, J. C.; Winter, D.; Genovese, M.; Koschikowski, J.; Kohl, T. (2021): Selective silica removal in geothermal fluids: Implications for applications for geothermal power plant operation and mineral extraction. In: Geothermics. 95, 102141 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102141>
- (12) Goldberg, V.; Winter, D.; Nitschke, F.; Held, S.; Groß, F.; Pfeiffle, D.; Uhde, J.; Morata, D.; Koschikowski, J.; Kohl, T. (2023a): Development of a continuous silica treatment strategy for metal extraction processes in operating geothermal plants. Desalination. 564, 116775. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116775>
- (13) Dorsch, K. (2003): Hydrogeologische Untersuchungen der Geothermalfelder von Puyehue und Cordón Caulle. Chile.
- (14) Powell, T.; Cumming, W. (2010): Spreadsheets for Geothermal Water and Gas Geochemistry. Thirty-Fifth Work. In: Geotherm. Reserv. Eng. 408–417.
- (15) Reich, R.; Slunitschek, K.; Danisi, R. M.; Eiche, E.; Kolb, J. (2022): Lithium Extraction Techniques and the Application Potential of Different Sorbents for Lithium Recovery from Brines. In: Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 00, 1–20. <https://doi.org/10.1008/08827508.2022.2047041>
- (16) Stringfellow, W. T.; Dobson, P. F. (2021): Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines. In: Energies. 14, 6805. <https://doi.org/10.3390/en14206805>
- (17) Ryu, T.; Haldorai, Y.; Rengaraj, A.; Shin, J.; Hong, H. J.; Lee, G. W.; Han, Y. K.; Huh, Y. S.; Chung, K. S. (2016): Recovery of Lithium Ions from Seawater Using a Continuous Flow Adsorption Column Packed with Granulated Chitosan-Lithium Manganese Oxide. In: Ind. Eng. Chem. Res. 55, 7218–7225. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01632>
- (18) Salvador Cob, S.; Hofs, B.; Maffezzoni, C.; Adamus, J.; Siegers, W. G.; Cornelissen, E. R.; Genceli Güner, F. E.; Witkamp, G. J. (2014): Silica removal to prevent silica scaling in reverse osmosis membranes. In: Desalination. 344, pp 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.020>
- (19) Zhang, P.; Pabstmann, A.; Gray, S.; Duke, M. (2018): Silica fouling during direct contact membrane distillation of coal seam gas brine with high sodium bicarbonate and low hardness. In: Desalination. 444, pp 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.07.015>
- (20) Eikenberg, J. (1990): Solubility of SiO<sub>2</sub> in NaOH. Würenlingen und Villigen.
- (21) Iler, R. K. (1976): The Chemistry of Silica. Wiley Interscience, New York.
- (22) Gaboriaud, F.; Nonat, A.; Chaumont, D.; Craievich, A. (1999): Aggregation and gel formation in basic silico-calco-alkaline solutions studied: A SAXS, SANS, and ELS study. In: J. Phys. Chem. B. 103, 5775–5781. <https://doi.org/10.1021/jp990151s>
- (23) Maraghechi, H.; Rajabipour, F.; Pantano, C. G.; Burgos, W. D. (2016): Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity. In: Cem. Concr. Res. 87, pp 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.004>
- (24) Morata, D.; Aravena, D.; Lahsen, A.; Muñoz, M.; Valdenegro, P. (2020): Chile Up-Date: The First South American Geothermal Power Plant After One Century Of Exploration. Proceedings World Geothermal Congress 2020.
- (25) Schwantes, R.; Seger, J.; Bauer, L.; Winter, D.; Hogen, T.; Koschikowski, J.; Geißen, S.-U. (2019): Characterization and Assessment of a Novel Plate and Frame MD Module for Single Pass Wastewater Concentration–FEED Gap Air Gap Membrane Distillation. Membranes (Basel). <https://doi.org/10.3390/membranes9090118>

## Authors / Autoren

Valentin Goldberg M.Sc., Lehrstuhl für Geothermische Energie- und Lagerstättentechnik, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe/ Deutschland, und Andean Geothermal Center of Excellence (CEGA) und Department of Geology, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago/Chile, Dr. rer. nat. Daniel Winter, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg/Deutschland, Dr. rer. nat. Elisabeth Eiche, Lehrstuhl für Geochemie und Wirtschaftsgeologie und Labor für Umwelt- und Rohstoffanalytik (LERA), Institut für Angewandte Geowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe/Deutschland, Dr. rer. nat. Joachim Koschikowski, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg/Deutschland, Prof. Dr. rer. nat. Thomas Kohl, Lehrstuhl für Geothermische Energie- und Lagerstättentechnik, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe/Deutschland, Prof. Dr. rer. nat. Diego Morata, Andean Geothermal Center of Excellence (CEGA) und Department of Geology, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago/Chile, Rebecca Schwantes PhD, SolarSpring GmbH, Freiburg/Deutschland, Dr.-Ing. Peter Seibt und Julian Heboldt M.Sc., Geothermie Neubrandenburg GmbH, Neubrandenburg/Deutschland, Dr. rer. nat. Fabian Nitschke, Lehrstuhl für Geothermische Energie- und Lagerstättentechnik, Institut für Angewandte Geowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe/Deutschland