

SCHMID Eliot Aurèle (2023): Lithium biorecovery form geothermal brines using the oxalate carbonate pathway (OCP)

Abstract

Lithium is a key element in the fabrication of lithium-ion batteries, and its demand is set to increase exponentially in the coming years due to its significant role in the transition towards low-carbon footprint technologies. The “CRM-geothermal project” aims to access the lithium present in geothermal fluids within EU territory. This requires the development of new adapted technologies. This study investigates the potential adaptation of a method based on knowledge from geomicrobiology of the oxalate-carbonate pathway (OCP). This pathway involves a series of reactions observed in certain ecosystems, where biogenic calcium oxalate, degraded by microbial activity, leads to the precipitation of calcium carbonate due to the formation of carbonate species along with an increase in pH. The goal is to substitute lithium for calcium in these reactions to precipitate Li_2CO_3 . The first step involved optimizing the production of oxalic acid (OA) using two fungal strains, *Aspergillus niger* and *Meyerozyma* sp. The results showed that complexation with oxalate selectively allowed the precipitation of calcium present in the fluid without reducing the lithium concentration in solution. However, this led to an acidic pH (<2), which prevented the survival of the oxalotrophic bacterium *Pandorea* sp., which was chosen for its tolerance to a wide range of conditions. A sequential method involving the addition of small amounts of oxalic acid showed promising results. Results suggest that the low concentration of lithium in the fluid needs to be increased tenfold to enable precipitation in carbonate form. Attempts at precipitation led to the unintended formation of other species containing phosphate and magnesium. The successive combination of the different steps could not be thoroughly examined in this study, and the intermediate results obtained need to be further elaborated through future research.

Résumé

Le lithium est un élément clé dans la confection des accumulateur lithium ion, et dont la demande va augmenter exponentiellement ces prochaines années en raison de son importance majeur dans la transition vers des technologies à moindre empreintes carbone. Le projet “CRM-geothermal project” désire exploiter le lithium contenu dans les fluides géothermaux situés en Europe. L'accès à ces ressources nécessite l'établissement de nouvelles technologies adaptées. Cette étude investigate le potentiel d'adaptation d'une méthode basée sur les connaissances en géomicrobiologie de la voie oxalate-carbonate (OCP). Il s'agit d'un ensemble de réaction observé dans certains écosystèmes, où de l'oxalate de calcium biogénique dégradé par l'activité microbienne conduit à une précipitation de carbonate de calcium, en raison de la formation d'espèces carbonatées combinées à une montée de pH. Le but est de substituer le lithium au calcium dans ces réactions, afin de précipiter du Li_2CO_3 . La première étape a consisté en l'optimisation de la production d'acide oxalique (OA) par deux souches fongique, *Aspergillus niger* et *Meyerozyma* sp. Les résultats ont montré que la complexation avec l'oxalate permettait de sélectivement précipiter le calcium présent dans le fluide, sans diminuer la concentration de lithium en solution. Il en a cependant résulté un pH acide (<2), empêchant la survie de la bactérie oxalotrophe *Pandorea* sp., qui a été sélectionnée pour sa tolérance à une large gamme de conditions. Une méthode séquentielle consistant en l'ajout de faibles quantités d'acide oxalique a montré des résultats prometteurs. Les résultats suggèrent que la faible concentration de lithium présente dans le fluide doit être augmentée pour pouvoir précipiter sous forme de carbonate. Les tentatives de précipitation ont mené à la formation involontaire d'autre espèces contenant du

phosphate et du magnésium. La combinaison successive des différentes étapes n'a pas pu être examinée de façon approfondie dans cette étude, et les résultats intermédiaires obtenus doivent être étoffés par de futures recherches.