



**Benedikt Flerus**



**Entwicklung eines  
Verfahrenskonzepts zur  
Rückgewinnung von kritischen  
Metallen aus Elektronikschrott**

**IME**  
DIE METALLURGEN

**RWTHAACHEN  
UNIVERSITY**

# Entwicklung eines Verfahrenskonzepts zur Rückgewinnung von kritischen Metallen aus Elektronikschrott

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Benedikt Flerus, M.Sc.

Berichter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich

Hon.-Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Stauber

Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 14.10.2022

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar



Schriftenreihe des IME

Band 83

**Benedikt Flerus**

**Entwicklung eines Verfahrenskonzepts zur  
Rückgewinnung von kritischen Metallen  
aus Elektronikschrott**

Shaker Verlag  
Düren 2023

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2022)

Copyright Shaker Verlag 2023

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9065-9

ISSN 1610-0727

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

---

## Relevante Publikationen

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen einer Forschungs Kooperation zwischen der Fraunhofer-Einrichtung für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie IWKS und dem IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling – Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen. Im Vorhinein wurden bereits die folgenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen publiziert, welche ebenfalls aus diesem Kooperationsprojekt hervorgegangen sind. Inhalte dieser Dissertation wurden in einigen dieser Artikel vorveröffentlicht.

Benedikt Flerus

### **Ansätze zur metallurgischen Rückgewinnung kritischer Metalle aus Elektronikschrott**

Präsentation auf dem GDMB-Fachausschuss Sondermetalle, Alzenau, 2016

Benedikt Flerus

### **Rückgewinnung kritischer Metalle aus Elektronikschrott**

Tagungsband zum 7. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft, Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V., Berlin, 2017

Anna Trentmann, Nikolaus Borowski, Benedikt Flerus, Fabian Diaz, Bernd Friedrich

### **Nachhaltiges Elektronikschrottreycling durch individuelle Prozessgestaltung**

World of Metallurgy – ERZMETALL 70 (2017) No. 2, pp. 117-120

Alexander Birich, Nikolaus Borowski, Fabian Diaz, Lilian Peters, Anna Trentmann, Benedikt Flerus, Bernd Friedrich

### **Metallurgische Konzepte zur Verwertung von Elektronikschrott**

Recycling und Rohstoffe, Band 10, TK-Verlag, 2017, pp. 367-382

Fabian Diaz, Benedikt Flerus, Samant Nagraj, Katrin Bokelmann, Rudolf Stauber, Bernd Friedrich

### **Comparative Analysis About Degradation Mechanisms of Printed Circuit Boards (PCBs) in Slow and Fast Pyrolysis: The Influence of Heating Speed**

Journal of Sustainable Metallurgy 4 (2018), DOI: 10.1007/s40831-018-0163-7

Benedikt Flerus, Thomas Swiontek, Katrin Bokelmann, Rudolf Stauber,  
Bernd Friedrich

**Thermochemical Modelling and Experimental Validation of In Situ Indium  
Volatilization by Released Halides during Pyrolysis of Smartphone Displays**

Metals 8 (2018), DOI:10.3390/met8121040

Benedikt Flerus, Laura Billmann, Katrin Bokelmann, Rudolf Stauber, Bernd Friedrich  
**Recovery of Gallium from Smartphones – Part I: Thermal and Mechanical  
Pretreatment**

Proceedings of the 10th European Metallurgical Conference (EMC) 2019, June 24-26,  
Düsseldorf, Germany

Benedikt Flerus, Bernd Friedrich

**Recovery of Gallium from Smartphones – Part II: Oxidative Alkaline Pressure  
Leaching of Gallium from Pyrolysis Residue**

Metals 10 (2020) No. 12, DOI: 10.3390/met10121565

Damien Latacz, Fabian Diaz, Alexander Birich, Benedikt Flerus, Bernd Friedrich

**WEEE Recycling at IME – RWTH Aachen: From Basic Metal Recovery to  
Resource Efficiency**

World of Metallurgy – ERZMETALL 73 (2020) No. 3

## **Vielen Dank!**

An dieser Stelle möchte ich denjenigen Personen danken, die mich bei der Erstellung dieser Dissertation begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Friedrich - für die Betreuung dieser Arbeit, aber auch für die vielfältigen Erlebnisse und Erfahrungen, die ich während meiner Tätigkeit am Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) in Aachen sammeln durfte. Sowohl Prof. Friedrich, als auch ich Prof. Stauber danke ich für die Initiierung und Förderung der Forschungs Kooperation zwischen dem Fraunhofer IWKS in Alzenau und dem IME Aachen, wodurch die Entstehung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglicht wurde. Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Goldmann für das Korreferat und bei Prof. Greiff für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Sowohl am Fraunhofer IWKS, als auch am IME in Aachen konnte ich immer auf die freundliche Unterstützung und Hilfe der jeweiligen Kolleginnen und Kollegen zählen. Hierfür in großes Dankeschön! Besonders zu erwähnen sind die Teams der chemischen Analytik und ihre zuverlässigen Analysen zahlreicher Feststoff- und Flüssigproben. Ferner möchte ich Freddy Rosen danken, der bei Arbeiten im Hydrolabor und in der Hydrohalle immer als zuverlässiger Ansprechpartner zur Verfügung stand.

Viele praktische Arbeiten und Laborversuche im Rahmen meiner Arbeit konnte ich nur mit studentischer Hilfe umsetzen. Diesbezüglich gilt mein Dank meinen Hiwis Dorothea, Tom, Constantin und Max sowie meinen Projekt- und Abschlussarbeitern Yannik, Clemens, Jan, Leo, Tom, Thomas und Laura.

Abseits des Institutsalltags danke ich meinen Freunden und speziell meiner Familie für die langjährige Unterstützung und den Rückhalt, ohne den ich diese Arbeit nicht so unbeschwert hätte anfertigen können. Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Frau Isabelle, die mir gerade in den letzten Wochen der Erstellung dieser Dissertation den Rücken freigehalten hat.

## **Kurzfassung**

Im Mittelpunkt dieser Dissertation steht die Entwicklung eines Verfahrenskonzepts zur weitgehenden Rückgewinnung von Indium und Gallium aus Elektronikschrott. Aufgrund der hohen Bedeutung von Indium und Gallium für technologische Anwendungen und des gleichzeitigen Versorgungsrisikos für beide Metalle in Europa, besteht auf Seiten von Politik und Wirtschaft ein hohes Interesse an der Ausarbeitung von entsprechenden Recyclingstrategien. Das hier vorgestellte Konzept soll die bestehenden Recyclingrouten für Elektronikschrott jedoch nicht ersetzen, sondern ergänzen und damit zu einem ganzheitlichen Elektronikschrottreycling beitragen. Stellvertretend für Elektronikschrott und andere komplex zusammengesetzte Rohstoffquellen dienten in dieser Arbeit entsorgte Smartphones als Ausgangsmaterial zur Rückgewinnung von Indium und Gallium. Im ersten experimentellen Teil wird bestätigt, dass Indium während der Pyrolyse vollständig über Halogenierung und Gasphasentransport vom Rest des Materials separiert werden kann. Durch die Verflüchtigung der Kunststofffraktion kann eine Massenabnahme des Einsatzguts von bis zu 30 % erzielt werden. Die damit einhergehende Versprödung des Materials begünstigt zudem eine Weiterverarbeitung des Pyrolyserückstands durch mechanische Verfahren. So wird im zweiten Schritt gezeigt, dass das im Pyrolyserückstand zurückbleibende Gallium gemeinsam mit anderen (kritischen) Technologie- und Edelmetallen durch einen Mahl- und Siebprozess in einer Feinfraktion angereichert werden kann. Für die nachfolgende selektive Extraktion des Galliums aus der erzeugten Feinfraktion erwies sich eine alkalische oxidative Drucklaugung als adäquates Verfahren. Die Resultate dieser Forschungsarbeit belegen, dass die thermische Aufbereitung via Pyrolyse eine Schlüsseltechnologie bei der selektiven Rückgewinnung (kritischer) technologie- und Spurenmetalle aus entsorgten Smartphones darstellt.

## Abstract

The present thesis focusses on the development of a process concept which allows an extensive recovery of indium and gallium from electronic waste. Due to the high importance of indium and gallium for technological applications as well as the supply risk for both metals in Europe, the elaboration of alternative recycling strategies is on behalf of both policy and economy. However, the recycling concept presented in this study shall not substitute but rather supplement existing recycling routes for electronic waste in order to allow a holistic recycling. Regarding this research project, discarded smartphones were chosen as the raw material for the recovery of indium and gallium. In the first experimental part it is proven that pyrolysis is a suitable technology to completely separate indium from the rest of the input material by halogenation and vapor phase transport. Furthermore, the overall mass of the input material can be reduced up to 30 % due to the volatilisation of the organics. Simultaneously, the embrittlement of the material facilitates subsequent mechanical treatment of the pyrolysis residue. In the second experimental part it is shown, that gallium, which remains in the pyrolysis residue, can be concentrated in a fine fraction together with other (critical) technology metals by grinding and sieving. Regarding the following selective extraction of gallium from the fines, oxidative alkaline leaching was identified to be an appropriate procedure. The results of this scientific work prove that the thermal treatment via pyrolysis is a key technology for the recovery of (critical) technology- and trace metals from smartphones.

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	IV
Abstract .....	V
Verwendete Zeichen und Abkürzungen .....	XV
Extended Abstract .....	XVI
<b>I Thermochemical Modelling and Experimental Validation of In-Situ-Indium-Volatilization by Released Halides During Pyrolysis of Smartphone Displays.....</b>	<b>XVI</b>
<b>II Recovery of Gallium from Smartphones – Part I: Thermal and Mechanical Pretreatment.....</b>	<b>XXXII</b>
<b>III Recovery of Gallium from Smartphones - Part II: Oxidative Alkaline Pressure Leaching of Gallium from Pyrolysis Residue.....</b>	<b>XLV</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Elektronikschrottreycling in Europa .....</b>	<b>2</b>
2.1 Allgemeine Aspekte zum Elektronikschrottreycling .....	2
2.2 Zusammensetzung von Elektronikschrott .....	4
2.2.1 Kunststoffe .....	4
2.2.2 Glas und Keramik.....	7
2.2.3 Basis- und Edelmetalle in Elektronikschrott.....	7
2.2.4 Kritische Technologiemetalle in Elektronikschrott .....	8
2.2.5 Fallbeispiel Smartphone.....	11
2.3 Gegenwärtige Recyclingverfahren für Elektronikschrott.....	14
2.3.1 Schrottvorbehandlung .....	14
2.3.2 Schmelzprozesse.....	14
2.3.3 Nachteile etablierter Recyclingverfahren.....	15
<b>3 Thermische Vorbehandlung als alternativer Recyclingschritt .....</b>	<b>18</b>
3.1 Das Prinzip der Pyrolyse.....	18
3.2 Anlagen- und Verfahrenskonzepte zur Pyrolyse von Elektronikschrott.....	19
3.3 Forschungsstand zur Pyrolyse von Elektronikschrott .....	22
3.3.1 Einfluss der Temperatur auf Pyrolyseprodukte .....	22
3.3.2 Metallrückgewinnung nach der Pyrolyse.....	24
3.4 Metallextraktion durch Halogenierung und Gasphasentransport.....	28

---

3.4.1	Grundlagen zur Halogenierung von Metallen .....	28
3.4.2	Industrielle Anwendung von Halogenierung und Gasphasentransport zur Metallextraktion .....	29
3.4.3	Einsatz von Tetrabrombisphenol-A (TBBPA) zur Bromierung und Verflüchtigung von Metallen.....	32
3.4.4	Indiumverflüchtigung durch Halogenierung .....	32
3.5	Fazit zur Pyrolyse als alternativer Verfahrensschritt.....	35
<b>4</b>	<b>Ableitung für weiteren Forschungsbedarf .....</b>	<b>36</b>
4.1	Forschungsbedarf zur Indiumrückgewinnung durch Verflüchtigung.....	36
4.2	Forschungsbedarf zur Galliumrückgewinnung aus Elektronikschrott .....	37
4.3	Verfahrenskonzept zur Rückgewinnung von Indium und Gallium.....	38
4.4	Konzeptionierung der experimentellen Arbeiten.....	39
4.4.1	Wahl des Einsatzmaterials .....	39
4.4.2	Vorstellung der experimentellen Arbeiten .....	40
<b>5</b>	<b>Untersuchung der Indiumverflüchtigung aus Smartphonedisplays .....</b>	<b>41</b>
5.1	Thermodynamische Modellierung der Halogenierungs- und Verflüchtigungsreaktionen .....	41
5.2	Vorstellung der Experimentellen Arbeiten zur Verflüchtigung von Indium aus Smartphonedisplays.....	47
5.3	Herstellung und Analyse des Einsatzmaterials.....	47
5.4	Versuchsaufbau und allgemeines Vorgehen .....	50
5.5	Einfluss der Prozesstemperatur während der Pyrolyse von Smartphonedisplays.	51
5.5.1	Massenverlust.....	51
5.5.2	Verflüchtigung von Brom und Kohlenstoff .....	52
5.5.3	Indiumausbeute mit und ohne additives Halogenierungsmittel .....	54
5.5.4	Abgaszusammensetzung .....	56
5.6	Fazit zu den Untersuchungen zur Indiumverflüchtigung aus Smartphonedisplays	59
<b>6</b>	<b>Untersuchung zur Galliumanreicherung durch mechanische Aufbereitung nach der Pyrolyse .....</b>	<b>60</b>
6.1	Vorstellung der experimentellen Arbeiten und des Einsatzmaterials .....	60
6.2	Pyrolyse .....	63
6.2.1	Versuchsaufbau und Durchführung .....	63
6.2.2	Ergebnis der Pyrolyse .....	64
6.3	Mechanische Behandlung nach Route 1 .....	65
6.3.1	Geräte und Durchführung .....	65
6.3.2	Auswertung der Ergebnisse von Route 1 .....	66

---

6.4	Mechanische Behandlung nach Route 2 .....	66
6.4.1	Geräte und Durchführung .....	67
6.4.2	Auswertung der Ergebnisse von Route 2 .....	67
6.5	Fazit zur thermischen und mechanischen Galliumanreicherung und weiteres Vorgehen.....	71
<b>7</b>	<b>Untersuchungen zur selektiven hydrometallurgischen Galliumrückgewinnung aus pyrolysierten Smartphones .....</b>	<b>75</b>
7.1	Theoretische Überlegungen zur hydrometallurgischen Galliumextraktion .....	75
7.1.1	Wissenstand zur Laugung und zum Ätzen von GaAs-Halbleitern.....	75
7.1.2	Wissenstand zur Galliumextraktion aus mineralischen Materialien und alkalischen Lösungen.....	78
7.1.3	Wissenstand zur Alkali-Sauerstoff-Oxidation von Braunkohle in wässrigen Medien .....	81
7.1.4	Fazit zur hydrometallurgischen Extraktion von Gallium und Ableitung der experimentellen Arbeiten.....	83
7.2	Versuchsplan und Wahl der Parameter .....	85
7.3	Experimentelle Methodik, Versuchsaufbau und Analysemethoden .....	88
7.4	Verhalten des Kohlenstoffs während der Laugung und Gestalt der Laugungsprodukte.....	91
7.5	Galliumausbeute und Koextraktion bei hohen Temperaturen .....	99
7.6	Galliumausbeute und Koextraktion bei verringerter Temperatur.....	104
7.7	Galliumausbeute und Koextraktion bei niedrigem Alkali- und Sauerstoffangebot	106
7.8	Alkaliverbrauch, Kohlenstoffverbrauch und Massenverlust bei niedrigen Temperaturen und Alkalikonzentrationen .....	108
7.9	Gesamtbetrachtung der Galliumlöslichkeit und weiterer Begleitelemente.....	110
7.10	Chemische Analyse des Laugungsrückstands und Bewertung der Feststoffanalytik	112
7.11	Bewertung des Laugungsprozesses .....	113
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Aufbau einer Prozesskette zur Rückgewinnung von In und Ga aus Smartphones.....</b>	<b>116</b>
8.1	Massenbilanz .....	117
8.2	Eingliederung der untersuchten Prozesskette in bestehende industrielle Verfahren	119
8.3	Fazit und weiterer Forschungsbedarf .....	122
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>135</b>
9.1	Lösungsreaktionen von Metalloxiden in Natronlauge .....	135
9.2	Abbildungen .....	135