

InnoProKMU – Biotechnologische Verfahren, Verwertung von Leder



S. Dröge, T. Fiehn
Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.

27. Juli 2022, InnoProKMU-Workshop, Pirmasens

Herausforderung und Zielsetzung

Eine Substitution von petrobasierten Kunststoffen durch biobasierte Polymere erfordert neben materialtechnischen Anpassungen die Entwicklung eines geeigneten Recyclingkonzeptes zur Rückgewinnung der Werkstoffe. Biopolymere wie PLA werden voraussichtlich vorzugsweise als Gewebe beim Innenfutter zum Einsatz kommen. Aufgrund der Verbindung mit dem Obermaterial (verklebt bzw. vernäht), für das häufig chromgegerbtes Leder eingesetzt wird, ist eine mechanische Trennung und sortenreine Rückgewinnung schwer umsetzbar. Leder wiederum ist als Werkstoff nicht recyclebar. Allerdings gibt es verfahrenstechnische Ansätze, um Leder thermisch aufzuschließen und anschließend bioenergetisch zu verwerten. Gleichzeitig können thermochemische Verfahren prinzipiell auch für eine Hydrolyse von PLA (chemisches Recycling) und die Rückgewinnung der Monomere (Milchsäure) angewendet werden. Hieraus ergab sich die Zielsetzung, entsprechende Verfahren für das chemische Recycling von PLA sowie den Aufschluss von Leder zu entwickeln und idealerweise die Verfahrensparameter so zu optimieren, dass beide Werkstoffe in einen einstufigen Aufschlussverfahren parallel behandelt werden können.

Untersuchungen zum chemischen Recycling von PLA

Einleitende Voruntersuchungen hatten bereits gezeigt, dass sich PLA-Granulate im Temperaturbereich von 140 – 160 °C unter Zusatz von HNO₃ (1 – 3 %) sowie Milchsäure (3 – 6 %) weitgehend hydrolysieren lassen. Je nach Säure-Additiv, Behandlungsdauer und Temperatur lassen sich 75 – > 95 % der Milchsäure als Monomer zurückgewinnen. Allerdings erwiesen sich thermochemische Aufschlüsse unter sauren Bedingungen als wenig geeignet für die Lederbehandlung (siehe unten, thermochemische Behandlung von Leder). Vor diesem Hintergrund erfolgten weitere Aufschlussversuche mit PLA-Gewebe unter alkalischen und sauren Bedingungen (Zugabe von NaOH, HNO₃, Milchsäure als Additive). Die Ergebnisse zeigen, dass auch mit den für einen Lederaufschluss geeigneten alkalischen Bedingungen eine weitgehende PLA-Hydrolyse erreicht werden kann (siehe Abb. 1).

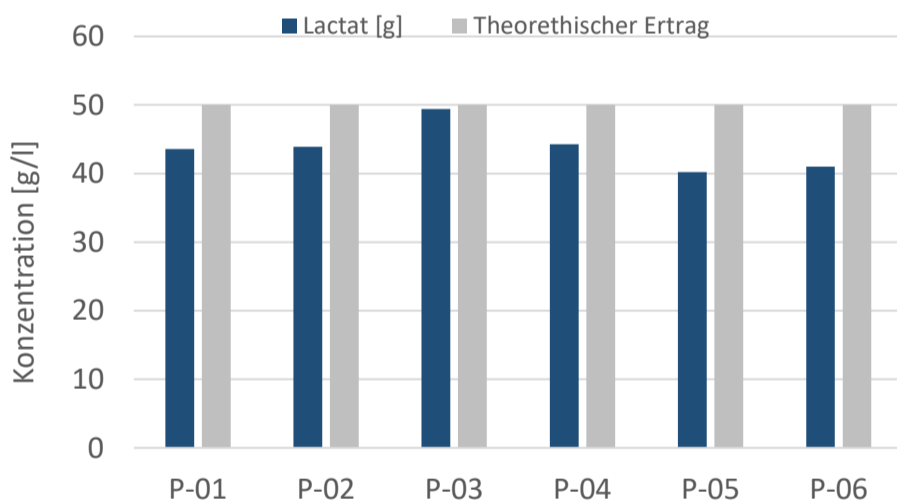


Abbildung 1: Milchsäureertrag aus der thermochemischen Hydrolyse von PLA-Gewebe bei 150 °C; P-01 – 90 min, 1 % NaOH; P-02 – 60 min, 3 % NaOH; P-03 – 90 min, 3 % NaOH; P-04 – 90 min, 1 % HNO₃; P-05 – 60 min, 3 % HNO₃; P-06 – 90 min, 6 % Milchsäure; Alle Aufschlüsse bei 150 °C.

Die Wiederfindungsraten (gemessene Milchsäurekonzentration vs. theoretischen Ertrag bei vollständiger PLA-Hydrolyse) lagen je nach Aufschlussbedingungen zwischen 87 und 98 % und damit z.T höher als unter sauren Aufschlussbedingungen.

Thermochemische Behandlung von Leder und Abtrennung des Chromanteils

Um eine Verwertung des Lederanteils zu erreichen, wurde geprüft inwieweit sich dieser Materialanteil (bis zu 80 Gewichtsprozent des Obermaterials) thermisch aufschließen, und anschließend bioenergetisch nutzen lässt (Produktion von Biogas). Da im Schuhbereich überwiegend Chrom für die Gerbung des Leders eingesetzt wird, ergibt sich die zusätzliche Herausforderung das Chrom im Zuge des Aufschlusses von der Organik abzutrennen. Ansonsten würde der Gärrest aus der Biogasproduktion eine unakzeptabel hohe Schwermetallbelastung aufweisen. Saure und neutrale Aufschlussbedingungen bei 130 – 150 °C erwiesen sich in Vorversuchen als geeignet den Proteinanteil des Leders aufzuschließen und zu verflüssigen. Allerdings wurde auch der Chromanteil gelöst und verbleibt zusammen mit der Organik in der flüssigen Phase. Als zielführender erwiesen

sich Aufschlüsse unter alkalischen Bedingungen durch Zugabe von NaOH als Additiv. Im basischen pH-Bereich fällt das Chrom als Chromhydroxid aus und lässt sich durch Filtration von der organischen Flüssigphase abtrennen. Die Abtrennung ist hierbei hocheffizient, über 99 % des Chroms können entfernt werden, während > 80 % der Organik in der chromfreien Flüssigphase vorliegen (siehe Abb. 2).

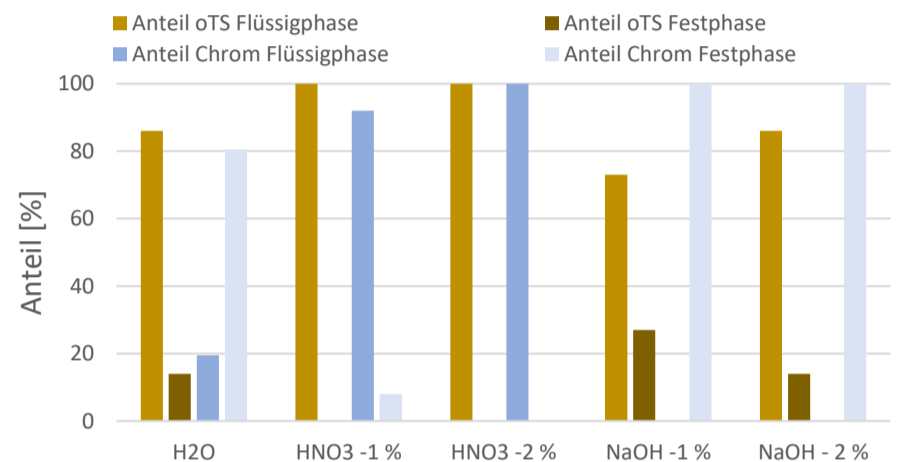


Abbildung 2: Bilanzierung von organischen Anteilen und Chromgehalten nach thermischem Aufschluss (150 °C, 1 h Behandlungsdauer)

Im Anschluss wurden geprüft, welches Biogaspotential die flüssige organische Phase aufweist und ob sich ein ausreichender Abbaugrad im Zuge der anaeroben Vergärung erzielen lässt. Hierzu wurden statische Gärtest mit dem aufgeschlossenen und unbehandelten Material durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das thermochemisch behandelte Leder als Input-Material für eine Biogasproduktion eignet (siehe Abb. 3).

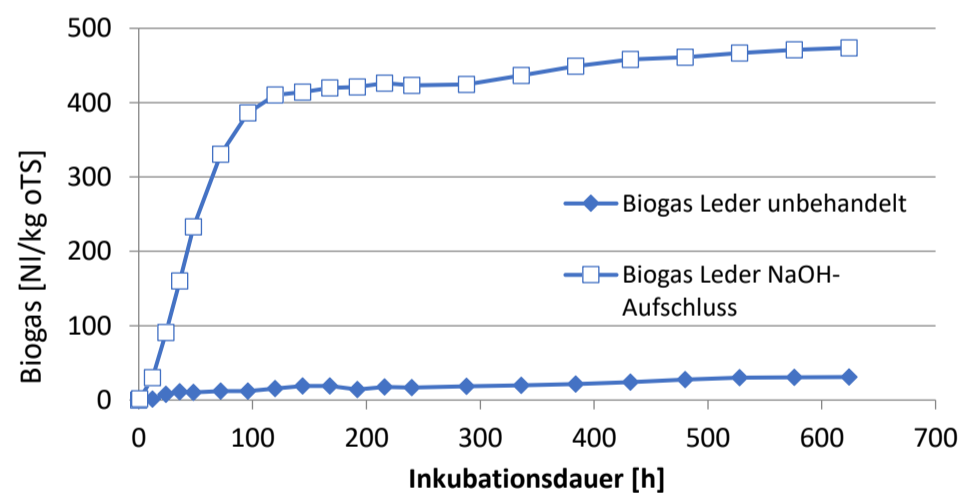


Abbildung 3: Spezifisches Biogaspotential von unbehandeltem und thermochemisch aufgeschlossenem Leder

Hierbei wurde ein spezifisches Biogaspotential von rund 470 NI/kg oTS ermittelt bei einem Methangehalt von knapp 60 %. Hieraus resultiert ein Abbaugrad von rund 70 %, während bei unbehandeltem Leder nur ca. 5 % erreicht werden. Auf der Grundlage der Ergebnisse können aus einer Tonne Lederabfall ca. 100 m³ Methan gewonnen werden. Von der resultierenden thermischen Energie (~ 1000 kWh) würden nur ca. 1/3 für den notwendigen thermischen Aufschluss benötigt.

Ausblick

In den nächsten Schritten wird der Aufschluss von PLA-Gewebe und chromgegerbten Leder in einem thermischen Verfahrensschritt unter praxisnahen Bedingungen anhand von Musterschuhen geprüft. Hieraus würden sich erhebliche verfahrenstechnische und ökonomische Vorteile ergeben. Die Milchsäure kann entweder aus der Aufschlusslösung zurückgewonnen werden, oder, sofern sich dies als nicht wirtschaftlich erweist, zusammen mit dem gelösten Protein aus dem Leder bioenergetisch verwertet werden. Hieraus ergeben sich auch interessante konstruktionstechnische Erwägungen, z.B. das Obermaterial (exklusive Kappen) überwiegend aus einem Leder-/PLA Verbund zu konstruieren und damit einen hohen Recycling- bzw. Verwertungsgrad zu erzielen.

