



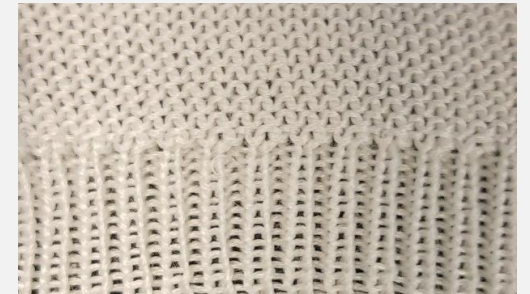
Stefan Dröge

Recycling- und Verwertungskonzepte für Biopolymere und Leder

Workshop 2022

Hintergrund und verfahrenstechnische Herausforderungen

- Grundsätzlich kommen verschiedene biobasierte Polymere als Einsatzmaterialien in Frage
- z.B. – PLA; Derzeit kostengünstigstes und am weitesten verbreitetes Biopolymer (Produktion ca. 0,5 Mio. t/a)
- Fasermaterial kann im Schuh für Gewebe / Innenfutter, Schnürsenkel, Nähte etc. eingesetzt werden
- Problem – geringe Gewichtsanteile, werkstoffliches Recycling kaum wirtschaftlich umsetzbar
- Weitere Problemstellung – Für das Obermaterial wird häufig Leder eingesetzt. Wie kann eine Verwertung von Werkstoff-Kombinationen aus Leder und Biopolymeren aussehen ?
- Lösungsansatz – Thermochemische Behandlung um Leder und Biopolymere in einen Verfahrensschritt zu behandeln



Strickmuster aus PLA-Fasern



Composite Werkstoff aus PLA (Fraunhofer ICT)

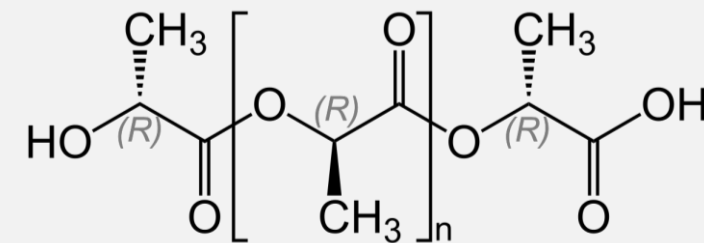
Chemisches Recycling von PLA durch thermochemische Behandlung

Prinzip des chemischen Recyclings – Das Polymer wird durch geeignete chemische / thermochemische Verfahren wieder in seine Monomere zerlegt



Vorteile gegenüber werkstofflichen Recycling

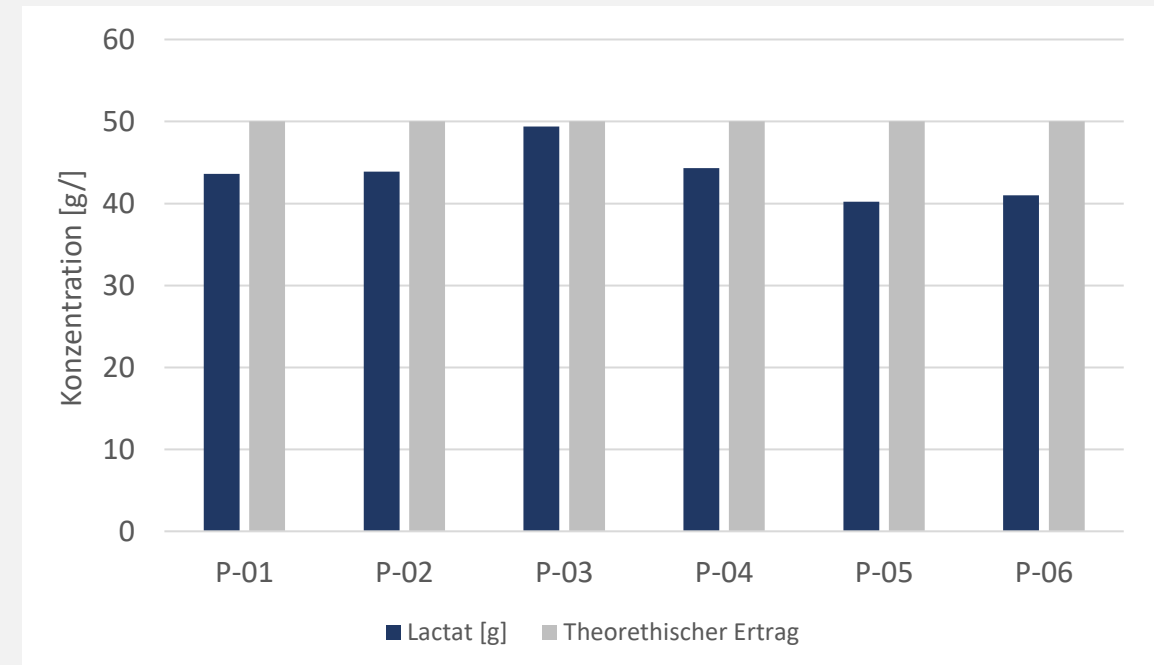
- Eine Rückgewinnung aus Materialverbänden ist grundsätzlich möglich ohne vorherige sortenreine Abtrennung
- Keine Material- bzw. Eigenschaftsverluste



Chemisches Recycling von PLA durch thermochemische Behandlung

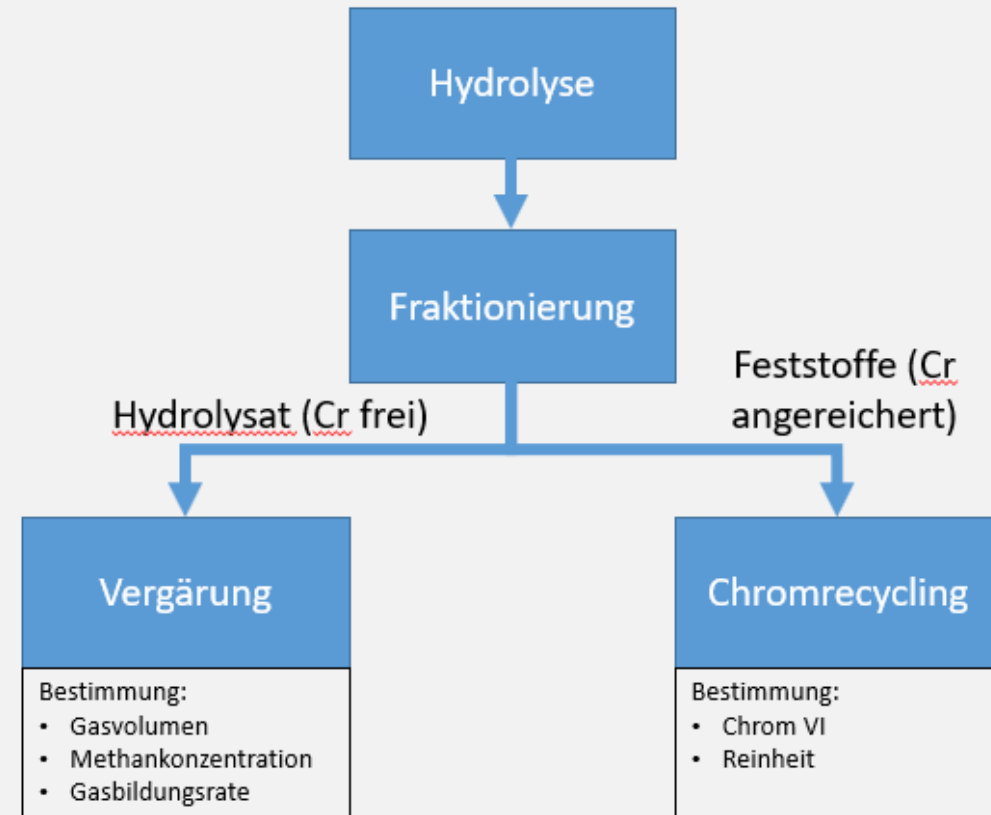
Optimierung der Verfahrensparameter – Temperaturbereich 140- 160 ° C mit HNO₃ (1-3 %), NaOH (1-3 %) und Milchsäure (Autohydrolyse) geeignet

Ansätze	Zeit In min	NaOH	HNO ₃	Milchsäure (90%)
P-01	90	1 %	/	/
P-02	60	3 %	/	/
P-03	90	3 %	/	/
P-04	90	/	1 %	/
P-05	60	/	3 %	/
P-06	90	/	/	6 %



Verwertung von Leder

- Problemstellung > im eigentlichen Sinne nicht recycelbar
- ca. 85 % chromgegerbt (Chrom-III-Sulfat, bei Schuhen ~95 %)
- Chromanteil 1,5 – 4 %
- Ansatz > Verwertung (energetisch) der Organik, Recycling des Chromanteils



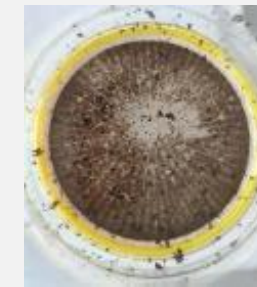
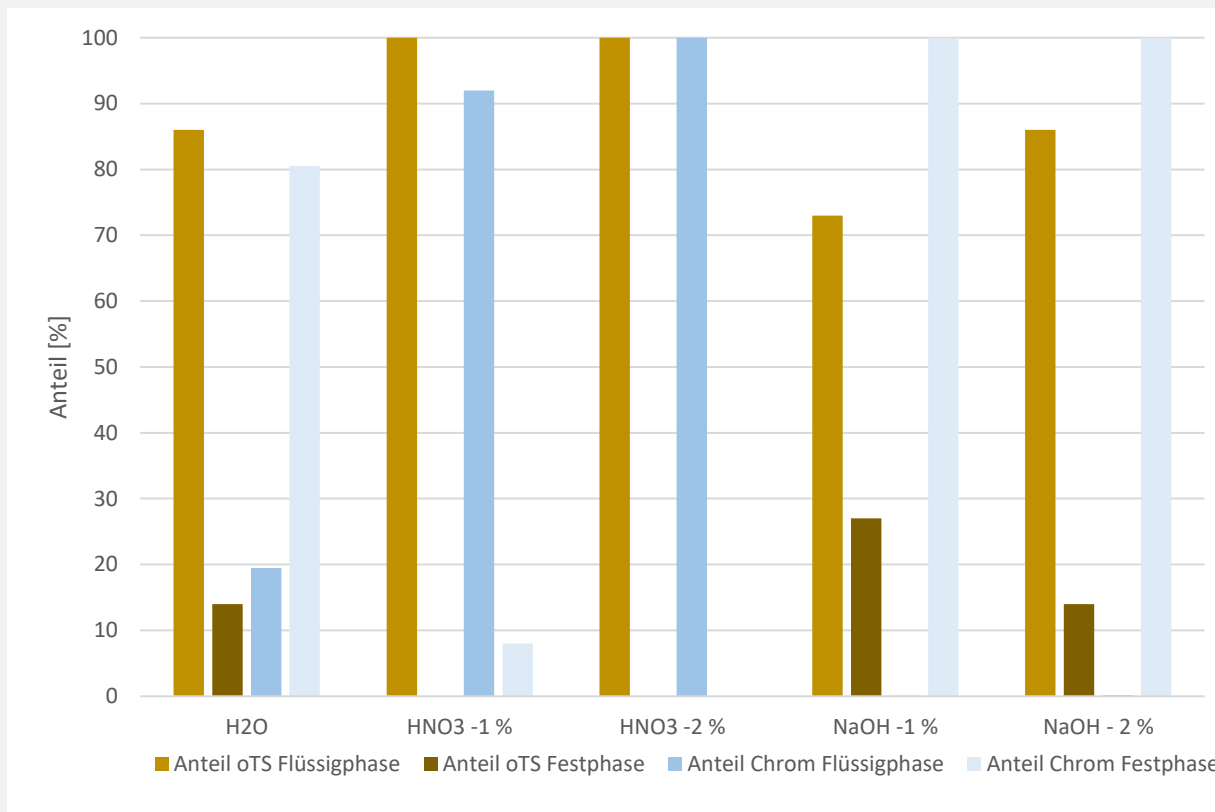
Verwertung von Leder

Parameter	Ergebnis	Einheit
Kjedahl-Stickstoff	14,0 – 14,5	% TS
Proteingehalt	875 – 906	g/kg TS
Rohfett	2,0 – 37	g/kg TS
Chromgehalt	29 - 34	g/kg TS
Chrom-IV	<0,6	mg/kg TS

Verfahrensansatz: Thermochemischer Aufschluss im Temperaturbereich von 130 – 160 °C mit variierenden Additiven (HNO₃, HCl, NaOH)



Verwertung von Leder

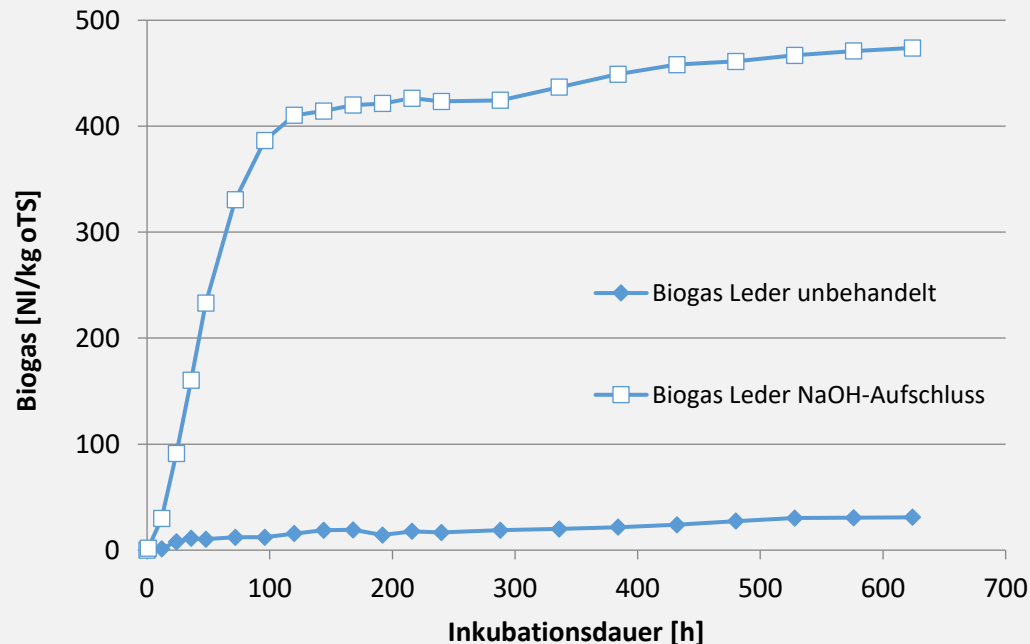


Aufschluss mit HNO₃



Aufschluss mit NaOH

Verwertung von Leder



Untersuchungen zur bioenergetischen Verwertung der organischen Phase aus dem Lederaufschluss:

- Spezifisches Biogaspotential von 450 – 525 Normliter je kg organische Trockensubstanz
- Abbaugrad von > 70 % im Rahmen der anaeroben Vergärung
- Je Tonne Leder (Ausgangsmaterial) können zwischen 90 und 120 m³ Methan gewonnen werden

Kombination aus chemischer Hydrolyse von PLA und Lederaufschluss

- Miniaturschuh mit Lederschaft; Futter, Nähte und Schnursenkel aus PLA; Sohle aus Kautschuk
- Thermische Behandlung des kompletten Schuhs bei 150 °C mit NaOH als Additiv



Kombination aus chemischer Hydrolyse von PLA und Lederaufschluss

- Leder und PLA wird im Rahmen des Aufschlusses nahezu vollständig gelöst
- Chrom aus dem Leder kann durch einfache Filtration abgetrennt werden
- > 99 % des Chroms in der Festphase
- Organischer Anteil des Leder (gelöste Proteine) zu ca. 95 % in der Flüssigphase, Milchsäure aus der PLA-Hydrolyse vollständig in der Flüssigphase



Fazit

- Thermochemische Verfahren zur Behandlung des Obermaterials bieten sich insbesondere bei der Materialkombination Leder / Biopolymere an
- Unter optimierten Bedingungen kann das Verfahren in einen Prozessschritt durchgeführt werden
- Eine aufwendige mechanische Zerlegung und Fraktionierung entfällt
- Die Milchsäure kann durch etablierte Verfahren aus der Aufschlusslösung zurückgewonnen werden
- Alternativ (zu geringe Mengen für eine Rückgewinnung, Aufreinigung) kann die Milchsäure zusammen mit dem hydrolysierten Leder bioenergetisch verwertet werden
- Das Verfahren des Lederaufschlusses kann über den Sicherheitsschuh hinaus auf weitere Lederreste (z.B. Wet-blue Produktionsreste) angewendet werden (Erhöhung der Rohstoffbasis)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Stefan Dröge - Abt. Biotechnologie - stefan.dröge@pfi-biotechnology.de

Dipl.-Ing. - Peter Schultheis - Leitung Abt. Technik - peter.schultheis@pfi-germany.de

Dr. Svenja Dill - Abt. Forschungsanlagen - svenja.dill@pfi-germany.de

Dipl.-Ing. (FH) Christian Schadewell - Abt. Forschungsanlagen - christian.schadewell@pfi-biotechnology.de



EUROPÄISCHER FONDS FÜR
REGIONALE ENTWICKLUNG



Rheinland-Pfalz

MINISTERIUM FÜR
WIRTSCHAFT, VERKEHR,
LANDWIRTSCHAFT
UND WEINBAU