

Sachbericht IV zum Forschungsprojekt

InnoProKMU – Verfahrensentwicklung zum verstärkten Einsatz ressourcenoptimierter und innovativer Werkstoffkombinationen unter Einbeziehung biobasierter Materialien in Entwurf, Produktion und End-of-Life-Nutzung von mehrkomponentigen Gebrauchsgegenständen und Produkten von KMU's am Beispiel von Sicherheitsschuhen

Berichtszeitraum: 01.09.2021 – 31.08.2022
Geschäftszeichen: 0801 8401 / 84003434
Förderinhalt: P1-SZ2-5 F&E: Vorwettbewerbliche Verbundforschung

Berichtverfasser:

Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens - Marie-Curie-Str. 19 - 66953 Pirmasens

Dr. Stefan Dröge; Dipl.-Ing. (FH) Benjamin Pacan; Dipl.-Ing. (FH) Christian Schadewell;
Dipl.-Ing. Peter Schultheis

stefan.droege@pfi-biotechnology.de ; benjamin.pacan@pfi-biotechnology.de;

christian.schadewell@pfi-biotechnology.de; peter.schultheis@pfi-germany.de



Bewilligungsbehörde / Ministerium: Ministerium für Wirtschaft, Verkehr,
Landwirtschaft und Weinbau in
Rheinland-Pfalz

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	3
1.1 Antragsteller	4
1.2 Thema des Vorhabens	4
1.3 Zusammenfassung und Zielsetzung	4
2. Stand der Arbeiten	6
2.1 Arbeitspaket 1 (Methodenentwicklung, Parameterbestimmung und Erstellung Werkstoffkatalog)	6
2.2 Arbeitspaket 2 (Verfahrensentwicklung eines Fraktioniersystems mit Aufbau einer Demonstrationsanlage im Labormaßstab)	6
2.3 Arbeitspaket 3 (Entwicklung deaktivierbarer polymerbasierter Fügesysteme)	12
2.4 Arbeitspaket 4 (Verwertbarkeitsuntersuchung von recycelbaren Schuhwerkstoffen)	14
2.5 Arbeitspaket 5 (Materialprüfung und Anpassung zum Einsatz biobasierter Werkstoffe und Entwicklung biotechnologischer Recyclingverfahren)	19
2.6 Arbeitspaket 6 (Prüfung der Lederfraktion, Verfahrensentwicklung zur Chromextraktion und energetische Nutzung von Restfraktionen)	22
2.7 Arbeitspaket 7 (Betrachtung der Restfraktionen, Schadstoffanalysen, Einsatzprüfung als Sekundärrohstoffe)	25
2.8 Arbeitspaket 8 (Konzeptionelle Bewertung und Auslegung eines Recyclingkonzeptes unter Berücksichtigung technischer und logistischer Aspekte)	25
2.9 Arbeitspaket 9 (Wirtschaftlichkeitsbetrachtung)	32
2.10 Arbeitspaket 10 (Projektmanagement)	32
3. Zusammenfassung und Ausblick	33

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modulares Konzept der Schuh-Demontageanlage	7
Abbildung 2: Induktionseinrichtung mit gekühlter Induktions-Spule und erhitzter Sohle.....	7
Abbildung 3: Elektrische Versorgung und Steuerung im Modulkonzept	8
Abbildung 4: Übergabemodul.....	9
Abbildung 5: Roboter mit Schuh.....	10
Abbildung 6: Sohlen-Trenn-Modul.....	10
Abbildung 7: Getrennte Laufsohle nach induktivem Erhitzen.....	10
Abbildung 8: Induktiv erhitzte und herausgelöste durchtrittsichere Sohle	10
Abbildung 9: Induktionsmodul	10
Abbildung 10: Im Fersenbereich aufgetrennte Laufsohle.....	11
Abbildung 11: Kappen-Ausdrück-Modul.....	11
Abbildung 12: Ausgedrückte Schutzkappe.....	11
Abbildung 13: Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohlen.....	15
Abbildung 14: Miniaturschuh vor und nach thermischem Aufschluss	16
Abbildung 15: Zu Flocken zerkleinerte Schuhe aus Tabelle	17
Abbildung 16: Zerkleinerte Schäfte für die Recyclingversuche bei der Rittec Umwelttechnik GmbH.....	18
Abbildung 17: PLA-Gluten-Granulat und.....	20
Abbildung 18: Resultierende Walzfelle der Versuchsreihen 1-4	21
Abbildung 19: Statischer Gärtest im Technikum des PFI.....	22
Abbildung 20: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben.....	23
Abbildung 21: Absolute Biogas- und Methanerträge von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben (je kg Ausgangsmaterial)	24
Abbildung 22: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen rPLA-Proben mit variierenden Additiven.....	24
Abbildung 23: Blockdiagramm des Recyclingablaufes mit Projektgrenzen.....	27
Abbildung 24: Industrieller Trommelreiniger.....	28

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Dielektrische Erwärmung nach Modifizierung mit Siliciumcarbid (SiC) und/oder Graphit (C).....	12
Tabelle 2: Dielektrische Erwärmung der compoundierten TPU-Mischungen.....	13
Tabelle 3: Zusammensetzung der Schuhe R5, R9, R10, R11, R21, R22 und R23	17
Tabelle 4: Verfahrensparameter und Resultierende der TPU-CB-Compounds	20
Tabelle 5: Verarbeitungsparameter und Resultierende der PLA-Gluten-Compounds	20

1. Allgemeine Angaben

1.1 Antragsteller

Institution:	Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.
Adresse:	Marie-Curie-Str. 19, 66953 Pirmasens
Telefon, Telefax:	06331/2490-0, 06331/2490-62
E-mail, www-Adresse:	info@pfi-germany.de , www.pfi-germany.de

1.2 Thema des Vorhabens

Verfahrensentwicklung zum verstärkten Einsatz ressourcenoptimierter und innovativer Werkstoffkombinationen unter Einbeziehung biobasierter Materialien in Entwurf, Produktion und End-of-Life-Nutzung von mehrkomponentigen Gebrauchsgegenständen und Produkten von KMU's am Beispiel von Sicherheitsschuhen

1.3 Zusammenfassung und Zielsetzung

Gegenstand des geplanten Forschungsprojekts ist es, innovative Verfahren entlang der Wertschöpfungskette zu entwickeln, welche es Firmen künftig ermöglichen sollen, neuartige Werkstoffkombinationen unter Einbeziehung biobasierter Materialien und Berücksichtigung des Recyclinggedankens zur Herstellung von Mehrkomponenten-Produkten einzusetzen. Die hierzu erforderliche vorwettbewerbliche Forschung und Entwicklung wird am Beispiel des äußerst komplexen Produkts „Sicherheitsschuh“ durchgeführt. Vor dem Hintergrund einer stetig steigenden Nachfrage nach ressourcenschonenden Materialien, nachhaltigen Produktionsverfahren und höheren Recyclingquoten über alle Industriezweige hinweg, stehen viele Unternehmen in Rheinland-Pfalz, auch aus der Schuhindustrie, vor wachsenden Herausforderungen. Umweltmanagement und Nachhaltigkeitsaspekte des Produktionsverfahrens und die Auswahl der im Produktionsverfahren einzusetzenden Rohstoffe stehen immer mehr im Fokus der Öffentlichkeit und somit des Endverbrauchers. Gleichzeitig erfordern geplante und auch bereits umgesetzte Gesetzesvorhaben eine zeitnahe und konforme Umsetzung der rechtlichen Rahmenbedingungen durch die Industrie. Diese Umstände eröffnen auch Wettbewerbsvorteile, da sich Unternehmen mit hohen Umweltstandards besser gegenüber dem Endverbraucher, aber auch Lieferanten und Kunden positionieren können. Bei gleichzeitig steigenden Energie- und Rohstoffpreisen eröffnen sich Schuhproduzenten und deren Zulieferern zusätzliche Chancen, dass sich Investitionen in

ressourcenschonende Produktionsverfahren, Bauweisen und Recyclingprozesse vergleichsweise schnell amortisieren.

Schuhe sind Multi-Material-Produkte, die meist aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten bestehen, bei nicht einheitlichen Fertigungsverfahren. Dies trifft insbesondere auf Sicherheitsschuhe zu; insofern lassen sich Lösungen, die für schuhtechnische Aufgabenstellungen im Sicherheitsschuhbereich gefunden werden, auch auf andere Bereiche der Schuhherstellung und darüber hinaus auch auf andere Mehrkomponenten-Produkte übertragen.

Im Rahmen des Projektes wird daher schwerpunktmäßig die Wertschöpfungskette für die Produktion von Sicherheitsschuhen betrachtet. Hierbei soll die gesamte Wertschöpfungskette betrachtet werden, einschließlich eingesetzter Materialien, der Konstruktion sowie der Bereiche Recycling und Entsorgung. Aufgrund der großen Werkstoffvielfalt am Schuh, soll in Kooperation mit regionalen Unternehmen ein Verfahren zur Fraktionierung des Schuhs entwickelt werden, durch welches dieser in einzelne, definierbare Fraktionen zerlegt wird. Diese Entwicklung findet unter gleichzeitiger Betrachtung der Schuhkonstruktion statt, um zu gewährleisten, dass die einzelnen Fraktionen definierten Werkstoffgruppen entsprechen, die anschließend auf verschiedenen Recyclingwegen weiterverwertet werden können. Ziel ist es, einzelne, isolierte Werkstoffgruppen oder unter Umständen ganze Schuhkomponenten (beispielsweise Schutzkappen) wieder für die Produktion von neuen Schuhen als Sekundärrohstoffe einzusetzen, z.B. als Rezyklate, Füllstoffe, etc. Ergänzend dazu erfolgt die Prüfung, inwieweit sich am Markt vorhandene Biopolymerwerkstoffe (PLA, Stärkecompounds, Cellulose-basierte Textilien, PBS etc.) modifiziert innerhalb verschiedener Schuhfraktionen einsetzen lassen, um bislang eingesetzte herkömmliche und biologisch nicht abbaubare Materialien zu substituieren. Ziel ist es, nach der Fraktionierung mindestens eine biobasierte Werkstoffgruppe zu erhalten. Dadurch eröffnen sich neue Verwertungsmöglichkeiten für biotechnologische Verfahren, was eine einheitliche Verwertung unterschiedlicher Schuhbauteile ermöglicht, z.B. können dann Obermaterial, Hinter- bzw. Vorderkappen und Innenfutter in einem einzigen biotechnologischen Verfahren zusammen verwertet werden. Neben einer stofflichen, erfolgt auch eine Prüfung für eine energetische Nutzung der biobasierten Werkstoffe, indem das spezifische Biogaspotential an den im PFI vorhandenen Prüfmaschinen getestet wird.

2. Stand der Arbeiten

2.1 **Arbeitspaket 1** (Methodenentwicklung, Parameterbestimmung und Erstellung Werkstoffkatalog)

Zeitplan	Monate 1 bis 6 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	--

Task 1.1 und Task 1.2 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht I). Die Parameter und der Werkstoffkatalog werden im weiteren Projektverlauf stetig aktualisiert, neue Entwicklungen und Erkenntnisse aus der Projektarbeit fließen in den Katalog mit ein. Am Projektende wird eine überarbeitete, finale Version des Kataloges ausgegeben.

2.2 **Arbeitspaket 2** (Verfahrensentwicklung eines Fraktioniersystems mit Aufbau einer Demonstrationsanlage im Labormaßstab)

Zeitplan	Monate 1 bis 20 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	---

Task 2.1: Verfahrensentwicklung eines Fraktioniersystems zur Zerlegung von Sicherheitsschuhen in recycelbare Werkstoffgruppen (M1-M6)

Der Task 2.1 ist abgeschlossen (siehe Sachbericht I). Die aktuellen Erkenntnisse zu den Verwertungsverfahren fließen in das Gesamtverfahren sowie in die Anforderungsliste mit ein und werden regelmäßig aktualisiert.

Task 2.2: Planung, Konstruktion und Aufbau einer Demonstrationsanlage (M4-M14)

Die Methode des Schwächens von Fügeverbindungen am zu recycelnden Schuh wurde im Projekt anhand unterschiedlicher Ansätze untersucht. Eine sichere, zuverlässige Schwächung konnte nur an der Sohle bei Schuhen mit metallischen durchtrittssicheren Einlagen über induktive Erwärmung erzielt werden. Sicherheitskappen können zuverlässig von dem Schuh separiert werden. Mit der Methode des Schwächens von Fügeverbindungen soll sich in einem weiteren Projekt gezielt und mit spezialisierten Projektpartnern befassen werden.

Eine Lösung des Problems stellt daher das Auftrennen des Schuhs in wenige, identifizierbare, weitgehend sortenreine Einheiten und eine Restfraktion dar (Laufsohle aus identifizierbarem Kunststoff, Metallkomponenten wie Schutzkappen und den Schaft) wobei die nicht eindeutig spezifizier- und separierbare Restfraktion einem geometrie- und weitgehend

materialtolerantem Standardprozess zugeführt wird (Shreddern und Trennen; chemisch, physikalisch oder biologisch zu Rohstoff rückwandeln).

Die Demonstrationsanlage wurde weiterentwickelt und besteht nun aus einer Vielzahl an Bearbeitungs- und Handhabungsmodulen.

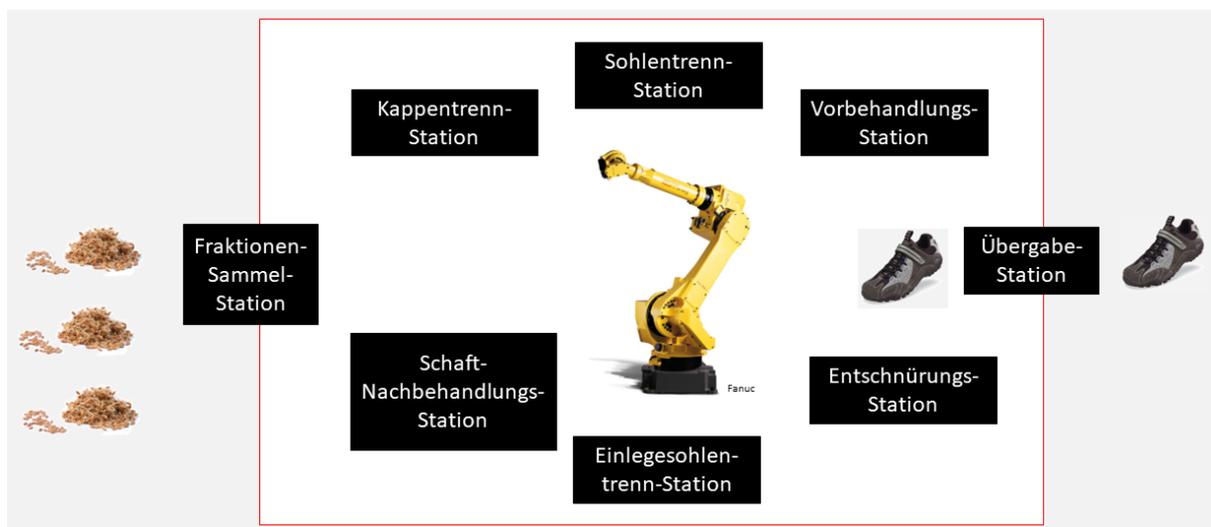


Abbildung 1: Modulares Konzept der Schuh-Demontageanlage

Von den geplanten Modulen (Abbildung 1) wurden die vorgesehenen Einheiten zum Bearbeiten der Schuhschäfte zugunsten weiterer Module zum sicheren Trennen der Sohlen, Kappen und Einlegesohlen vom Schuh zurückgestellt, da sich das Gesamtkonzept des Projektes hinsichtlich Schaftbearbeitung in Richtung material- und geometrietoleranter chemisch- physikalischer Aufspaltung des Schaftverbundes in Rohstoffe entwickelt hat.



Abbildung 2: Induktionseinrichtung mit gekühlter Induktions-Spule und erhitzter Sohle

Es wurde eine induktive Erhitzungsstation (Abbildung 2) integriert, mit der metallische, durchtrittsichere Einlegesohlen durch die Laufsohle hindurch berührungslos aufgeheizt werden können und hierdurch eine irreversible Schwächung der Laufsohlenhaftung am Schuh erreicht wird.

Die Steuerung wurde ebenfalls um die entsprechenden elektrischen Hardware- und Softwaremodule erweitert, damit alle Bearbeitungsmodule bedient und gesteuert werden können.

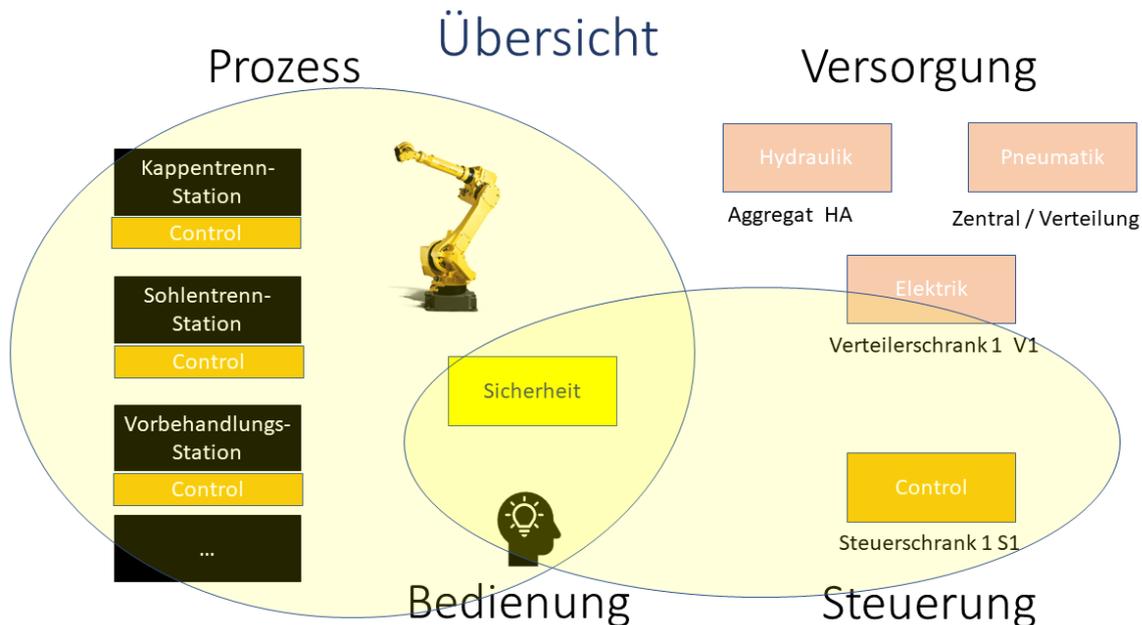


Abbildung 3: Elektrische Versorgung und Steuerung im Modulkonzept

Die wesentlichen Funktionen der elektrischen Steuerung sind in einem Verteilerschrank zur elektrischen Energieversorgung und mehreren Steuerschränken umgesetzt (Abbildung 3). Den jeweiligen Bearbeitungsmodulen sind jeweils eigenständige Steuermodule in der Software und weitgehend auch in der Hardware zugeordnet.

Als Antriebe der Demontagestationen sind elektrische Motoren, pneumatische und hydraulische Linear- und Drehzylinder eingesetzt. Die Hydraulik wird mit ca. 70 bar betrieben, bei einer hydraulischen Leistung von ca. 2 kW.

Ein Industrie-Roboter übernimmt die zentrale Verteilungsaufgabe und auch Trennfunktionen. Die Demonstrationsanlage besteht aus einem Bereich mit Bedienereingriff und einem davon sicher getrennten Bereich der Bearbeitung mit dem Roboter und den Modulen. Die Schnittstelle für zu trennende Schuhe bildet eine Übergabestation bzw. Schleuse.



Abbildung 4: Übergabemodul

Das Steuerungskonzept basiert auf einem PC-System. Gegenüber der ursprünglichen Planung, die Hardwareanbindung über eine kleine SPS zu realisieren, die mit dem Steuer-PC kommuniziert musste das Konzept teilweise auf PC-Einsteckkarten geändert werden, da die entsprechenden Module nicht verfügbar waren (Corona, globale Lieferkrise).

Die Software zum Steuern der Referenzanlage wurde komplett selbst erstellt und bildet die Bearbeitungsfunktionen in entsprechende Softwaremodule mit den zugehörigen Bediener-schnittstellen und Anzeigen ab.

Task 2.3: Inbetriebnahme einer Demonstrationsanlage zur Fraktionierung von Sicherheits-schuhen (M12-M20)

Die Demonstrationsanlage wurde in Betrieb genommen und an dutzenden Schuhen und Komponenten erprobt, angepasst und erweitert. Wie zu Task 2.2 schon erläutert, wurde die Anlage um Module erweitert. Inbetriebnahme und Erweiterungen bzw. Anpassungen erfolgten in iterativen Durchläufen.

Auch konzeptuelle Anpassungen waren nötig, da für die vorgesehene Schwächung von Fügeverbindungen an Schuhen die Entwicklung nicht wie geplant verlief. Weder Kälte, noch Hitze, noch Mikrowellen konnten, auch bei unterschiedlichen Vorbehandlungen, eine signifikante, zuverlässige Schwächung der Fügeverbindungen erzielen. Dementsprechend wurden die Trennvorgänge auf stärkere mechanische Einwirkungen, bei höheren Kräften und Drehmomenten umgestellt und abgeändert.



Abbildung 5: Roboter mit Schuh

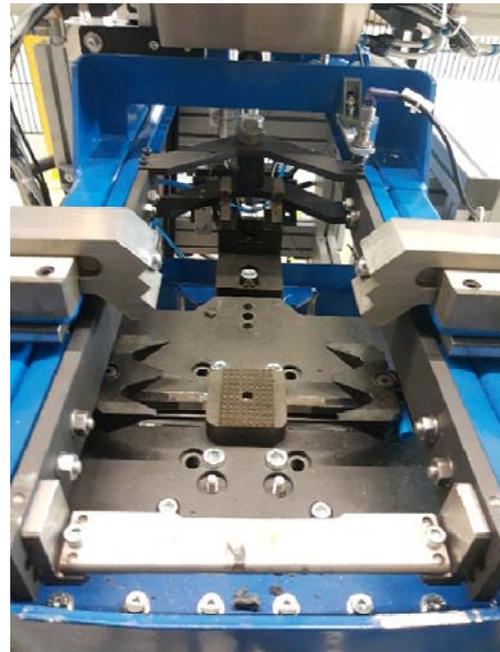


Abbildung 6: Sohlen-Trenn-Modul



Abbildung 8: Induktiv erhitze und herausgelöste durchtrittsichere Sohle



Abbildung 7: Getrennte Laufsohle nach induktivem Erhitzen



Abbildung 9: Induktionsmodul



Abbildung 10: Im Fersenbereich aufgetrennte Laufsohle



Abbildung 11: Kappen-Ausdrück-Modul



Abbildung 12: Ausgedrückte Schutzkappe

Meilenstein 4 wurde erreicht. Die Auftrennung in sortenreine Materialien ist an aktuellen Schuhen und mit den bisherigen Methoden noch nicht umsetzbar. Hierzu wird neben recyclinggerecht konstruierten Schuhen vor allem ein funktionsfähiges Debonding on Demand benötigt. Nach aktuellem Stand der Technik werden jedoch physikalische-chemische (Hydrolyse, Pyrolyse, etc) Verfahren zur Rückgewinnung von Grundstoffen (Monomer, Kohlenwasserstoffe) als geeignet bewertet. Die hierfür geltenden Anforderungen, metallischen Komponenten zu entfernen und eine Zerlegung in grobe Baugruppen, sind mit der entwickelten Fraktionieranlage erfüllbar.

2.3 Arbeitspaket 3 (Entwicklung deaktivierbarer polymerbasierter Füge-systeme)

Zeitplan	Monate 1 bis 24 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	---

Im Verlauf von AP3 wurden fortwährend neue Erkenntnisse gesammelt die Iterationsschleifen zur Folge hatten. Die beschriebenen Versuchsreihen (VR) fassen diese Arbeiten und deren Resultate thematisch innerhalb der entsprechenden Tasks zusammen und bauen somit nicht immer chronologisch aufeinander auf.

Task 3.1: Voruntersuchungen von Materialien (M1-M10)

Die Arbeiten des Task 3.1 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht II).

Task 3.2: Materialmodifizierung zur mikrowelleninduzierten Lösung (M6-M19)

In Sachbericht III (SBIII) wurde in AP 3 Task 3.3 festgestellt, dass weitere Iterationsschritte bei der Entwicklung eines deaktivierbaren Füge-systems notwendig sind. Die Untersuchungen zeigten, dass die bis dato durchgeführten Modifikationen und deren Optimierung nur bei direkter Mikrowellenbestrahlung zur einer Zersetzung des Referenzklebstoffs führen. Bei Anwendung in Schuhen reicht die Strahlungseinkopplung u. a. aufgrund des zu geringen Volumens der Manipulationsschicht jedoch nicht aus. Mit dem Ziel die dielektrische Erwärmbarkeit weiter zu steigern, wurden im Rahmen von VR 1 weitere Rezepturen unter der Verwendung von Siliciumcarbids (SiC) und Graphit (C) nach der Methode des Masterbatches (vgl. SBII) hergestellt und untersucht. Die Versuche erfolgten an ausgerakelten Folienproben die mit Mikrowellen bei 200 W bzw. 400 W Leistung bestrahlt wurden. Wie in Tabelle 1 aufgeführt, erreichten alle Proben innerhalb weniger als 10 Sekunden den Darstellungsbereich der IR-Termometers von 350 °C.

Tabelle 1: Dielektrische Erwärmung nach Modifizierung mit Siliciumcarbid (SiC) und/oder Graphit (C)

Basisformulierung	Zusätze	200 W		400 W	
		Zeit in s	Temperatur in °C	Zeit in s	Temperatur in °C
Masterbatch	4 % SiC	< 5	> 350	< 5	> 350
	4 % C	< 10	> 350	< 2	> 350
	4 % SiC	< 4	> 350	< 4	> 350
	4 % C	< 4	> 350	< 4	> 350

Ergänzend wurden Überlegungen angestellt, die Schichtdicke der Manipulationsschicht zu verstärken um die Eikopplungswahrscheinlichkeit der Mikrowellenstrahlung zu erhöhen.

Ein Ansatz war, den metallischen Durchtrittsschutz, der häufig in der Sicherheitstklasse 3 genutzt wird, als Trägermaterial zu nutzen. Dies hätte zudem den Vorteil, dass die Schicht bereits im Vorfeld auf den Durchtrittsschutz aufgebracht werden kann und während der Schuhproduktion keine Mehrarbeit erfordern würde.

Um die prinzipielle Wirkungsweise zu testen wurden ca. 1,5 cm x 3 cm große Stahlblechstücke versuchswise mit den vorhergenannten Rezepturen behandelt. Die gewählten Applikationsmethoden Aufpinseln, Aufbügeln und Einbetten zeigten jedoch alle Probleme in der Handhabung. Während auch bei mehrmaligem Aufpinseln keine ausreichende Schichtdicke erreicht werden konnte, trat beim Aufbügeln der ausgerakelten Folien bei zu hoher Anzahl Haftungsprobleme auf. Die Einbettung der Metallplättchen in die Klebstoffrezepturen führte aufgrund des Materialschwundes durch die Lösemittelabdampfung zu Fehlstellen. Zudem konnte bei keiner der Methoden die gewünschte Erwärmung des Gesamtsystems beobachtet werden.

Tabelle 2: Dielektrische Erwärmung der compoundierten TPU-Mischungen

Polymerbasis	Zusätze	90 s, 200 W	90 s, 400 W
		Temperatur in °C	Temperatur in °C
Elastollan 1190A	10 % CB	24	-
	20 % CB	33	-
	30 % CB	101	152
	20 % CB, 10 % C, 5 % SiC	60	124
	30 % CB, 4 % SiC	46	-

Nachdem sich im Rahmen von AP2 die induktive Erwärmung der Stahleinlage als ein geeigneter Lösungsweg herausstellte, wurde für metallfreie Schuhe ein nichtadhäsiver Ansatz als Alternative zum lösemittelbasierten Klebstoffsystem überlegt. Um die den Wärmeabfluss im Schuhsystem zu kompensieren, kann ein artgleicher bzw. -verwandter Einsatz in den oberen Sohlenbereich eingebracht werden. Dieser wird analog der bisherigen Rezepturen zu einer verbesserten dielektrischen Erwärmung optimiert, verfügt jedoch über eine thermoplastische Materialbasis und kann entsprechend kunststofftechnisch geformt werden. Nachdem die Anpassung der ausgewählten Materialbasen mit dem Doppelschneckenextruder erfolgte, wird die entsprechende Verfahrenstechnik in AP5 weiter erläutert.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorherigen Versuche, wurde der Carbon Black-Gehalt (CB) der Masterbatchrezeptur als Maximalwert auf eine lösungsmittelfreie Matrix umgerechnet, in verschiedenen Konzentrationen und teils unter Zugabe von SiC bzw C in das thermoplastische Urethan Elastollan 1190A eincompoundiert. Die Compounds wurden als ca. 2 cm lange Strangstücke bzw. Granulate bei 200 W bzw. 400 W Leistung 90 s lang im Mikrowellengerät erwärmt. Nachdem im ersten Schritt nur die Rezeptur mit 30 % CB über 100 °C erreichte, wurde eine weitere Iteration mit 20 % CB, 10 % C und 5 % SiC hergestellt und untersucht. Auch in diesem Fall konnte keine bedeutende Steigerung der Erwärmbarkeit erreicht werden.

Nachdem alle untersuchten Ansätze nicht erfolgreich in einem Schuh angewendet werden konnten, werden die Arbeiten in AP3 im März 2022 eingestellt. Meilenstein 5 ist entsprechend nur in Teilene erfüllt. An Probekörpern kann die Deaktivierung einer Klebeverbindung reproduzierbar durchgeführt werden, jedoch konnte der Ansatz nicht auf gesamte Schuhe übertragen werden.

Um die Thematik Debonding on Demand im Schuhbereich mit anderen Forschungsansätzen weiter zu verfolgen, wurde das Gespräch mit dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in Bremen gesucht. Diese verfügen über tiefgehendes Know-How im Bereich der Füge- und Klebtechnik und der chemischen Modifizierung von Klebstoffsystemen. Die Problematik soll zukünftig im Rahmen eines separaten Forschungsprojektes der Institute PFI und IFAM weiter untersucht werden.

Task 3.3: Material- und Eigenschaftsprüfung der modifizierten Materialien (M16-M24)

Nachdem die zuletzt getätigten Modifizierungen keine signifikante Besserung der dielektrischen Eigenschaften bewirkten, wurden keine neuen Applikationsversuche und entsprechend keine weiteren Material- und Eigenschaftsprüfungen durchgeführt.

2.4 Arbeitspaket 4 (Verwertbarkeitsuntersuchung von recycelbaren Schuhwerkstoffen)

Zeitplan	Monate 4 bis 22 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	---

Task 4.1: Untersuchung der Werkstoffklassen Metall, Polymere, Textilien sowie einzelner Bauteile (M4 – M12)

Die Arbeiten des Task 4.1 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht 2).

Task 4.2: Untersuchung biobasierter und organischer Werkstoffe (M9 – M16)Aufschluss von PLA-Leder Materialverbänden

Im bisherigen Projektverlauf konnten die verfahrenstechnischen Grundlagen für den Aufschluss von PLA mit verschiedenen Additiven gelegt werden. Neben Aufschlüssen unter sauren Bedingungen mit HNO_3 und Milchsäure als Katalysator, konnte auch eine effektive Hydrolyse des PLAs mit NaOH demonstriert werden. Im Hinblick auf Materialverbände aus PLA und Leder ist dies maßgeblich, da eine effektive Chromextraktion aus Leder nur unter basischen Bedingungen möglich ist (siehe Sachbericht III; Kap. 2.6).

Zur Testung eines kombinierten PLA-Leder-Aufschlusses wurde ein am PFI konstruierter Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohle eingesetzt (siehe Abbildung 13).

Das Gesamtgewicht eines Schuh belief sich auf 75 g, davon entfielen ca. 9 g auf PLA-basierte Komponenten, ca. 42 g auf die Sohle und 22 g auf den Lederanteil (ca. 2 g sonstige Komponenten, Kleber, Farbstoffe, Metallösen etc.).



Abbildung 13: Miniaturschuh mit Lederschaft, Futter, Nähten und Schnürsenkeln aus PLA sowie Kautschuksohlen

Der Aufschluss des Miniaturschuhs erfolgte in einen 1L Berghof Druckreaktor mit 400 ml einer 4-%igen NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 150 °C und einer Behandlungsdauer von 1 h. Nach Abschluss der Behandlung hatten sich der Leder- sowie der PLA-Anteil vollständig gelöst und lagen in einen dunkelgefärbten Hydrolysat vor. Die Kautschuksohle lag nach der Behandlung, abgesehen von einer leichten Verfärbung, in unveränderter Form vor (siehe Abbildung 14).

Als weitere sichtbare Feststoffe lagen die Metallösen sowie Klebstoffreste vor. Das Hydrolysat wurde im Anschluss filtriert und die resultierenden Fraktionen Permeat (Durchfluss) und Retentat (Filterkuchen) chemisch analysiert.

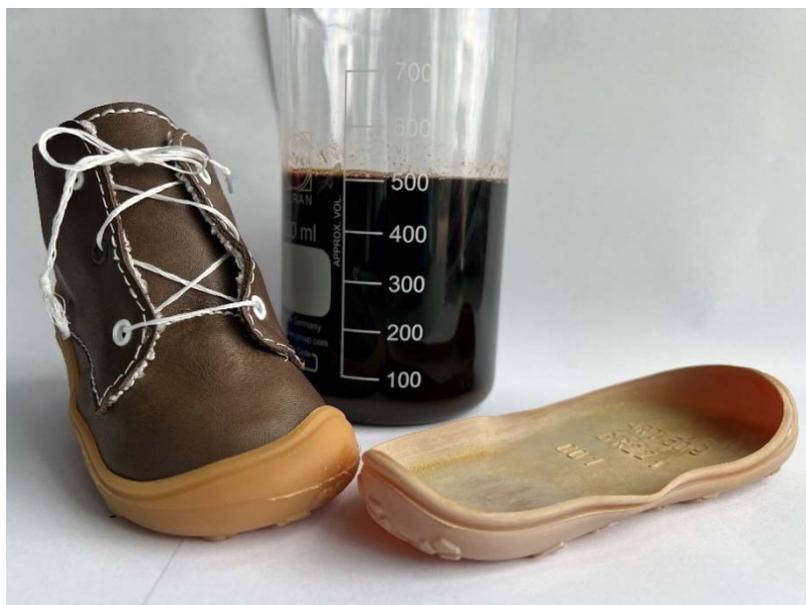


Abbildung 14: Miniaturschuh vor und nach thermischem Aufschluss

Im Retentat wurden 450 mg (absolut) Chrom nachgewiesen, während die Chromkonzentration im Permeat lediglich bei 7 mg/l lag (entspricht 3,5 mg absolut). Somit konnte eine effektive Chromextraktion ($> 99\%$ des Chromanteils im Retentat) demonstriert werden. Weiterhin wurde im Permeat eine Milchsäurekonzentration von 20,8 g/l ermittelt, dies entspricht ca. 8,3 g PLA. Somit wurde die im Schuh eingesetzte PLA Menge nahezu vollständig in freie Milchsäure überführt. Das Permeat wird in weiteren Untersuchungen des AP6 (AP 6.2) hinsichtlich des bioenergetischen Potentials untersucht.

Die Untersuchungen zur Behandlung und Verwertung biobasierter und organischer Fraktionen im Sicherheitsschuh, einschließlich einer Verfahrensentwicklung zum kombinierten Aufschluss von PLA und Leder, konnten somit erfolgreich abgeschlossen werden.

Recycling durch Verflüssigung von organischen Werkstoffen

Nach der institutsinternen Sammlung, händischen Zerlegung und Charakterisierung von getragenen Sicherheitsschuhen, wurden 7 verschiedene Exemplare mit einer Schneidmühle zu feinen Flocken zerkleinert (s. Abbildung 15). Hieraus ergaben sich ca. 5,15 kg Leder-Kunststoff-Mischung mit der Zusammensetzung aus Tabelle 3 sowie 876 g im Vorfeld herausgetrennte Metalle. Der metallfreie Anteil wurde der Firma Carbolig GmbH zur Durchführung von Versuchen zugeschickt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Schuhe R5, R9, R10, R11, R21, R22 und R23

	Anteil in %		Masse in g
Metalle	14,5		876
Polyester	14,3		865
PU + TPU	47,1		2841
Leder	14,5		875
NR	0,3		21
PVC	0,2		14
Olefine, EVA + Mischungen	1,7		107
Andere Polymere	9,6	4,0	239
Andere Polymere mit PTFE-Anteil		1,5	91
Andere Organik		1,3	76
Undefinierbarer Rest		0,5	32
Summe	100		6037

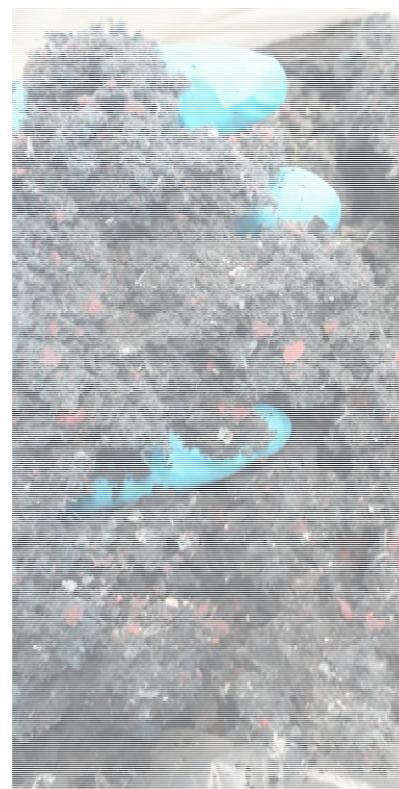


Abbildung 15: Zu Flocken zerkleinerte Schuhe aus Tabelle

Bislang wurde nur mündlich übermittelt, dass in einer ersten Laborcharakterisierung die grundsätzliche Prozessfähigkeit des gesendeten Materials festgestellt werden konnte. Eine detaillierte Besprechung der Ergebnisse ist für Mitte September anberaumt.

Depolymerisation der Polyethylenterephthalat (PET)-Fraktion in Schäften

Eine weitere Untersuchung wird in Zusammenarbeit mit der Firma Rittec Umwelttechnik GmbH durchgeführt.

Rittec hat mit dem revolPET-Verfahren eine kontinuierliche alkalische PET-Hydrolyse entwickelt, die mittels Monoethylenglykol (MEG), Natriumhydroxid (NaOH) und Schwefelsäure (H_2SO_4) die Synthesebestandteile von PET (Terephthalsäure (TPA) und MEG) mit einer Ausbeute bis 97 % rückgewinnen lässt. Der Prozess läuft bei maximal 160 °C und 1 bar Druck innerhalb von weniger als 2 Minuten ab. Das PET kann hierbei auch im Beisein anderer Polymere recycelt werden. Lediglich Metalle und anorganischen Bestandteile können mechanisch prozessstörend wirken. Zudem besteht die Gefahr, dass bestimmte im Ausgangsmaterial vorhandene Polyurethanbestandteile (PUR) giftige Zersetzungsprodukte bilden.



Abbildung 16: Zerkleinerte Schäfte für die Recyclingversuche bei der Rittec Umwelttechnik GmbH

Um die Recyclingfähigkeit der in Schäften verarbeiteten PET-basierten Textilien zu untersuchen, wurden Rittec zwei neuwertige und zwei getragene Schäfte, mit PET-Anteilen zwischen 20 % und 49 %, zerkleinert zur Verfügung gestellt (s. Abbildung 16). Aufgrund der Metall- und PUR-Problematik wurden Ösen, Sicherheitskappen und Sohlenanteile im Vorfeld entfernt. In den Schäften verarbeitete PUR-Schaumstoffe wurden soweit möglich ebenfalls entfernt, die Polymerbasis (Polyester- oder Polyetherurethan) festgestellt und separat dem jeweiligen Schaft beigelegt.

Die Ergebnisse der Untersuchung stehen bislang noch aus.

Task 4.3: Einsatzprüfung als Rezyklate / Füllstoffe (M16 – M22)

Bei den Depolymerisations- und Verölungs- bzw. Pyrolyseversuche bei Rittec und Carbolig, werden die Produkte keine Polymere mehr enthalten und sind entsprechend nicht im Sinn eines Kunststoffzyklats wieder einsetzbar. Seiten des PFI sind entsprechend keine eigenen Versuche geplant.

Die bei der Hydrolyse von PET erzeugten Chemikalien MEG und TPA werden bereits im revolPET-Prozess von anderen polymeren Bestandteilen und Störstoffen abgetrennt. Beide Produkte können nachfolgend wieder zur Polymerisation von neuen PET verwendet werden. Dieses liegt wieder in der Qualität von Neuware vor und ist entsprechend ohne Einschränkungen einsetzbar.

Das im Verölungsprozess gewonnene Pyrolyseöl kann grundsätzlich zu einem Naphtha-Ersatz aufbereitet werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass Qualität und Ausbeute des Pyrolyseöls signifikant von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Eignung des gewählten Prozesses abhängig sind. Eine Zerlegung der Schuhe in je eine PUR-dominierte, gemischte Restpolymer- und Lederfraktion ist somit auch im chemischen Recycling naheliegend, um optimal angepasste Prozesse nutzen zu können.

Das Endprodukt wird in der Chemieindustrie gemeinsam mit petrobasiertem Naphtha verwendet und bspw. im Steamcracker zu Chemikalien für u. a. die Polymersynthese aufgespalten. Die Kreislaufführung von verölten Mischkunststoffen wie Schuhen ist somit allein im Schuhbereich nicht möglich und auch nicht ausschließlich auf die Kunststoffherstellung zu

beziehen. Durch die Nutzung von geeigneten Pyrolyseölen kann jedoch in der Gesamtbilanz die Verwendung von Erdöl in chemischen Anwendungen reduziert werden.

2.5 **Arbeitspaket 5** (Materialprüfung und Anpassung zum Einsatz biobasierter Werkstoffe und Entwicklung biotechnologischer Recyclingverfahren)

Zeitplan

Monate 3 bis 26 nach Beginn des Forschungsvorhabens

Die Compoundieranlage steht erst seit Juli 2021 vollständig betriebsbereit zur Verfügung. Alle vom Extruder abhängigen Arbeiten der Tasks 5.2 und 5.3 konnten somit erst mit ca. 17-monatiger Verspätung beginnen.

Task 5.1: Auswahl und Bewertung biobasierter Werkstoffe (M3-M6)

Die Arbeiten des Task 5.1 sind abgeschlossen (siehe Sachbericht 2).

Task 5.2: Materialprüfung und Anpassung zum Einsatz biobasierter Werkstoffe (M4-M19)

Die Compoundieranlage wurde im Rahmen des Projektes nicht nur zur Aufbereitung von biobasierten Kunststoffmischungen genutzt. Wie bereits in AP2 erwähnt, wurde mit der Compoundierung eine alternative Herstellungsrouten für die Einsatzstoffe zur Schwächung der Sohlen-Schaft-Verbindung gewählt.

Angelehnt an den vorhergehenden Versuchen mit Lösemittelbasis wurden Compounds aus thermoplastischem Urethan (Elastollan 1190A, BASF), Carbon Black (CB; Carbon Black, acetylene, 99,9+ %, Alfa Aeser) und/oder Graphit (C, Graphite Powder, synthetic, APS 7-11 micron, 99 %, Alfa Aeser) sowie Siliciumcarbid (SiC, Corundum 0,037 mm, VWR Chemicals) hergestellt. Die Gesamtkonzentration der Zusatzstoffe variierte dabei zwischen 10 % und 35 %. Für die Herstellung der Versuchsmengen wurde der in Tabelle 1 aufgeführte Prozess aufgestellt. Die Rezepturen bis 30 % Zusatzstoffgehalt wurden in einem Schritt, durch Zugabe der Gesamtmenge durch das Seitendosierwerk, hergestellt. Rezeptur 4 wurde auf Basis der Formulierung mit 20 % CB aufbereitet, der in einem zweiten Schritt eine Vormischung aus C und SiC (2:1) seitlich zudosiert wurde.

Tabelle 4: Verfahrensparameter und Resultierende der TPU-CB-Compounds

Nr	Dosierung Haupt: \dot{m} in kg/h Seite: \dot{V} in %	Drehzahl (Haupt/Seite) n in rpm	Dreh- moment M_D in %	Massedruck P_m in Okay	Massetemperatur ϑ_m in °C
Zylindertemperaturen ϑ_c : 195/185/185/185/195/195/190/190/195/195/200					
1	H: Elastollan, 1,44 S: CB, 10 %	70 40	36-45	13-17	189
2	H: Elastollan, 1,28 S: CB, 20 %	70 40	41-53	18-25	189
3	H: Elastollan, 1,25 S: CB, 30 %	75 45	46-55	31-47	189
Zylindertemperaturen ϑ_c : 200/185/185/195/195/205/200/210/200/210/215					
4	H: Nr. 2, 128 S: C:SiC, 2:1, 20%	75 40	42-49	33-42	193

Im Bereich der biobasierten Rezepturen wurden erste Arbeiten im Bereich der Polylactid (PLA)-Gluten-Compounds unternommen. Basierend auf den Arbeiten des KUZ¹ und Mohamed et al.² erfolgten erste Verarbeitungsversuche mit den in Tabelle 5 gelisteten Parametern. Die Einzelmaterialien wurden hierzu im Vorfeld im Verhältnis 80:20 im Dry-Blend gemischt.

Tabelle 5: Verarbeitungsparameter und Resultierende der PLA-Gluten-Compounds

Dosierung Haupt: \dot{m} in kg/h	Drehzahl n in rpm	Drehmoment M_D in %	Massedruck P_m in bar	Massetemperatur ϑ_m in °C
Zylindertemperaturen ϑ_c : 200/200/200/205/205/205/205/205/210/210/200				
4,8	85	35-50	27	199

Nach den ersten Versuchen wurde deutlich, dass die Zugabe als Dry-Blend bei den gewählten Temperaturen nicht geeignet ist. Wie in Abbildung 17 gezeigt konnte das Gluten aufgrund der einsetzenden Maillardreaktion nicht ausreichend dispergiert werden. Bei weiteren Ansätzen wird somit zum einen eine niedrige Verarbeitungsreaktur angestrebt, zum anderen das



Abbildung 17: PLA-Gluten-Granulat und

¹ <https://www.kuz-leipzig.de/industriennahe-forschung/spritzgiessen/gluplast-glutenhaltige-polylactidblends/>

² Mohamed et al - 2005 - Thermal Characteristics of Polylactic Acid/Wheat Gluten Blends (<https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2006.00073.x>)

Gluten über das Seitendosierwerk zugegeben. Zudem werden verschiedene biobasierte Plastifizierungsmittel auf ihre Eignung und die bereits in SB3 erwähnte Cordenka-Faser auf ihren Einfluss geprüft.

In ersten Vorversuchen auf einem Laborkneteter konnte auch bei niedrigeren Temperaturen um 140 °C Gluten in plastifiziertes PLA eingearbeitet werden. Unter Zuhilfenahme von epoxidiertem Naturkautschuk ließ sich zudem eine verbesserte Glutenverteilung erreichen (s. V3, Abbildung 18). Im Rahmen der Knetversuche konnte auch gezeigt werden, dass sich Cordenka-Fasern problemlos einmischen lassen (V4).



Abbildung 18: Resultierende Walzfelle der Versuchsreihen 1-4
PLA-Gluten-Verhältnissen 4:1 (V1, V3-4) und 4:2 (V2)

Task 5.3: Recyclingverfahren für biobasierte Werkstoffe (M11-M26)

Die bislang produzierten Granulate entsprechen Zwischenergebnissen der Materialmodifikation. Eine Überprüfung der Wiedereinschmelzbarkeit und der darauf resultierenden Materialänderungen ist entsprechend noch nicht erfolgt.

Basierend auf den Erkenntnissen aus den AP 4, 6 und 8 muss darauf hingewiesen werden, dass der Einsatz eines mechanische Recyclingverfahrens, wie das Wiedereinschmelzen, bei in (getragenen) Schuhen verarbeiteten Materialien weitgehend ausgeschlossen ist. Soweit nicht die gesamte Baugruppe (bspw. Schaft oder Sohle) vollständig aus der jeweiligen Materialbasis besteht, ist auch unter Einbeziehung der Zerlegungsanlage keine entsprechende Materialfraktion zu erwarten die einen separaten Recyclingprozess ermöglicht oder wirtschaftlich rechtfertigt.

Für biobasierte und bioabbaubare Materialien ist jedoch das in AP 4 Task 4.2 diskutierte Verfahren der Rohstoffrückgewinnung durch Thermodruckhydrolyse ein möglicher Lösungsweg.

2.6 **Arbeitspaket 6** (Prüfung der Lederfraktion, Verfahrensentwicklung zur Chromextraktion und energetische Nutzung von Restfraktionen)

Zeitplan	Monate 17 bis 24 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	--

Task 6.1: Prüfung der Lederfraktion und Verfahrensentwicklung zur Chromextraktion (M17-M24)

Im bisherigen Verlauf konnte ein umfassender verfahrenstechnischer Ansatz für die Behandlung der Lederfraktion am Beispiel von Wet-blue Leder entwickelt und optimiert werden. Weiterführende Untersuchungen konnten bestätigen dass sich die optimierten Behandlungsparameter auf verarbeitetes Leder übertragen lassen. So konnte eine Überführung von > 80 % der Organik in die flüssige Phase sowie eine Abtrennung von ca. 99 % des Chromanteils bei verarbeitetem Leder demonstriert werden. Weiterer Optimierungsbedarf hinsichtlich der Additivierung zeigte sich bei einen kombinierten PLA-Leder-Aufschluss. Je nach Massenverhältnis zwischen Leder und PLA ist eine Erhöhung der Einsatzmenge des NaOH notwendig. Dies wird durch die Hydrolyse des PLA zu freier Milchsäure und der hieraus resultierenden Absenkung des pH-Wertes verursacht. Entsprechende Untersuchungen zeigten, dass bei einem Leder/PLA-Massenverhältnis von 3:1 eine Erhöhung der NaOH-Konzentration in der Aufschlusslösung von 2 auf ca. 3 % notwendig ist um eine ausreichende Extraktion des Chromanteils (>95 %) zu erreichen. Im Berichtszeitraum wurden die Untersuchungen des Task 6.1 planmäßig und erfolgreich abgeschlossen.

Task 6.2: Energetische Nutzung von Restfraktionen (M20-M28)

Für die Untersuchungen zur bioenergetischen Nutzung von Reststofffraktionen wurden statische Gärtests mit thermisch aufgeschlossenen Lederresten, PLA und Leder/PLA-Kombinationen in Anlehnung an VDI 4630 (Vergärung organischer Stoffe) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde eine automatisierte Testapparatur zur Ermittlung des Biogas- und Methanpotentials eingesetzt (siehe Abbildung 19). Die Gärtests wurden unter mesophilen Bedingungen (40 °C) über einen Untersuchungszeitraum von 12 bis 21 d durchgeführt.



Abbildung 19: Statischer Gärtest im Technikum des PFI

Zunächst erfolgten statische Gärtests mit thermisch aufgeschlossenen Lederproben bei variierenden Temperaturen. Hierzu wurden Wet-blue Lederzuschnitte eingesetzt welche zwischen 130 und 160 °C für eine Stunde in basischer Lösung (2 % NaOH) aufgeschlossen wurden. Nach Abtrennung der Feststoffe mittels Filtration wurden die flüssige organische Phase auf das Biogas- und Methanpotential untersucht.

Die **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt die spezifische Biogasproduktion der Versuchsansätze 130 bis 150 °C. Mit 523 N/kg oTS wurde bei 150 °C der höchste spezifische Biogasertrag erzielt. Der Ansatz mit 140 °C lag mit 508 NI/kg oTS nur geringfügig niedriger. Ein deutlicherer Rückgang des Gaspotentials war bei der Behandlungstemperatur von 130 °C feststellbar. Die ermittelten 460 NI/kg oTS bedeuten im Vergleich zum Ansatz 150 °C einen Minderertrag von ca. 12 %. Die Methangehalte im Biogas variierten zwischen 56 und 57 %, signifikante Unterschiede zwischen den Ansätzen waren nicht feststellbar. Unter Berücksichtigung der Einsatzmengen und den ermittelten Gaserträgen ergeben sich Abbaugrade in Bezug auf die organische Trockensubstanz zwischen 65 und 73

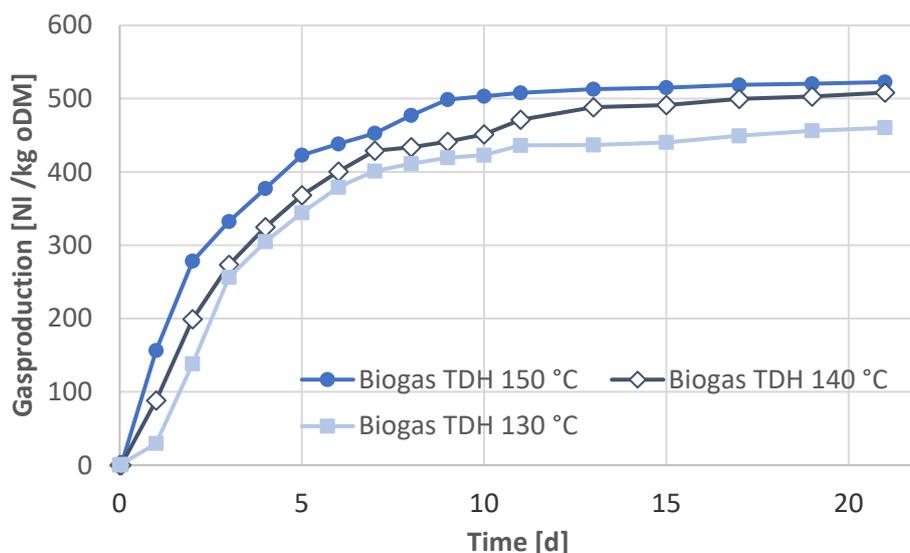


Abbildung 20: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben

%.

In Bezug auf die absoluten Biogas- und Methanerträge ist der prozentuale Anteil der organischen Trockenmasse in den Hydrolysaten sowie die jeweilige Hydrolysatmenge von Bedeutung. Da sich bei höheren Temperaturen der organische Anteil in den Hydrolysaten erhöht, ergeben sich bezüglich der absoluten Gaserträge aus einem Kilo Ausgangsmaterialien z.T. variierende Potenziale (siehe Abbildung 21).

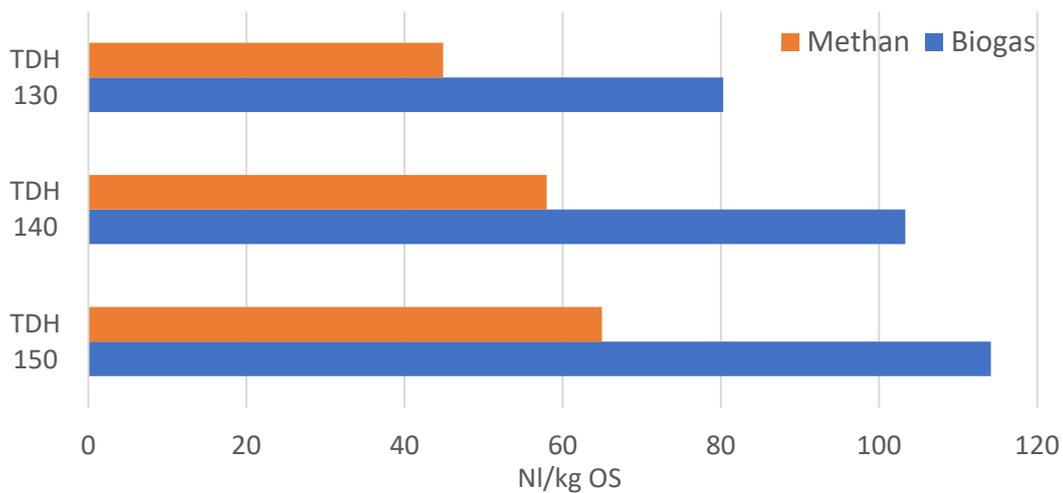


Abbildung 21: Absolute Biogas- und Methanerträge von thermisch aufgeschlossenen Wet-blue Lederproben (je kg Ausgangsmaterial)

Auf dieser Basis können bei der thermischen Behandlung bei 150 °C aus 1 t Leder ca. 115 m³ Biogas bzw. 65 m³ Methan gewonnen werden. Bei niedrigeren Behandlungstemperaturen reduziert sich der absolute energetische Ertrag auf 58 m³ (TDH 140 °C) bzw. 45 m³ (TDH 130 °C) Methan. Im zweiten Schritt erfolgten Versuche zur Hydrolyse und bioenergetischen Verwertung von PLA-basierten Materialien. Für die Untersuchungen wurden regranuliertes Recycling-PLA eingesetzt. Die thermischen Aufschlüsse erfolgten für 1h bei 150 °C mit HNO₃ (2 %) und NaOH (2 und 3 %) als Additiv. Bei allen Ansätzen konnte ein weitgehender Abbau des hydrolysierten PLAs nachgewiesen werden (siehe Abbildung 22). Die ermittelten spezifischen Biogaserträge korrespondieren mit 87 bis 95 % Abbaugrad bezogen auf die eingesetzte PLA-Menge.

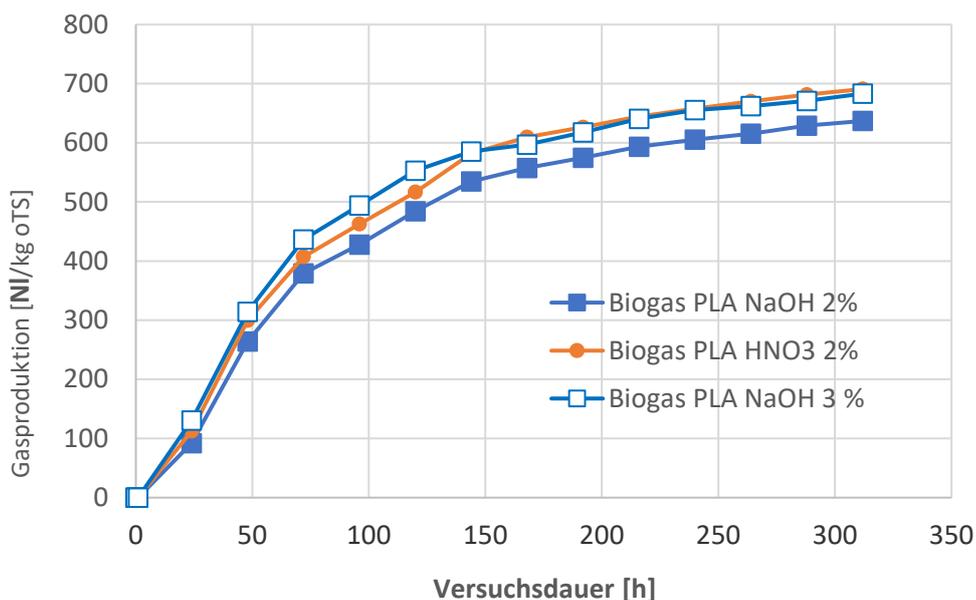


Abbildung 22: Spezifischer Biogasertrag von thermisch aufgeschlossenen rPLA-Proben mit variierenden Additiven

Abschließende Untersuchungen zum Gasertrag von Leder-PLA-Kombinationen auf Basis von thermisch behandelten Musterschuhen sind Gegenstand laufender Arbeiten.

2.7 **Arbeitspaket 7** (Betrachtung der Restfraktionen, Schadstoffanalysen, Einsatzprüfung als Sekundärrohstoffe)

Zeitplan	Monate 25 bis 30 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	--

Die Untersuchungen sind, unter Berücksichtigung der Laufzeitverlängerung planmäßig angelaufen. Die Charakterisierung von Restfraktionen sowie Schadstoffanalysen sind Gegenstand laufender Arbeiten.

2.8 **Arbeitspaket 8** (Konzeptionelle Bewertung und Auslegung eines Recyclingkonzeptes unter Berücksichtigung technischer und logistischer Aspekte)

Zeitplan	Monate 1 bis 6 und 21 bis 26 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	--

Die erste Phase des Arbeitspaketes 8 wurde planmäßig abgeschlossen (siehe Sachbericht I). Die zweite Phase des Arbeitspaketes wurde planmäßig in Monat 26 begonnen, Erkenntnisse aus Recherchen, Versuchen und Firmengespräche wurden über den Projektverlauf hinweg dokumentiert und sind in die Zusammenfassung mit eingeflossen.

Im Rahmen der Erstellung des Recyclingkonzeptes für Sicherheitsschuhe wurden die Untersuchungsinhalte aus allen vorhergehenden Arbeitspaketen gesammelt und zusammengeführt. Eine Einteilung des Sicherheitsschuhs in werkstoffbezogene Baugruppen ist die Grundlage für die konzeptionelle Aufstellung des Fraktioniersystems und der weiteren Verwertungswege. Hierbei soll in 3 Hauptbaugruppen fraktioniert werden:

1. Metallische Sicherheits- und Versteifungskomponenten
2. Laufsohle
3. Schaft

Bauteile der Baugruppe 1 sind z.B. die Zehenschutzkappe, Gelenkversteifungen oder die durchtrittsichere Sohleneinlage. Durch die vorgeschaltete Entfernung dieser Bauteile ergeben sich mehrere Vorteile für die nachfolgenden Fraktionier- und Verwertungsschritte. Zum einen ist der Schuh soweit vorgeschädigt, dass nachfolgende Trennschritte mit wesentlich geringerem Aufwand durchgeführt werden können. Weiterhin gibt es kein Recyclingverfahren,

dass eine Verwertung der polymeren und organischen Werkstoffe am Schuh zusammen mit den metallischen Sicherheitsbauteilen ermöglicht. Die Bauteile müssten in späteren Prozessschritten sowieso abgetrennt werden. Zudem besteht für metallische Rohstoffe deutschlandweit ein engmaschiges Rücknahmesystem, welches neben geringen Anforderungen an die Reinheit vor allem einen gewissen Verkaufswert aufgrund des vergleichsweise hohen Rohstoffpreises verspricht.

Die Laufsohle besteht i.d.R. aus einer anderen Werkstoffbasis als der Schaft (siehe AP1) und ist in den meisten Fällen in mindestens 2 Ebenen (Laufsohle und Zwischensohle) aufgeteilt. Abhängig vom anschließendem Recyclingverfahren ist nicht bei jeder Materialkombination eine gemeinsame Verwertung mit dem Obermaterial möglich bzw. sinnvoll. Eine Aufstellung der Verwertbarkeit verschiedener Stoffströme ist in AP4 erfolgt.

Der Schaft ist grundsätzlich in mind. 3 weitere Baugruppen unterteilbar, das Obermaterial, das Innenfutter und die Brandsohle, ggf. kommen noch Sonderbauteile wie Ösen, Schnursenkel, Einlegesohlen, etc. hinzu (siehe auch AP1). Aufgrund des geringen Rohstoffwertes, der hohen Varianz an Werkstoffkombinationen, Füge- und Fertigungsverfahren sowie der Formgebung ist eine weitere maschinelle Zerlegung des Schaftes nach jetzigem Stand weder ökonomisch noch ökologisch darstellbar. Der schnelle (z.T. halbjährliche) Wechsel von Design und Material, die große Zahl an Herstellern, die internationale und nicht immer nachvollziehbare Fertigung sowie hohe Varianz an Größen sind in einem automatisierten Verfahren schwer umsetzbar. Von daher stehen Verwertungsverfahren im Fokus, die eine Gesamtverwertung des Schaftes zulassen. Neben bereits durchgeführten Verfahren wie dem Schreddern („Downcycling“) haben sich die Verfahren des chemischen Recyclings als die erfolgversprechendsten Varianten erwiesen. Der große Vorteil ist hierbei, dass sich bei schwankenden Vorproduktzusammensetzungen und sehr niedrigen Anforderungen an die Sortenreinheit ein Endprodukt (Pyrolyseöl / Naphtha) generieren lässt, für das es eine gleichbleibende und stabile Nachfrage am Markt gibt und sich noch ein gewisser Rohstoffpreis erzielen lässt. Da ein werkstoffliches Recycling des Schaftmaterials technisch fast nicht möglich ist, besteht im stofflichen Recycling durch chemische Verfahren die einzige, in industriellem Maßstab vorhandene Methode eine gewisse Wertschöpfung zu generieren. Zudem sind Verfahren des chemischen Recyclings sehr gut skalierbar, und zeichnen sich beim Upscaling durch stark sinkende Betriebskosten im Bezug zur Produktionsmenge aus. Dies ist bei rein mechanischen Trenn- und Aufbereitungsverfahren nicht in gleichem Maße der Fall. In Verbindung mit steigenden Rohstoffpreisen und dem immer stärker aufkommendem Wunsch unabhängiger von Rohstoffimporten zu werden, ist hiermit ab bestimmten Umsatzmengen ein wirtschaftlicher Betrieb denkbar. Das gesamte Verwertungskonzept ist als Blockdiagramm durch insgesamt 4 in Reihe geschaltete Funktionsgruppen beschrieben (Abbildung 23).

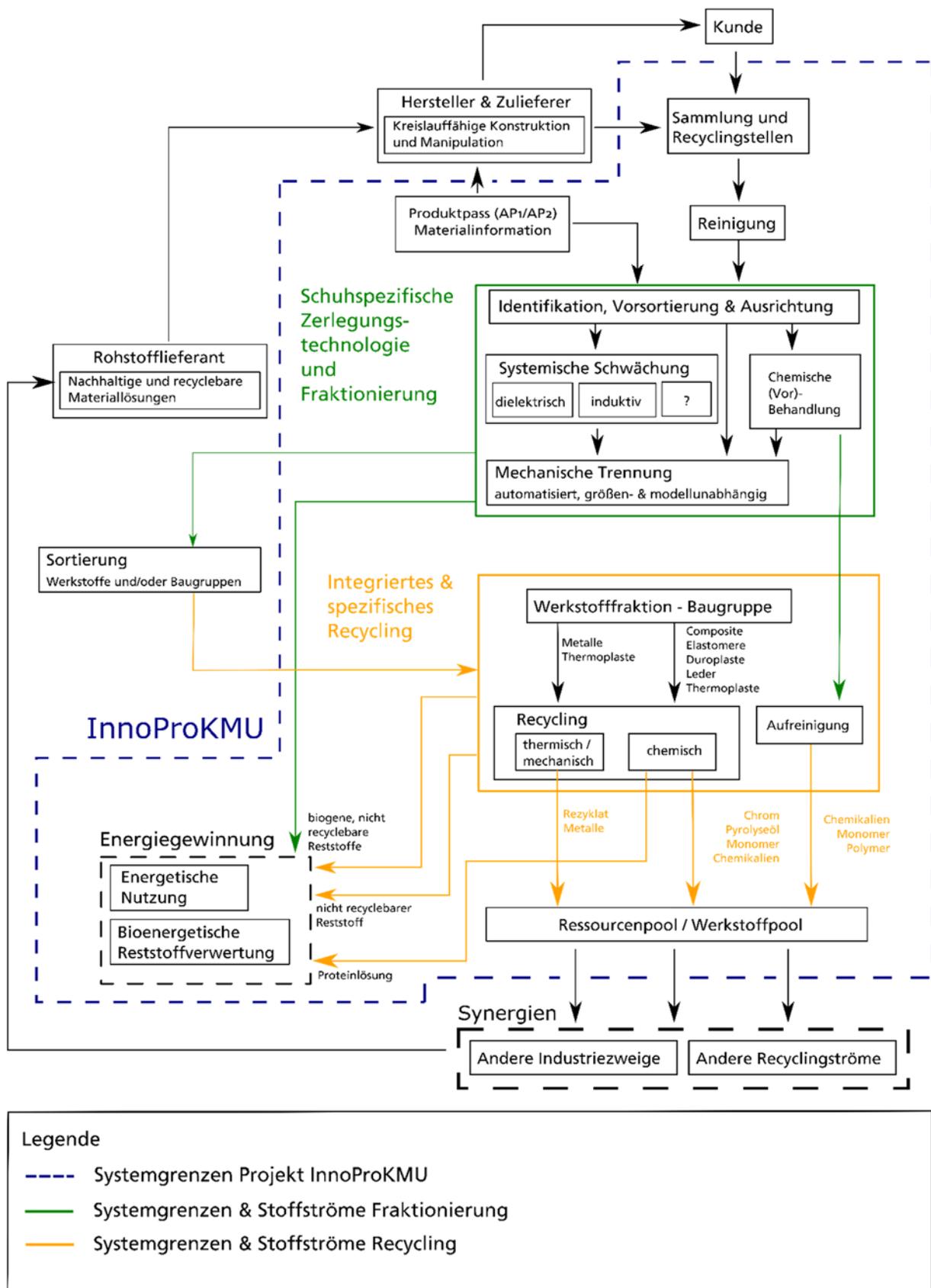


Abbildung 23: Blockdiagramm des Recyclingablaufes mit Projektgrenzen

Die **Funktionsgruppe der Vorbehandlung** beinhaltet neben der Sammlung von Altschuhen und ggf. Produktions- und Ausschusswaren auch die optionale Auslesung bzw. Erfassung von Material- und Produktdaten am Anlageneingang. Hier wäre eine Arbeit mit entsprechender Sensorik (Metalldetektoren, NIR-Analysetechnik, etc.) möglich, um bereits im Vorfeld Werkstoffdaten zu sammeln und die spätere Sortierung zu vereinfachen. Weiterhin ist bei einer technischen Planung der Anlage auch die Annahmetechnik zu berücksichtigen. Da eine Anlieferung per Tieflader erfolgt, ist ein Abkippen in einen überdachten Annahmehunker denkbar, aus dem per Förderschnecke oder Elevator eine Einzelstückentnahme erfolgt und gleichzeitig eine Abscheidung von Störstoffen, grobem Schmutz und kleineren Fremdkörpern erfolgen kann. Am Markt etablierte Firmen, die entsprechende Bunkersystem anbieten sind z.B. die Fa. Rhein-Nadel Automation (RNA), die Fa. Afag oder die Fa. Gebhardt Fördertechnik. Bei den exemplarischen Altschuhsammlungen im Laufe des Projektes hat sich gezeigt, dass insbesondere bei Sicherheits- und Arbeitsschuhen eine intensivere Grobreinigung zu empfehlen ist, da anhaftender, zum Großteil anorganischer Schmutz, nachfolgende Fraktionier- und Recyclingprozesse stören kann. Hier bieten sich im industriellen Maßstab Trommelreiniger an (Abbildung 24), die standmäßig ein oder mehrere Abscheider beinhalten und mit vergleichsweise geringem Energieaufwand ein hohes Maß an Störstoffbeseitigung bieten.

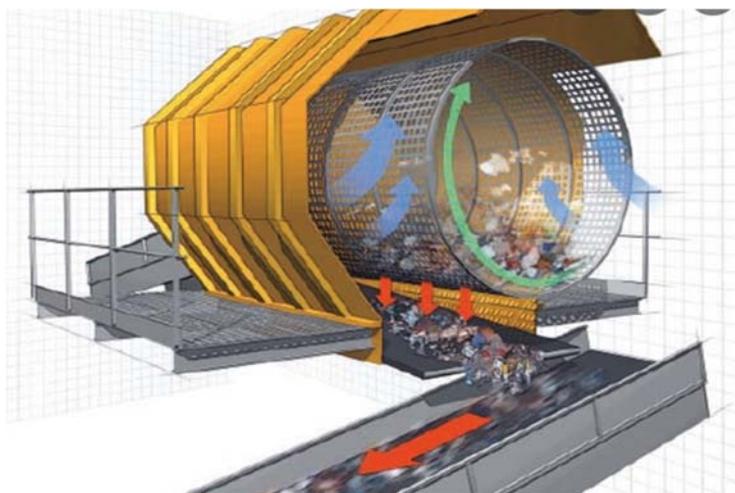


Abbildung 24: Industrieller Trommelreiniger

Die **Funktionsgruppe der Fraktionierung** beinhaltet zuerst die Identifikation und Ausrichtung der Schuhe, um eine nachfolgende lagerichtige Positionierung auf die Roboterentnahmestellen zu ermöglichen. Durch diverse, ggf. auch kameragestützte Systeme und flexible Schikanen kann jeder Schuh im Laufe der Förderstrecke lagerichtig positioniert werden. Durch den Einsatz von KI -Technologie im Bereich der Bildbearbeitung entsteht die Möglichkeit, die Schuhe bei Bedarf nach ihren Bauarten (Stiefel, Halbschuh, Größe, etc.) zu separieren. Diese Daten werden durch eine Steuerung verarbeitet und über Schnittstellen an

die verschiedenen Aktoren, Schleusen und Robotersysteme weitergeleitet, die dann den Schuh auf die Weiterverarbeitung (Fraktionierung) vorbereiten (ausrichten). Alle vorgenannten Systeme sind am Markt verfügbar und können individuell auf das Sortiergut abgestimmt werden. Hersteller sind z.B. die Firmen Keyence, Baumer, Visicontrol, Festo oder Cognex.

Innerhalb der eigentlichen Schuhfraktionieranlage erfolgt das Handling des Schuhs mithilfe eines Industrieroboters wie sie z.B. von den Firmen Fanuc, Yaskawa, ABB, Kuka, Stäubli, Cloos oder Omron angeboten werden. Für das automatisierte Greifen und Positionieren des Schuhs, muss ein angepasstes Greifersystem entwickelt werden. Neben der Variante einer Halterung von außen über Greiferzangen (Fa. Festo, Fa. J+K Robotik, Fa. Schunk, etc.), stellt die Greifung von innen, z.B. über einen Blasebalg, eine vielversprechende Variante dar.

Um die Fraktionierung zu ermöglichen, bzw. zu erleichtern, wurden Verfahren zur Schwächung bzw. Deaktivierung einzelner Fügeverbindungen entwickelt (AP3). Da biobasierte/bioabbaubare Werkstoffe in der Sicherheitsschuhfertigung noch nicht weit verbreitet sind, spielen dafür entwickelte Löseverfahren für die Gesamtkonzeptionierung einer zeitnahen industriellen Umsetzung nur eine untergeordnete Rolle.

Die Schwächung von geklebten oder direktangespritzten Materialverbindungen im Gesamtschuh mithilfe von Mikrowellenstrahlung konnte, aufgrund thermodynamischer Effekte, im Rahmen dieses Projektes nicht erzielt werden (siehe AP3). Die Erwärmung von Metallbauteilen im eingebauten Schuh über Induktionsverfahren erwies sich dagegen als sehr erfolgreich. Die im S3-Schuh befindliche Stahleinlegesohle lässt sich über einem Induktionsfeld schnell und reproduzierbar erwärmen, die anschließende Trennung des Sohlenverbundes lässt sich danach durchführen. Eine thermische Schwächung von Nahtverbindungen, ist über metallisierte Nähte ebenfalls sehr gut realisierbar. Diese sind bereits im Handel erhältlich und werden in der Schuhfertigung standardmäßig eingesetzt. Der Vorteil ist hierbei, dass sich die Schuhe ohne herstellerseitige Eingriffe zerlegen lassen. Bei metallfreien Sicherheitsschuhen muss eine herstellerseitige Manipulation bereits in der Produktion stattfinden, um deaktivierbare Systeme in die Fügeverbindungen direkt zu integrieren. Hier ist allerdings noch weitere Entwicklungsarbeit notwendig.

Der eigentliche Fraktioniervorgang des Sicherheitsschuhs verläuft innerhalb mehrerer Einzelmodule gemäß nachfolgendem Ablauf:

1. Greifen des gerichteten Schuhs durch Roboter
2. Rundumschnitt an Grenzbereich Schaft/Sohle
3. Vorerwärmung / Vorbehandlung der Schaft- / Sohlentrennebene
4. Trennen des Schaft- / Sohlenverbundes
5. Ausdrücken der Zehenschutzkappe
6. Entfernung der durchtrittsicheren Einlage (soweit vorhanden)

7. Ggf. Vorsortierung oder Weitergabe der Bauteile auf die Fördereinrichtungen

Eine weitere Aufbereitung der einzelnen Baugruppen geschieht dann abhängig vom konkreten Recyclingverfahren. Beim stofflichen Recycling durch chemische Verfahren muss z.B. das Vorhandensein von Metallbestandteilen (z.B. Ösen) ausgeschlossen werden. Eine Überprüfung auf Metallrestbestandteile ist hierbei unerlässlich, kann aber über handelsübliche Metalldetektoren für Sortieranlagen umgesetzt werden. Die Sortenreinheit bei den zu trennenden Metallteilen ist für das Metallrecycling nicht ausschlaggebend, weshalb ein grobes Ausstanzen oder Abschneiden der Schaftbereiche mit Metallteilen (z.B. Ösen) ausreichend ist.

Die **Funktionsgruppe der Zuordnung** beinhaltet die Zuordnung und Sortierung der Bauteile nach der Fraktionierung in Ihre Werkstoffgruppen. Diese Sortierung hängt von den jeweils folgenden Recyclingverfahren ab, eine grundsätzliche Sortierung in die eingangs genannten 3 Hauptbaugruppen wird aber in jedem Fall erfolgen. Hinzu kommen ggf. noch weitere Werkstofffraktionen wie z.B. Leder, bioabbaubare Polymerwerkstoffe oder Polyurethane.

Die Material- bzw. Werkstoffgruppendetektion lässt sich mit handelsüblichen Spektrometern (z.B. Nahinfrarotspektrometern – NIR) realisieren, eine Ausführung als Förderbandmesskopf ist die gängigste Variante (z.B. der PSS-H Förderbandmesskopf Fa. Polytec). Wichtig ist hierbei, eine Überlappung einzelner Bauteile zu verhindern, was sich mit Entzerrbändern am günstigsten erreichen lässt. Der Messkopf gibt die entsprechende Auswahl für die jeweilige „Materialstrecke“ an die Ausschleuse-Systeme weiter. Hierfür bieten sich sog. Pick-&-Place-Systeme mit Greifern an, die entweder als Portalsystem oder als Kransystem ausgeführt sind (Hersteller bspw. Afag, Epson, Igus, etc.). Alternativ können auch Schikanensysteme mit Weichen zum Einsatz kommen, die direkt in/auf die Förderbänder integriert sind.

Aufgrund der hohen Formen-, Größen- und Gewichtsvielfalt der Teile, wird wahrscheinlich die Wahl auf die 2. Variante fallen (Hersteller bspw. MTA-Innovations, Gebhardt-Group, Schubert-Group, etc.). Viele der vorgenannten Hersteller treten auch als Systemanbieter am Markt auf, wahrscheinlich lässt sich diese Funktionsgruppe auch komplett von einem externen Anbieter auslegen und bauen. Da es sich bei den Inhalten dieser Funktionsgruppe Großteils um Aufgabenstellungen handelt, die mit handelsüblichen Systemen gelöst werden können, war deren Ausarbeitung auch nicht Teil des aktuellen Forschungsvorhabens.

Die **Funktionsgruppe der Verwertung** oder Aufbereitung beinhaltet das eigentliche Recycling der zuvor definierten Werkstoffgruppen, die jeweiligen Zuordnungen und ggf. Aufbereitungsverfahren. Grundsätzlich können nach ihrer Verwertungsart die nachfolgenden Stoffgruppen gebildet werden, welche sich getrennt recycelt lassen. Ob dies technische machbar bzw. ökonomisch/ökologisch sinnvoll ist, hängt neben anderen Faktoren vor allem

an der Machart und Werkstoffkombination der Schuhe sowie der Abnahme der aufbereiteten Rohstoffqualitäten ab.

1. Metallische Werkstoffe werden ohne weitere Aufbereitung/Reinigung direkt in die bestehenden Rücknahmesysteme für Metalle gegeben, dort erfolgt dann das mechanisch / thermische Recycling. Eine besondere Reinheit der abgetrennten Metallfraktionen ist nicht erforderlich.
2. Polyurethane können über eine Polyolyse (Verfahren Rampf Eco Systems) recycelt werden, allerdings ist dabei hohe Sorten-/Typenreinheit erforderlich. Wie bereits oben erwähnt, ist ein eigenes Verfahren nur für Schuhabfallwerkstoffe nicht wirtschaftlich, eine Integration in bestehende PUR-Recyclinganlagen notwendig.
3. Leder, bioabbaubare Polymere, Naturfasern sowie Textilien auf Stärke- oder Cellulosebasis können biotechnologisch verwertet werden (AP5 & AP6). Bei einer Nutzung von chromgegerbtem Leder, ist eine Abtrennung des Chroms zwingend erforderlich. Hier wurde ein geeignetes Verfahren im Technikumsmaßstab vom PFI entwickelt (TDH – Thermodruckhydrolyse), in Zusammenarbeit mit Gerbereien konnte eine Wiederverwendung des extrahierten Chroms für erneute Gerbungen nachgewiesen werden (AP6). Die verbleibende Biomasse lässt sich zusammen mit o.g. Stofffraktionen biotechnologisch und / oder in Abfallvergärungsanlagen verwerten. Voraussetzung hierfür ist eine sortenreine Trennung der bioabbaubaren Fraktionen von den restlichen Werkstoffen. Ein solches Verfahren könnte parallel zum bisher beschriebenen Prozess laufen, um Teilfraktionen aufzubereiten.
4. Eine vollständig sortenreine Trennung der Materialien des Sohlen-Schaft Verbundes ist mit aktuellen Verfahren nicht möglich bzw. nicht wirtschaftlich darstellbar (AP2/3). Nach aktuellem Stand des Verfahrens, liegt die Trennebene zur Laufsohle hin unterhalb der Brandsohle, d.h. eine Abtrennung der Laufsohle ohne Verunreinigungen durch das Schaftmaterial ist möglich, Reste vom Laufsohlenrand bleiben dann allerdings am Schaft hängen. Nach Entfernung aller Metallteile vom Schaft, ist die aktuell technisch/wirtschaftlich sinnvollste Version, die Schuhe einem spezifischen chemischen Recycling zuzuführen (Siehe AP5). Das Pyrolyse-Verfahren der Fa. Carbolig kann grundsätzlich eine sehr breite Werkstoffbasis aufnehmen und schließt den Werkstoffkreislauf, indem das entstehende Produkt (Naphtha) wieder für die Kunststoffherstellung genommen werden kann.

2.9 Arbeitspaket 9 (Wirtschaftlichkeitsbetrachtung)

Zeitplan	Monate 27 bis 30 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	--

Die ersten Daten für eine Beurteilung der Wirtschaftlichkeit wurden zusammengetragen. Eine finale Bewertung findet zum Projektende hin statt, sobald die letzten Optimierungen der Zerlege- und Aufschlussversuche abgeschlossen sind. Die zusammenfassende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird im Abschlussbericht dargestellt.

2.10 Arbeitspaket 10 (Projektmanagement)

Zeitplan	Monate 1 bis 30 nach Beginn des Forschungsvorhabens
----------	---

Im Rahmen des Projektmanagements wurde auf Projektebene ein Steuerungsteam bestehend aus den Koordinatoren und den Leitern der Abteilungen Technik und Forschungsanlagen gebildet. Das Team ist verantwortlich für die Gesamtkoordination, die Ablauf- und Meilensteinplanung und das projektinterne Qualitätsmanagement. Weiterhin obliegt dem Team die Abstimmung mit den beteiligten Unternehmen sowie die Organisation und Durchführung von Projekttreffen und die Öffentlichkeitsarbeit. Das Steuerungsteam trifft sich monatlich, um den Projektverlauf zu besprechen und das weitere Vorgehen zu planen. Auf der Arbeitsebene wurden mehrere AP-Teams eingerichtet, die für die Versuchsdurchführung und Ergebnisdokumentation in den einzelnen Arbeitspaketen verantwortlich sind und regelmäßig an die verantwortlichen Mitarbeiter des Steuerungsteams berichten.

Es gab weiterhin viele Einzelgespräche mit beteiligten Firmen sowie weiteren Unternehmen und Instituten entlang der Liefer- und Wertschöpfungskette. Ergänzend dazu besteht regelmäßiger Kontakt zu Verbänden aus der Schuhindustrie und verschiedenen Recyclingunternehmen, mit denen bereits Tests von Werkstoffgruppen aus der Fraktionierung durchgeführt werden konnten.

Im Hinblick auf die Öffentlichkeitsarbeit konnte der 1. Workshop erfolgreich durchgeführt und eine Posterausstellung organisiert werden. Zusätzlich sind weitere Veröffentlichungen im Anschluss an das Projektende geplant, die eigene Webseite für das Projekt wird regelmäßig aktualisiert (www.innoprokmu.de) und ist u.a. auch auf der Website des HDSL (Hauptverband der Schuh- und Lederwarenindustrie) verlinkt. Ebenfalls über die Projektwebsite können die Poster und Vorträge aus dem Workshop heruntergeladen sowie über den Newsfeed und die PFI-Website Eindrücke der Veranstaltung gewonnen werden.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund von Lieferverzögerungen bei notwendigen Investitionsgegenständen sowie generellen Lieferschwierigkeiten bei Bauteilen und Werkstoffen war es bei den Arbeitspaketen 2, 3, 4 und 5 zu Verzögerungen gekommen. Vor diesen Hintergrund wurde mit Antrag vom 22.09.2021 eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung bis zum 31.12.2022 betragt. Dieser wurde mit Änderungsbescheid vom 21.10.2021 entsprochen. Auf Basis der durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse im Berichtszeitraum ist davon auszugehen, dass das Projekt innerhalb der verlängerten Laufzeit planmäßig und erfolgreich abgeschlossen werden kann. So konnte das Arbeitspaket 2 mit den zugehörigen Meilensteinen 4 und 5 erfolgreich beendet werden. Ebenso wurden die Arbeitspakete 3 und 4 im Berichtszeitraum abgeschlossen.

Die Arbeitspakete 5 und 6 sowie 7, 8 (Phase 2) und 9 konnten planmäßig im Rahmen der Projektlaufzeit abgeschlossen werden.