

树脂基复合材料废弃物的回收利用技术

徐 佳, 孙超明

(北京玻璃钢研究设计院, 北京 102101)

摘要: 介绍了国内外处理复合材料废弃物的主要方法, 论述了以下几种主要的处理方法: 化学回收、能量回收、物理回收和综合处理方法。指出在国家目前的宏观政策下, 应大力发展水泥窑炉处理法等综合处理技术, 实现废弃物的资源化回收利用。

关键词: 复合材料; 回收利用; 水泥窑炉回收

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0999(2009)04-0100-04

复合材料具有比强度高、比模量高、可设计性强、抗疲劳断裂性能好、耐化学腐蚀、耐候性好、结构/功能一体化等其他材料不可比拟的优点, 极大地推动和扩大了其在国民经济各个行业领域的应用, 其用量也逐年递增, 用量的上升必然导致其废弃物的不断增加。2008年, 我国复合材料废弃物总量已经超过了200万吨, 而当年新增复合材料废弃物10万吨以上。废弃物的大量堆积不仅占据了工业用地, 而且对环境构成了威胁, 成为阻碍复合材料进一步应用和发展的瓶颈。同时, 复合材料的强度高、耐腐蚀性能好等材料特性导致其废弃物的处理非常困难。因此, 复合材料废弃物的节能减排与回收利用技术已成为国际上的研究热点之一。

1 复合材料废弃物的回收技术及设备

复合材料废弃物的来源主要有两种, 一是制造厂的废弃物, 二是使用后报废的产品。后者含有油漆、粘接剂、金属固定件等。应根据废弃物的来源确定需采用的回收工艺。

国内外处理复合材料废弃物的方法不尽相同, 但总的来说, 可以大致分为以下三种方法: 化学回收、能量回收和物理回收^[1]。不管采用哪一种回收方法, 复合材料废弃物必须首先切碎成可用的块状, 以后是否需进一步切小取决于最终的用途^[2]。

1.1 化学回收

化学回收是利用化学改性或分解的方法使废弃物成为可以回收利用的其他物质(如燃气、燃油等)的一种方法, 如热解法。该方法技术难度大, 对回收设备要求高, 回收费用较高。

表 1 复合材料废弃物回收方法对比

类型	方法	适用范围	回收产物	用 途
化学回收	热解	包括被污染的复合材料废弃物	热解气、热解油、固体副产物	用作燃料和新复合材料等的填料和其他用途
物理回收	粉碎	只适用于未被污染的废弃物	粉料	用于新复合材料、涂料、铺路材料等
能量回收	焚烧	只适用于树脂含量高的废弃物或塑料	热量	发电、热源

美国汽车协会和通用公司共同努力, 在1988年和1989年分别由Conrad工业公司和Wind Gap, J1H1Beers公司进行了数十吨SMC废弃物热解试验, 证实了热解法的可行性。热解法是借鉴塑料、橡胶高温分解回收法, 将玻璃钢废弃物在无氧情况下, 加热分解成为保存能量成份的热解气和热解油, 以及以Ca₂CO₃、玻纤为主的固体副产物。其热解产物随热解温度的不同而不同, 一般在400~500℃以回收热解油为主, 在600~700℃以回收热解气为主。复合材料废弃物热解产物的组成、性能、用途见表2。一旦热解过程开始, 即温度达到480~980℃, 所产生的热解气具有足够的能量供给热解使用, 达到自给, 多余部分可存储用作燃料。热解过程和最终产品满足安全性和环保的要求。热解法最大的优点在于可处理被油漆、粘接剂和其他材料污染的玻璃钢废弃物, 而金属异物在热解后从固体副产物中除去。

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家科技支撑计划项目

作者简介: 徐佳(1979-), 女, 主要从事树脂基复合材料方面的研究。

表2 复合材料废弃物热解产物表

种类	含量 /%	发热量 (燃烧热)	成分	用途
热解气	14	8939kcal/Nm ³	与天然气接近	供热解以能量,用作燃料
热解油	14	9240kcal/kg	以芳香成分为主,与重油成分接近。	进一步分馏、改性,作燃料
固体副产物	72		CaCO ₃ 、玻纤、炭黑等	用作SMC、BMC、塑料等的填料,铺路材料

热解法一般设备组成如下:

- (1) 原料处理和喂料系统。
- (2) 高温分解反应器:根据废弃物的传热性差、树脂热解时的发热量大和树脂高温熔融、滴流、粘壁以及纤维和填料粘附炉壁以及飞扬、不完全燃烧产生炭黑并附着炉壁等特点,专门设计加工,是热解回收的核心部分。
- (3) 控制系统监控热解温度、燃烧率、压力、真空和其他过程。
- (4) 出料系统。

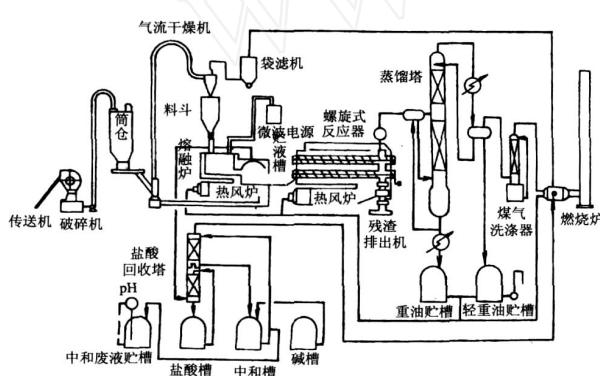


图1 三洋电机裂解反应器

1 能量回收

能量回收是将含有有机物或者完全为有机物的废弃物通过焚烧等处理,将燃烧的热量转化为其它能量的方法。该方法生产成本高、处理方法简单,但是废弃物焚烧过程容易释放出有毒气体,焚烧后的灰分需要填埋,会对环境造成二次污染。

一般来讲,含有有机物或完全是有有机物的废弃物都能焚烧。有些物质如PP、尼龙和聚氨脂能量含量极高,其热值等于或高于煤,但SMC的有机物能量含量很低并且灰渣含量很高,不利于用焚烧法处理SMC。

表3 FRP及烯烃类聚合物的燃烧热量

制作名称	发热量 /kcal · kg ⁻¹
不饱和聚酯树脂	7010 ~ 7360
手糊成型制品	4690 ~ 4930
SMC制品	2660 ~ 2810
PE	10290 ~ 11070
PP	10290 ~ 11040
PS	9440 ~ 9880
PET	5230 ~ 5470

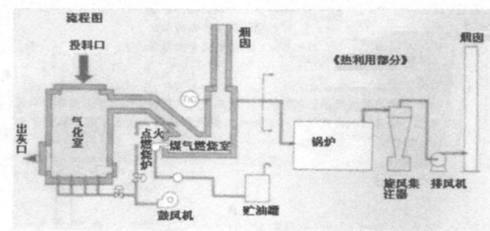


图2 能量回收流程图

1 物理回收

物理回收是将废弃物粉碎或熔融作为材料的原材料使用的方法。该方法生产成本较低、处理方法简单,也是国内应用最为普遍的一种方法。但采用该方法需研究废弃物加入量对新材料性能的影响,用实验来确定废弃物的最高加入量,在不影响材料性能的条件下方可采用。

表4 粉碎法回收粒料尺寸及应用范围

粒子尺寸	应用领域
> 25 × 25mm	建材,如废纸制造的纸板、轻型水泥板、农用地面
	覆盖材料和隔音材料等
3. 2 ~ 9. 5mm	屋顶沥青、BMC、混凝土等的填料,铺路材料补强剂
	和/或填料等
< 60μm (200目)	SMC、BMC和热塑性塑料填料等

美国GE Plastics公司与PPG公司合资生产的Azdel牌玻璃纤维毡增强热塑性复合材料(GMT)已用于生产Jaguar300车保险杠,废弃的保险杠经过粉

碎机粉碎后与 GMT 新料按 20: 80 的比例掺混再复合成新的片材 , 其性能无明显下降。

大日本油墨化学工业株式会社以 BMC 制品的废弃物为对象开发了适合于资源再利用的新型人行道铺路材料。这种铺路材料是把废 BMC 制品的破碎物作为人行道的下层 , 再生橡胶作为上层。其橡胶层厚度为 8mm , BMC 碎片层为 32mm 。开发这一产品的目的在于 把废 BMC 制品尽可能多地消耗掉 ; 经济实用 ; 可与其他铺路材料相竞争。这种用途的 BMC 破碎物不用分粒度 , 可简化粉碎工艺。铺路材料所用的 BMC 破碎物用树脂硬化 , 其树脂用量仅为 10% 。如果在上层的橡胶层中混入 SMC 制品破碎物 , 还可以提高综合物理性能 , 特别是对降低成本有效果。 BMC 、 SMC 废品可以用普通破碎机破碎。其废料的利用率可达 90% 。

北京玻钢院复合材料有限公司承担过国家科技部 “ 热固性复合材料 (SMC) 综合处理与再生技术研究 ” 项目的研究工作 , 在粉碎技术及装备设计 , 粉碎物在 SMC/BMC 中的应用技术等方面已取得阶段性成果。研制生产了 SCP - 640 型玻璃钢专用破碎机 , 处理能力为 300kg/h, 建立了一条 SMC 废弃物回收利用示范生产线 , 可回收利用 SMC 废弃物 30 吨 / 年。以下为一组回收料添加不同份数对 BMC 制品性能的影响 , 从表中可以看到 , 当回收料份数小于 40 份时 , BMC 制品的弯曲强度随着用量的增加没有明显影响 , 但是当回收料用量达到 40 份以上时 , BMC 制品的弯曲强度随着回收料用量的增加明显降低。

表 5 回收料添加量对 BMC 制品性能的影响

回收料 份数	弯曲强 度 /MPa	弯曲模 量 /GPa	拉伸强 度 /MPa	拉伸模 量 /GPa
0	81. 2	10. 7	24. 3	11. 4
5	75. 25	10. 6	28. 1	11. 8
10	105. 3	10. 9	21. 5	10. 9
15	105. 3	10. 9	21. 5	10. 9
20	75	11. 1	24. 2	12. 4
40	108. 6	12. 0	26. 8	12. 3
50	63. 6	8. 7	22. 3	10. 9
60	48. 4	8. 1	18. 8	10. 9

在物理回收方法中 , 复合材料废弃物的破碎设备研究是一个关键。废弃物在分捡出金属等异物解体后 , 依次要经过切断、破碎、粉碎 , 达到要求粒径后 , 方可作为填料使用。该技术主要受废弃物形状

的影响 , 另外 , 切割玻纤对刀刃的磨损 , 废弃物中金属等异物和污染状态等也有不同程度的影响。

日本四国工业技术研究所研究表明 , 复合材料废弃物的破碎按作用力方式分 , 有压缩型破碎、冲击型破碎、切断型破碎、压缩切断型破碎、冲击切断型破碎等方式。破碎条件不同会产生粒度不同的粉碎品。其中最有效的方法是用冲击切断破碎。

日本竹田化学工业公司最近研究开发成功一套破碎能力为 300kg/h 的粉碎专用设备。该设备在不使用过滤网的情况下 , 废弃物的破碎粒度为 40 ~ 50mm 。瑞士 SD 公司开发的双轴和单轴破碎机破碎能力为 1000 ~ 100000kg/h, 破碎粒度为 30 ~ 300mm , 并且粒度可调。

国内开展复合材料废弃物破碎技术研究的单位有北京玻钢院复合材料有限公司 , 在热固性 SMC (Sheet Moulding Compound) 制品的破碎方面积累了一定的经验。



图 3 剪切式破碎机

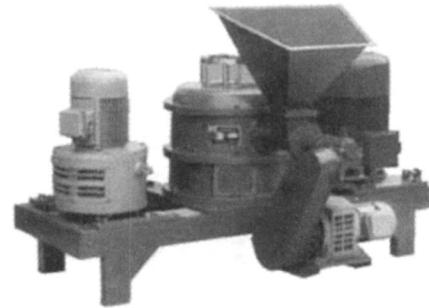


图 4 微粉机

2 综合回收处理技术

目前 , 国外先进的处理技术倾向于利用其他工业基础 , 综合使用以上方法 , 充分利用废弃物特点 , 同时回收能量、物质 , 最大程度地实现废弃物的回收

和利用。如水泥窑炉资源化处理技术^[3]。该方法通过将复合材料废弃物粉碎后加入到水泥窑炉中,水泥窑炉燃烧温度为800~1500,物料在高温区域的停留时间在一小时左右,有机物焚烧转化为能源,无机物转化为水泥原材料,实现复合材料废弃物的资源化处置。

复合材料废弃物水泥窑炉资源化处理技术的研究重点主要集中在复合材料废弃物的原材料化研究和燃烧配方设计上。有机物含量不同,必然导致无机物的残余量不同,无机物含量的波动有可能会影响水泥制品的性能。同时,重金属和酸性物质如氯固化到水泥晶格中必然会导致添加废弃物的水泥与普通水泥性能上的差异。日本对复合材料废弃物烧制的水泥性能方面的研究很多。日本秩父小野田公司进行了以复合材料废弃物为原料的水泥性能研究。研究表明,当复合材料废弃物灰分的添加量达到水泥用量的10%时,水泥的凝胶时间、抗折强度与普通水泥相比没有明显区别。

表6 水泥和FRP制品燃烧残渣的主要化学成分/%

化学成分	波特兰水泥	FRP制口燃烧残渣
CaO	64	17~40
SiO ₂	22	60~65
Al ₂ O ₃	5	0~20
Fe ₂ O ₃	3	/

为了充分利用复合材料废弃物燃烧产生的热量,复合材料废弃物燃烧配方设计也成为燃料化的研究重点。复合材料产品的种类很多,各个产品的有机物含量也各不相同,导致焚烧过程中所放出的热量不同,最终影响炉内烧结温度的波动。如果不能妥善处理烧结温度的波动,将影响生产的水泥的烧制工艺,最终影响水泥熟料的性能。试验表明,通过对复合材料废弃物分类后与废油、废烯烃等复合,将复合材料废弃物燃料的放热量调整到5000kcal/kg以上,可以满足水泥生产的需要。

3 结论

(1)复合材料废弃物的回收利用有多种方法,具体采用那种方法应依据废弃物的种类和回收单位的具体情况而定,但不管采用哪一种方法,都要先对废弃物进行破碎处理,对破碎设备的研究比较关键;

(2)在国家目前的宏观政策下,应大力发展复合材料废弃物的综合处理技术,实现废弃物的资源化回收利用。

参考文献

- [1] 焦斌,蔡晴等.热固性玻璃钢废弃物的回收利用[J].玻璃钢/复合材料,1997,(6):38~41.
- [2] 王继辉,邓京兰.热固性复合材料的回收与利用[J].玻璃钢/复合材料,1997,(5):37~40.
- [3] 高桥仪德,白淳岳.日本废旧复合材料再生利用现状[J].纤维复合材料,2007,(1):59~61.

RECYCLING TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIAL

XU Jia, SUN Chaoming

(Beijing FRP Research and Design Institute, Beijing 102101, China)

Abstract: This paper presents some methods of composite wastes recycling technology, compares the properties of several main methods which called chemical recycling, energy recycling, physical recycling and integrated approach. Points out that according to the country's current macroeconomic policy, integrated approach such as cement kiln recycling should be greatly developed.

Key words: composite; reuse; cement kiln recycling

(上接第108页)

OVERVIEW OF THE DEVELOPMENT FOR FIBER REINFORCE COMPOSITE WIND TURBINE BLADE

GAO Hui-huan

(Bright Crystals Technology INC, Beijing 100018, China)

Abstract: The current development of the wind power-generation and the fiber reinforce composite wind turbine blade at home and aboard is briefly introduced, then the blade material, structural and aerodynamics design, and molding of the technology are also elaborated. Finally the development of turbine blade is described.

Key words: fiber reinforce composite; wind power generation; turbine blade