

# 纤维增强热固性复合材料废弃物回收处理 技术及产业化现状

薛山

(中冶生态环保集团有限公司, 北京 100028)

**[摘要]** 随着纤维增强热固性复合材料废弃物日益增多,其回收利用处理问题已然成为工业界共同关注且亟待解决的新问题。本文介绍了当前国内外纤维增强热固性复合材料回收利用处理的主要技术方法原理,包括物理回收法、能量回收法和化学回收法,并进行了方法对比,结合实例分析了国内外相关技术研究进展及产业化现状,最后在总结未来纤维增强热固性复合材料回收处理发展趋势的基础上,提出了相应的建议。

**[关键词]** 纤维; 热固性复合材料废弃物; 回收利用; 化学回收; 物理回收; 能量回收; 玻璃钢; 产业化

**[中图分类号]** TB332 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2021)06-0055-05

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.06.012

## Recycling Technology and Industrialization of Fiber-reinforced Thermoset Composites Waste

XUE Shan

**Abstract:** With the increasing amount of waste from fiber-reinforced thermoset composites, their recycling has become another common concern of the industry, which requires urgent solution. The author herein introduced and compared the main technologies and methods for recycling fiber-reinforced thermoset composites at home and abroad, including physical recovery method, energy recovery method and chemical recovery method, analyzed with application cases the status quo of relevant technological research and industrialization at home and abroad, and proposed suggestions based on the industry's development trend.

**Key words:** fiber; thermoset composites waste; recycling; chemical recovery; physical recovery; energy recovery; fiber glass-reinforced plastics; industrialization

### 0 前言

纤维增强热固性复合材料是由玻璃纤维、碳纤维等无机纤维或芳纶纤维等高分子纤维以及混合纤维等充当增强纤维,采用热固性树脂充当基体所制造的复合材料,具有抗疲劳、耐腐蚀、密度低、强度高、可设

计性强等特点,现已广泛应用于诸多行业,如建筑工程、石油化工、装备制造、交通运输、能源环境、航空航天等,是我国发展较早且应用最早的复合材料<sup>[1]</sup>。

在纤维增强热固性复合材料行业蓬勃发展的同时,复合材料废弃物越来越多。热固性复合材料废弃物主要分为两类:一是热固性复合材料制品的边角废料,主要来源于产品的生产过程,每年产生量30~50万t;二是老化淘汰的热固性复合材料废弃物,占复合材料废弃物总量的70%以上,每年产生量100~200万t<sup>[2]</sup>。据统计,热固性复合材料约占我国总复合材料产量的50%,虽然占比正逐年下降,但总保有量依然巨大,达2000万t以上<sup>[3]</sup>。尤

**[收稿日期]** 2021-06-01

**[作者简介]** 薛山(1991—),男,江西黎川人,硕士,工程师,主要从事生态环境领域市场投资工作。

**[引文格式]** 薛山.纤维增强热固性复合材料废弃物回收处理技术及产业化现状[J].有色冶金节能,2021,37(6):55-59.

其是近年,随着我国大批量复合材料制品结束服役期以及“后疫情时代”新基建项目的大力推进,将有更多的废弃物产生。

但由于纤维增强热固性复合材料生产工艺的特殊性,其固化后会形成一种三维网状交联结构,不溶不熔且无法再塑,导致复合材料废弃物回收非常困难,进而造成严重的资源浪费,甚至引起环境污染。该问题已然成为制约复合材料发展的瓶颈。因此,寻求高效、可靠的纤维增强热固性复合材料废弃物的回收处理技术已成为国内外研究的热点。

## 1 纤维增强热固性复合材料废弃物回收处理技术分类

虽然我国对纤维增强热固性复合材料的应用较早,但受限于技术水平,早期只能通过简单粗犷的填埋方式来处理纤维增强热固性复合材料废弃物,但这种处理方式无疑会侵占大量的土地资源且易造成环境问题。随着研究的深入,纤维增强热固性复合材料的回收处理技术得到了较大发展,现阶段主流回收处理技术主要有3类:物理回收法、能量回收法和化学回收法,其大体工艺流程如图1所示。

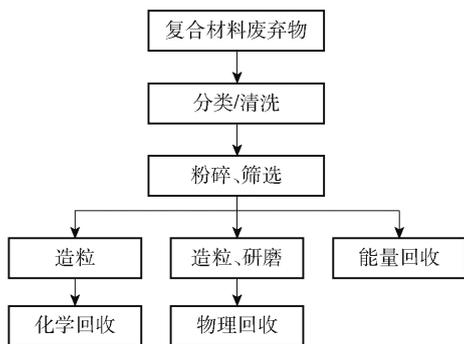


图1 回收方法工艺流程

### 1.1 物理回收法

物理回收法是指通过机械力将纤维增强热固性复合材料废弃物以分选、清洗、切割、破碎等方式,获得短纤维、颗粒、粉末等物质,再重新熔融造粒或加工成新制品的方法。

通常来说,复合材料废弃物必须首先利用机械设备,如切割机等切碎成可用的块状<sup>[4]</sup>。一般而言,业内的处理标准是将其切割为10 cm × 20 cm的块状废弃物,当然也可视后续处理需求而调整尺寸。之后,再将切割后的块状废弃物用不同的机械设备制成粒料或粉末,这些粒料或粉末可以作为复合材料的填料,从而达到回收的目的。作为填料使用时,

由于可能会导致材料性能的降低和成本的提高,添加数量(通常不超过15%)和应用领域较为受限。

### 1.2 能量回收法

有研究报告<sup>[5]</sup>表明,以环氧、聚酯为首的一系列聚合物的热值足以使其作为能源燃烧。能量回收法就是基于此,将可燃的复合材料废弃物采用焚烧等方式,将其热能转化为其他能量的一种回收方法。最典型的做法就是将废弃复合材料焚烧,将其热能转化为蒸汽能或电能加以利用。

### 1.3 化学回收法

化学回收法是指通过化学反应,促使纤维增强热固性复合材料废弃物中的树脂基体降解成小一级单位(如低聚物或小分子化合物),从而达到与纤维、填料等分离,实现回收再利用的方法。化学回收法能最大限度地回收复合材料中的增强纤维、树脂及填料,是目前最有发展前景的纤维增强热固性复合材料废弃物回收处理技术<sup>[6]</sup>。化学回收法中,目前应用较广泛的有热裂解法、流化床法和溶剂解离法等。

1)热裂解法是将纤维增强热固性复合材料废弃物置于N<sub>2</sub>等惰性气氛中进行热分解的方法,热裂解温度通常设定为300~800℃。热裂解的时间和温度是影响树脂基体解聚过程和纤维完整度的重要因素<sup>[3]</sup>。

2)流化床法是将纤维增强热固性复合材料废弃物置于流化床反应器内,通入高温空气热流将树脂基体热分解,并采用旋风分离获得增强纤维的方法。采用该方法回收的纤维表面比较干净,对于含金属等杂质的纤维增强热固性复合材料废弃物的处理效果较好,且可连续操作。

3)溶剂解离法则采用溶剂将纤维增强热固性复合材料废弃物中的树脂基体,使其降解成可溶性物质,从而实现纤维的分离和回收。

综上,物理回收法、能量回收法、化学回收法的对比见表1。

## 2 回收处理技术研究及产业化现状分析

### 2.1 国外回收处理技术研究及产业化现状分析

在国外发达国家,纤维增强热固性复合材料废弃物回收处理技术早已备受关注,基本已经形成较为稳定的研发及产业模式,以政府资助及各大企业合资共建为主。国外回收处理技术主要集中在物理回收及化学回收两种方式,其研究方向分为两个方

表1 复合材料废弃物回收方法对比

方法	物理回收	能量回收	化学回收
适用范围	未被污染的废弃物	有机物含量高的废弃物	多类型复合材料废弃物
回收产物	短纤维、颗粒、粉末	热量	纤维、热解气、热解油等
用途	填料、铺路材料等	发电、热源	燃料、填料等
优点	成本低、工艺简单、无污染	经济性好、工艺简单	适用性广、经济性好、回收率高
缺点	经济性差、回收率低	成本高、环境污染、资源浪费	成本高、工艺复杂

面:一是研究复合材料废弃物处理的新工艺、新技术;二是开发可降解、可再生、可循环使用的新材料。目前,美国、欧洲及亚太地区的复合材料回收处理产业已形成较大规模,技术日趋成熟。

### 2.1.1 物理回收

欧洲 ERCOM 公司早在 1991 年就建立了复合材料废弃物回收利用的体系,其研发的连续粉碎机是欧洲最早用于复合材料废弃物破碎回收的实用化机械设备。该设备以粉体输送作为其关键技术,分为粗粉碎和细粉碎两个系统。粗粉碎的产品粒径约 5 cm,破碎能力约 3 t/h。细粉碎系统主要选用锤磨式分级破碎工艺,产出 3 种粒径级别的纤维和粉末的再生品<sup>[7]</sup>。在此之后,随着欧洲新的废弃物法规对填埋和焚烧等传统处理方法的进一步规范和引导,欧洲 GPRMC 及其联合体正式引入“欧洲复合材料循环”概念,主要目标是探寻最经济的方法处理欧洲域内玻璃钢废弃物,在实现环境保护的同时为玻璃钢回收开发新的经济的可行性市场<sup>[8]</sup>。

德国作为欧洲复合材料回收技术的先行者,其产业化路线被其他欧盟成员国纷纷效仿。德国 Mercedes-Benz 公司在全国的汽修店推广了一套复合材料废弃物回收系统,采用收集、分类、清洗、粉碎、加工和新产品开发的工作流程回收和循环利用车辆塑料部件,制造新的 PP、PC、PUR、SMC 等材料。2010 年,Telekom 公司也独辟蹊径,研发了回收电话亭和电器盒的分解系统,到目前为止,估计德国已有 40% 的废旧电话亭被回收利用<sup>[9]</sup>。

美国 Seawolf Design 公司所属的 FRP Equipment 公司也研发制造了一系列玻璃纤维增强塑料的回收设备,生产线规格 91.44 ~ 152.40 cm,最大生产能力可达 1.8 t/h。该套生产线能够在不破坏玻璃纤维完整性及物性的基础上,实现纤维与废弃物产品分

离,回收的玻璃纤维可再次作为原料进行二次生产。整个回收过程废料少,且回收物无需再处理,因此极大降低了处理成本<sup>[10]</sup>。

日本复合材料回收产业也相对成熟,废弃物粉碎后作为填料或水泥添加剂回收利用是两种主流的处理方式。日本秩父小野田公司对复合材料废弃物替代水泥原料进行了研究。研究表明,当复合材料废弃物灰分的添加量不超过总量 10% 时,水泥产品的理化特性不会发生明显的改变<sup>[11]</sup>。另外,日本强化塑胶协会还成立了再资源化研究中心,专门研究废料回收,并协同政府共投入 1.8 亿日元建设了回收工厂,实现规模化回收<sup>[12]</sup>。

### 2.1.2 化学回收

近年,随着技术发展,越来越多的国家提倡使用化学回收的方式对纤维增强热固性复合材料废弃物进行回收利用。继美国 SMC 汽车联盟通过高温回收各类无机纤维、碳残留物而发展热裂解法后<sup>[13]</sup>,丹麦的 ReFiber 公司尝试利用热裂解-气化法回收风电叶片中的玻璃纤维及产生的热量<sup>[14]</sup>。将废弃的风电叶片切碎后放入 500℃ 的回转炉中进行无氧气化,产生的气体可用于发电或加热回转炉。

英国诺丁汉大学的 Pickering 等开发流化床法处理废弃的碳纤维复合材料:将废弃材料破碎后加入流化床反应器,以空气作为流化气体,将碳纤维从复合材料中吹出并收集<sup>[15]</sup>。此工艺回收的碳纤维杨氏模量不变,拉伸强度为新碳纤维的 70% ~ 80%,产品质量稳定,且二次利用价值较高。目前,这种工艺正在美国、欧洲等地实现产业化。

在溶剂解离法方面,较为成功的也是英国诺丁汉大学开发的超临界丙醇工艺<sup>[16]</sup>。此工艺回收的碳纤维质量和新碳纤维基本一致,但该工艺需要在高压的环境下进行,反应条件、安全性较低,回收成本较高,尚未实现产业化。但值得注意的是,日立化成工业株式会社改进创新以苯甲醇为溶剂,以磷酸钾为催化剂,在温度 200℃、常压下,只需 10 h 左右,即可实现环氧树脂基体的完全解离。目前该技术中试已完成,正在着手进行规模化生产。

## 2.2 国内回收处理技术研究及产业化现状分析

针对我国在复合材料废弃物回收方面的研究现状,2015 年国家工信部印发《产业关键共性技术发展指南(2015 年)》,其中重点提到了碳纤维复合材料废弃物低成本回收及应用技术;2016 年,在《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》以及《“十三

五”节能减排综合工作方案》中均对复合材料废弃物循环利用产业做出了重要的指导;2017年,发展改革委等14部委联合印发《循环发展引领行动》,特别强调,要开展复合材料废弃物回收利用示范。政策发布越来越密集,表明国家重视程度也越来越高。回溯发展史,已经有许多国内研究机构及企业进行了复合材料废弃物回收再利用方面的课题研究。

### 2.2.1 物理回收

2001年,北京玻璃钢研究设计院承担了国家科技部“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<sup>[17]</sup>。该项目着眼于玻璃钢复合材料废弃物回收,希望通过专业细分领域的试验,以点带面,向国家整个复合材料行业推广一套可复制的复合材料废弃物回收再利用技术,助力行业可持续发展。目前该项目已研制生产了SCP-640型玻璃钢专用破碎机,处理能力为300 kg/h,建立了一条热固性废弃物回收利用示范生产线,可回收利用SMC废弃物30t/a。目前,在枣强县等复合材料产业传统聚集地,也有一批企业开展过或正在针对物理回收法的产业化进行攻关,但由于物理回收法只适用于未被污染和破坏的废弃物,实用性和有效性受到限制,因此未能大规模推广。

### 2.2.2 能量回收及化学回收

国内针对能量回收及化学回收技术的研究,也已经取得了一定成果。王凤奎<sup>[18]</sup>发明了一种玻璃钢热解回收装置及方法,其主要工艺是将玻璃钢在无氧条件下加热至300~600℃,继而产生油气混合物,经分离后,得到热解油和燃烧残渣。整个工艺回收成本适中,效果较好。但值得注意的是,该工艺较为复杂,所使用的物料具有毒性,且热解油产品质量较差。基于此工艺,不少公司通过中试研发改进,处理常见的SMC废弃物,试验效果总体较好,所得产品具备一定的经济价值。

东华大学<sup>[19]</sup>以回收碳纤维的表面含氧官能团、表面形貌、拉伸强度及表面张力等性能作为表征向量,研究了不同温度、压力条件下流化床法、超临界丙醇法对碳纤维的回收效果。试验表明,上述方法对于复合材料回收效果明显,但存在反应条件苛刻、回收成本高昂等现实问题。

为解决反应条件苛刻的问题,宁波材料所成功找到一种低温低压自加速回收法,即利用一种低毒性、低腐蚀性的混合溶液,在低温、低压条件下,通过两步法实现复合材料的高效分解和回收,环氧树脂

降解率达90%以上,而回收纤维的力学性能只损失10%左右。

中科院长春应用化学研究所<sup>[20]</sup>采用按1:10配比的氢氧化钾与苯酚混合物作催化剂,在温度315℃、压力9 MPa条件及超临界水的作用下,同样使碳纤维复合材料环氧树脂得以降解,降解率高达95.2%,且回收的碳纤维拉伸强度保留完好。

尽管国内复合材料废弃物的回收再利用技术取得较快的发展,但目前报道的方法均或多或少存在一些缺陷,加之我国的复合材料生产、使用及回收过程中依然存在一些不规范的环节,因此还未形成大规模的产业集群效应。但也应该看到,近年国家利好政策不断引导复合材料健康有序发展,势必会给复合材料回收行业带来新的生机。

## 3 复合材料回收利用前景及发展趋势

经过近百年的发展历程,纤维增强热固性复合材料正作为一类必不可少新型材料在国家建设及国民经济各大领域中发挥越来越重要的作用。与此同时,复合材料的回收利用工作也正愈发成为复合材料工业与绿色经济、循环经济当中不可或缺的一环。2017年,工信部、科技部先后印发《新材料产业发展指南》《“十三五”材料领域科技创新专项规划》;2020年,工信部提出《重点新材料首批次应用示范指导目录(2019年版)》,均对复合材料回收利用问题指明了思路,鼓励企业大力开展应用研究,加强回收处理技术创新,实现智能化、绿色化转型发展。当前,我国正进入复合材料集中淘汰期,无疑将出现大量的回收利用需求,面对前景如此广阔的产业,发展、创新复合材料废弃物回收利用技术,对行业、企业长远发展具有积极意义。

结合国外的发展历程及我国当前实际,纤维增强热固性复合材料回收利用产业发展可能会形成以下几个较为明显的趋势:

1)随着产业链如玻璃纤维、复合材料等上下游行业的有机延展融合,未来纤维增强热固性复合材料回收将与原料选择、产品设计、生产加工等一系列流程整合为一个整体产业,即在设计和制造端考虑将来废弃物的回收和再利用。

2)回收产业将向专一化、集约化、高附加值化转变。专一化体现处理废弃物种类的专一化、处理方式的专业化等,这样有助于降低技术和经济成本;集约化体现在废弃物回收渠道集中、回收处理基地

聚集等方面;高附加值化则是倾向回收高收益废弃物及加强回收产品的经济效益。

3)随着纤维增强热固性复合材料回收技术的发展,未来将逐渐衍生出结合多种处理方法的大型区域性基地,如枣强、安丘等产业集聚区。

4)通过产业结构调整及优化,热固性复合材料废弃物回收市场规模将不断扩大,热固性复合材料回收专业化、差异化不断增强,未来重点将集中在新能源、轻质建材、医疗器械、电气绝缘、农牧养殖等领域。

## 4 结束语

总体上看,我国在纤维增强热固性复合材料废弃物回收处理技术研发方面已经取得了一定的成绩,但在产业化进程上与国外发达国家相比仍存在较大差距。实现复合材料行业的资源综合利用产业化,寻求社会效益与经济性的平衡,是解决行业可持续发展问题的重要手段。

在此提出以下三方面的建议:1)要重视纤维增强热固性复合材料回收处理技术的研发,以技术创新作为企业生存发展、创造效益的基础,形成产学研用体制,以政策鼓励或倒逼的机制激发回收处理技术产业化的内生动力;2)开展示范推广,汇集国内已有的纤维增强热固性复合材料回收处理的先进技术 with 装备,以政策指导或行业推荐的方式遴选一批示范生产线,在河北冀州、山东武城、河南沁阳等各大产业聚集区及各骨干生产企业加以复制、推广;3)通过行业协会向上级主管部门反映业界声音,利用课题研讨等方式,探寻行业纵深发展新业态,同时紧抓“十四五”规划编制机遇期,努力提高解决复合材料废弃物资源化利用问题的高度和广度,积极争取国家相关政策支持。

### [参考文献]

- [1] 秦杰,孟欣,田学勤. 热固性复合材料废弃物资源化利用产业发展趋势[J]. 建材发展导向, 2019, 17(12):4-7.
- [2] 段志军,段望春,张瑞庆. 国内外复合材料回收再利用现状[J]. 塑料工业, 2011, 39(1):14-18.
- [3] 张力,张以河,王雷,等. 热固性树脂基复合材料的资源化再利用进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(8):106-113.
- [4] DOSS N L, HABIB S, NOSSEIR M H. Synthesis, crosslinking and degradation of some unsaturated polyester resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987, 34(3):1117-1124.
- [5] 吕钧炜,王斌,马琪,等. 纤维增强热固性聚合物基复合材料回收方式初探[J]. 中文科技期刊数据库(文摘版)自然科学,2017(2):00012.
- [6] 徐伟,袁琨. 复合材料废弃物回收技术发展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(2):102-104.
- [7] HARRIS B. A perspective view of composites material development[J]. Materials and Design, 1991, 12(5):259-272.
- [8] MARSH G. Europe gets tough on end-of-life composites[J]. Reinforced Plastics, 2003,47(8):34-39.
- [9] 李庆平. 德国复合材料废弃物的回收与利用[J]. 玻璃钢/复合材料, 1999(1):48,50.
- [10] 郭军. 国内外复合材料废弃物回收技术与发展现状[J]. 科技创新导报, 2011(33):99-100.
- [11] 田立娜. 纤维增强聚合物基复合材料的回收与再利用[J]. 硅谷, 2009(3):107-109.
- [12] 高桥仪德,白淳岳,张淑萍,等. 日本废旧复合材料再生利用现状[J]. 纤维复合材料, 2007(001):59-61.
- [13] CUCURAS C N, FLAX A M, GRAHAM W D, et al. Recycling of thermoset automotive components[C]//International Congress & Exposition. 1991.
- [14] KARI Larsen. Recycling wind turbine blades[J]. Renewable Energy Focus, 2009,9(7):70-73.
- [15] JIANG G, WONG K H, PICKERING S J. Study of a fluidised bed process for recycling carbon fibre from polymer composite[C]//Proceedings of 7th World Congress for Chemical Engineering. Glasgow, UK, 2005.
- [16] JIANG G, PICKERINGS J. Recycling carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical 1-propanol[C]//16th International Conference on Composite Materials. Kyoto, Japan, 2007.
- [17] 徐佳,孙超明. 树脂基复合材料废弃物的回收利用技术[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(4):100-103.
- [18] 王凤奎. 玻璃钢热解回收装置及其方法: 200910087824. 6[P]., 2009-06-26.
- [19] YANG Y X, BOOM R, IRION B. Recycling of composite materials[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012, 51(6):53-68.
- [20] LIU Y, LIU J, JIANG Z W. Chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy resin composites in subcritical water: Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(3):214-220.