

Современные методы утилизации полимерных композиционных материалов

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»

Проведен анализ современных методов утилизации полимерных композиционных материалов. Показано что с точки зрения эффективности переработки и обеспечении экологической чистоты процесса наиболее перспективным является применение технология на основе высокотемпературного пиролиза. Обоснован состав установки для высокотемпературного пиролиза полимерных композиционных материалов. Сформулированы направления исследования для обоснования параметров и технологических режимов работы установки для высокотемпературного пиролиза ПКМ предложенной схемы.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, утилизация, высокотемпературный пиролиз, экологическая чистота.

Введение

Повышение объема применения композиционных материалов (КМ) является четко сформировавшейся тенденцией развития современных самолетов (рис. 1), направленной на повышение их топливной эффективности.

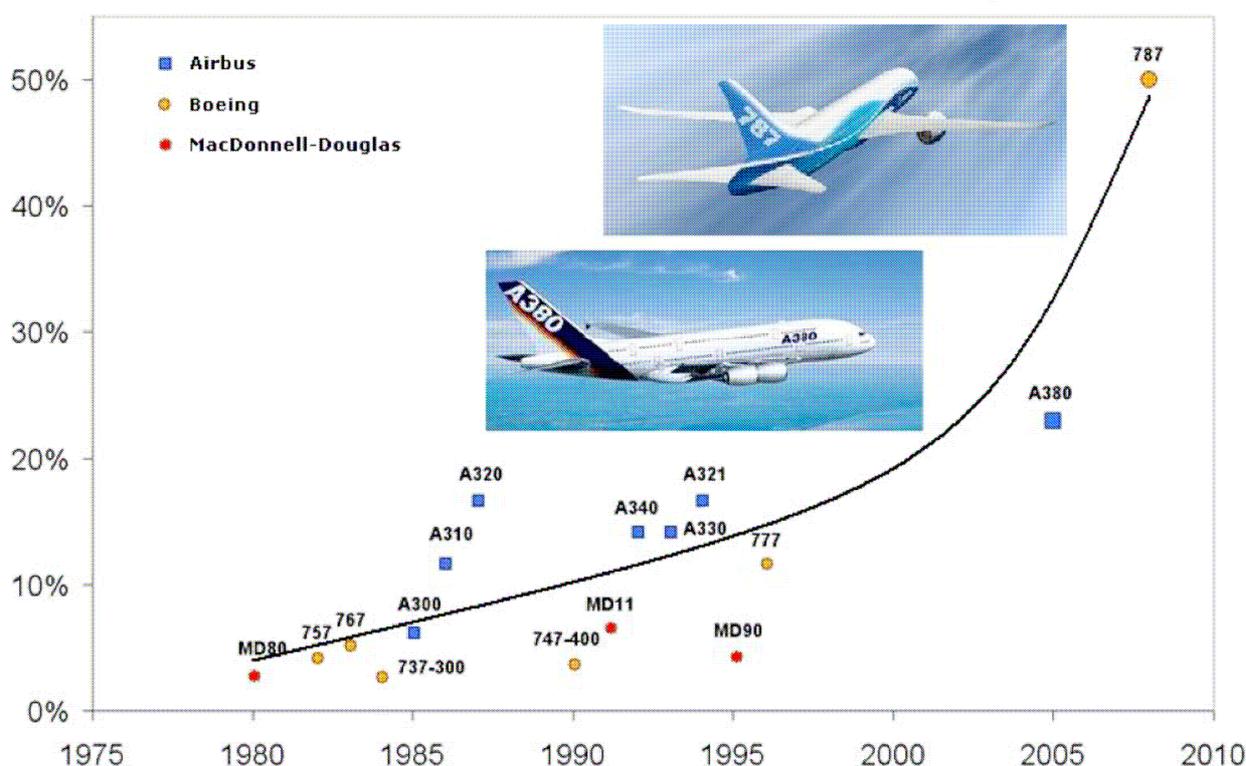


Рис. 1. Объемы применения КМ в конструкциях самолетов

Благодаря развитию методов проектирования и изготовления конструкций из композиционных материалов началось интенсивное проникновение композитов в традиционные отрасли промышленности – транспорт, машиностроение, строительство. Опубликованные прогнозы роста рынка углеродного волокна показывают, что мировой спрос в 2020 году может составить до 340 000 тонн в год. При цене менее 10 USD за килограмм объем мирового потребления композиционных материалов на основе углеродных волокон только в автомобилестроении может вырасти до 10 млн. тонн в год. Это делает КМ основными материалами следующего технологического уклада.

Несмотря на очевидные преимущества использования ПКМ существует, сдерживающая их широкое применение – утилизация. Объем подлежащих утилизации ПКМ по различным оценкам может достигать 10...15% от годового производства, что с учетом приведенных выше оценок может составлять десятки тысяч тонн. Несмотря на большое количество исследований до настоящего времени не созданы эффективные промышленные технологии утилизации ПКМ. Проблема осложняется еще и тем, что многие разрабатываемые процессы связаны с образованием высокотоксичных соединений.

Целью настоящей работы является анализ современных методов утилизации ПКМ и определение перспективных подходов для создания экологически безопасных технологий их рециклинга.

1. Классификация современных методов утилизации ПКМ

Если рассматривать классификацию современных методов утилизации КМ в целом, из них можно выделить три основные группы: физические, химические и термические методы (рис. 2). Среди физических методов кроме методов механического дробления можно выделить радиационные методы, основанные на способности разложения реактопластовых матриц под действием высокоэнергетических потоков частиц. Исследования в этом направлении ведутся в США [1,2], однако сложность технологического оборудования заставляет сомневаться в том, что такой подход может привести к созданию коммерчески эффективной промышленной технологии.

Предпринимаются попытки применения для утилизации КМ химических методов, основанных на деполимеризации связующего [3,4]. В этом направлении достигнуты некоторые успехи. В частности, можно выделить исследования, проведенные в Ноттингемском университете [5]. Исследования продолжаются, в том числе в рамках Европейских и международных проектов AFRECAR, EURECOMP.

Примером успешного развития термokatалитического метода переработки КМ является технология, разработанная фирмой Adherent Technologies Inc. (ATI). Полученное волокно является коротким (рис. 3), однако в мире существует нарастающий спрос на такое сырье, что делает процесс коммерчески перспективным. Недостатком метода является высокая токсичность применяющихся реагентов, сложность оборудования, вызванная необходимостью вести процесс при высоких давлениях (до 3,5 МПа в процессе ATI [6]).

Недостатком традиционных для переработки муниципальных отходов термических методов (сжигания и газификации) является уничтожение наиболее ценных составляющих КМ (табл. 1). Поэтому более перспективными являются процессы, позволяющие в качестве продукта переработки получать волокна КМ.

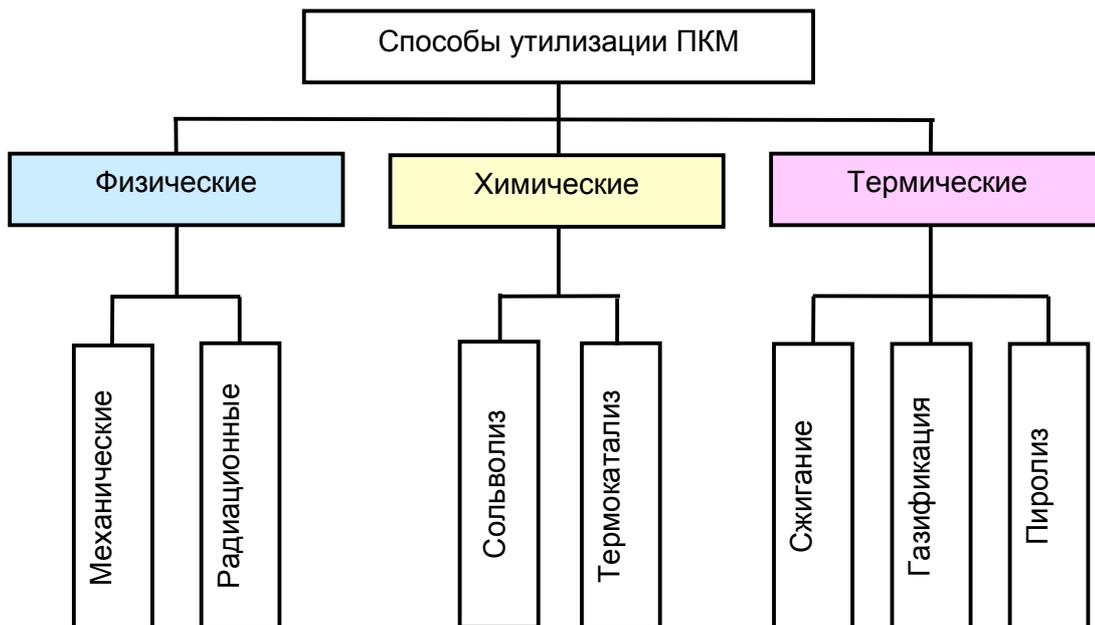


Рис. 2. Классификация современных методов утилизации ПКМ

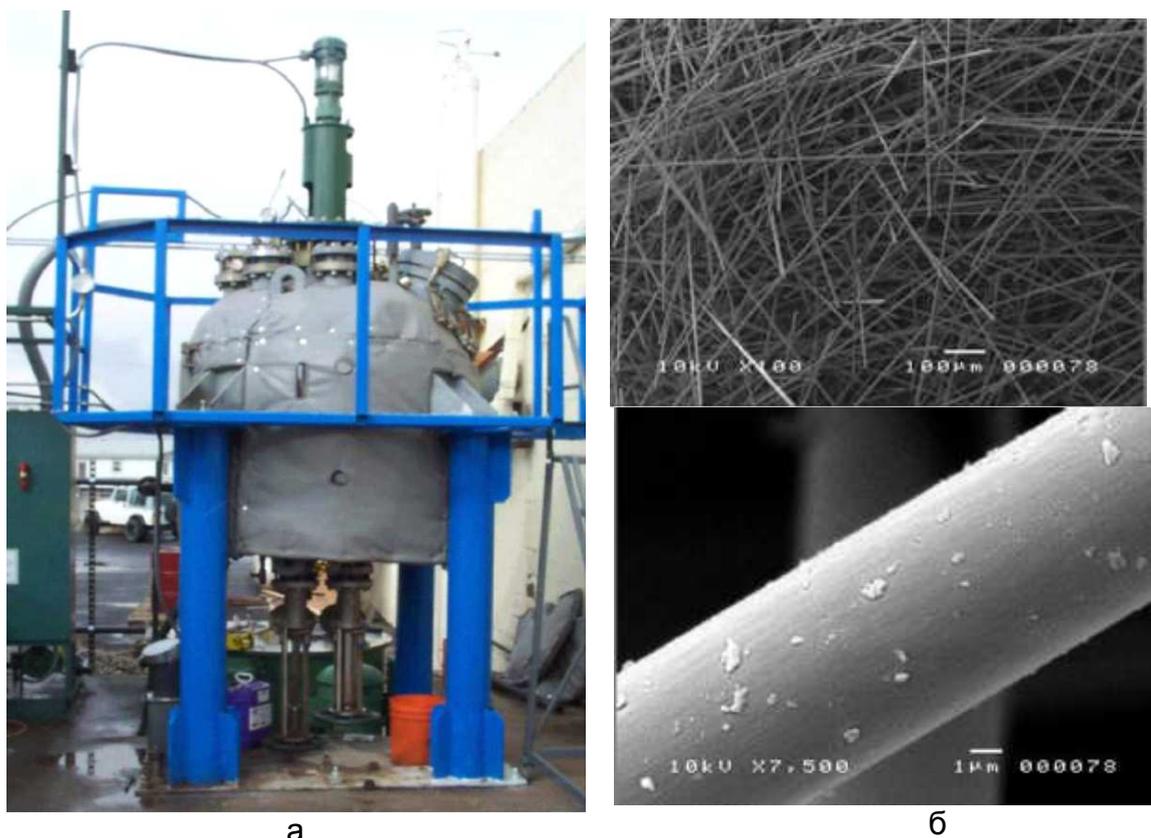


Рис. 3. Внешний вид каталитического реактора и углеволокна, полученного в ходе переработки по технологии Adherent Technologies Inc.

С этой точки зрения перспективна переработка КМ методом сухого пиролиза –термического разложения связующего без доступа кислорода. Продуктом

переработки в таком процессе является волокно. Нагрев в таком процессе может производиться с помощью электрической дуги, токов высокой частоты или применением теплоносителей.

Таблица 1

Сравнительная стоимость продуктов переработки углепластика

Вид конечного продукта	Рыночная стоимость, USD
Энергия (электрическая и тепловая)	50 из 1 т
Наполнитель для пластмасс, резин и т.п.	50 за 1т
Стекловолокно	1000 за 1 т
Углеволокно	10000 за 1 т

Термические методы утилизации ПКМ в зависимости от содержания кислорода разделяются на методы сжигания (при содержании кислорода близком или превышающем стехиометрическое), газификации (при недостатке кислорода) и пиролиза (отсутствие кислорода) (рис. 4).



Рис. 4. Особенности и продукты термических методов утилизации ПКМ

Особенности процессов приводят к тому, что результатом переработки являются различные продукты. Сжигание – скорее процесс ликвидации ПКМ. Единственным продуктом, который может быть использован в этом процессе, является тепло. Однако на практике организовать эффективный процесс сжигания ПКМ трудно, особенно для материалов на основе стекловолокна и им подобных. Количество горючих веществ в них недостаточно для поддержания реакции горения.

Поэтому при сжигании ПКМ, как правило, вводятся в качестве добавок в некоторые технологические процессы, например, для этих целей используются печи производства цемента. Разработаны также специальные виды печей для сжигания ПКМ: с подом, вращающиеся, с циркулирующим потоком, с псевдооживлением, с распылением, с огнеупорными насадками.

Получаемый при газификации синтез-газ используют для производства тепловой и электрической энергии. По имеющимся данным, газа, полученного из одной тонны твердых бытовых отходов при помощи плазменной газификации, достаточно для производства более чем 1 МВт электроэнергии [].

При переработке ПКМ такие характеристики достижимы в случае газификации углепластиков. Для стеклопластиков, как уже было отмечено, содержание газифицируемых материалов недостаточно для создания коммерчески эффективного процесса. Недостатком как сжигания, так и газификации является уничтожение наиболее ценных составляющих ПКМ. Поэтому более перспективными являются процессы, позволяющие в качестве продукта получать волокна КМ.

С этой точки зрения перспективна переработка ПКМ методом сухого пиролиза термического разложения связующего без доступа кислорода. Нагрев обеспечивают с помощью электрической дуги, токов высокой частоты или применением теплоносителей. В зависимости от температуры, при которой протекает процесс, различается:

1. Низкотемпературный пиролиз или полукоксование (450–550°C). Для данного вида пиролиза характерен максимальный выход жидких и твердых остатков и минимальный выход пиролизного газа

2. Среднетемпературный пиролиз или среднетемпературное коксование (до 800 °C) дает выход большего количества газа и меньшего количества жидких и твердых фракций.

3. Высокотемпературный пиролиз или коксование (900–1050°C) с минимальным выходом жидких и твердых продуктов и максимальной выработкой пиролизного газа.

Лидерами в разработках процессов переработки конструкционных ПКМ методом пиролиза является компания Recycled Carbon Fibre Ltd. (Великобритания). Компанией отработан технологический процесс низкотемпературного пиролиза ПКМ на основе стекловолокна. Процесс идет при температурах до 475°C в среде инертного газа (азот). В 2009 году фирма объявила о создании промышленной переработки углепластиков на установке низкотемпературного пиролиза собственной конструкции. Однако согласно [6, 7] одним из недостатков этой установки является неравномерность температуры в пространстве реактора (до 30%), что затрудняет стабильную переработку.

Кроме того, недостатком является невысокая эффективность теплопередачи между КМ и горячим газом, являющимся передающей средой в данном технологическом процессе. Дополнительной проблемой является образование диоксинов. С точки зрения современных знаний, постулировано их образование при условии протекания любого химического процесса горения или пиролиза органических веществ в присутствии хлора.

Согласно Директиве Европейского парламента № 2000/76/ЕС от 4 декабря 2000 г. по поводу термических методов переработки диоксиногенных отходов сказано следующее. Объекты сжигания должны функционировать таким образом, чтобы образующийся находился при температуре не менее 850°C в течение минимум 2 секунд. С учетом этого следует рассмотреть возможность реализации процессов высокотемпературного пиролиза КМ, обеспечивающих реализацию указанных требований. Такие процессы могли бы быть созданы на основе высокотемпературного пиролиза в расплавах солей или шлаков с использованием плазменных нагревателей для стабилизации температуры расплава.

2. Перспективы развития технологий утилизации ПКМ на основе высокотемпературного пиролиза

Разработка таких технологий может быть достигнута за счет проведения пиролиза в расплаве (солей, щелочей или других материалов). Как указано в [8], перспективная установка для экологически безопасной утилизации ПКМ может быть основана на следующих ключевых решениях:

- плазменная термостабилизация расплава;
- применение МГД перемешивания для исключения перегрева теплоносителя;
- использование двухступенчатой системы газоочистки на базе эмульсионных фильтров с совмещением на первой ступени функций закалки продуктов реакции и предварительной очистки отходящих газов;
- использование системы газогидратной водоочистки в замкнутой системе оборота технологической воды.

Интеграция данных технических решений должна обеспечить коммерчески эффективное получение волокон из отходов КМ с нулевой эмиссией в окружающую среду. При изменении технологических режимов оборудование может использоваться для переработки практически любых токсических отходов.

При таком способе время разложения связующего может быть сокращено до десятков секунд. Для термостабилизации расплава предполагается использование плазменного подогрева, совмещенного с. Известные результаты переработки отходов алюминиевых сплавов показывают, что применение МГД перемешивания позволяет избежать перегрева расплава. Кроме того, при реализации предлагаемого метода предусматривается использование инновационного способа очистки отходящих газов. Способ основан на совмещении функции закалки высокотемпературного потока (сверхбыстрого охлаждения с «проскакиванием» зоны образования диоксинов) и очистки в эмульсионных фильтрах.

Все элементы технологического процесса по отдельности испытаны на практике и подтвердили свою работоспособность. Однако их комбинация в единой системе до настоящего времени не рассматривалась.

Известны исследования, посвященные математическому моделированию течения электропроводных сред в МГД постановке. Однако до настоящего времени не рассматривались вопросы плазменной термостабилизации расплава совместно с МГД перемешиванием. Проведение таких исследований возможно методами математического моделирования, что позволит получить новые научные результаты для дальнейшего создания реакторов для утилизации КМ. Эти же результаты могут быть использованы при создании оборудования для утилизации токсических отходов.

На настоящее время не известны сведения о режимах переработки КМ в расплавах. Для этого необходимо проведение экспериментальных исследований. На основе полученных результатов будет возможно оценить перспективы реализации предлагаемого подхода при создании промышленного оборудования для утилизации конструкций из КМ.

В случае успеха исследований по предложенным направлениям возможно создание промышленного оборудования для утилизации конструкций из КМ. При этом будет обеспечена полная экологическая безопасность процесса с нулевой эмиссией потенциально опасных продуктов переработки.

3. Заключение

1. Проведен анализ современных методов утилизации ПКМ. Показано что с точки зрения эффективности переработки и обеспечения экологической чистоты процесса наиболее перспективным является применение технологии на основе высокотемпературного пиролиза.

2. Обоснован состав установки для высокотемпературного пиролиза ПКМ со следующими основными элементами:

- плазменная термостабилизация расплава;
- применение МГД перемешивания для исключения перегрева теплоносителя;
- использование двухступенчатой системы газоочистки на базе эмульсионных фильтров с совмещением на первой ступени функций закалки продуктов реакции и предварительной очистки отходящих газов;
- использование системы газогидратной водоочистки в замкнутой системе оборота технологической воды.

3. Сформулированы направления исследований для обоснования параметров и технологических режимов работы установки для высокотемпературного пиролиза ПКМ предложенной схемы.

Список литературы

1. Paul T. Williams. Recycling Aerospace Composites for Recovery of High Value Carbon Fibres and Resin Chemicals/ P.T. Williams// The University of Leeds, 2011. — 21 p.

2. Recycled Carbon Fibre Ltd, Guidelines for the packaging and delivery of carbon fibre composite waste to recycled carbon fibre ltd, 2010, <http://www.recycledcarbonfibre.com/>

3. Retech Inc., Plasma Centrifugal Furnace. Applications Analysis Report. Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, June 1992, 50p. www.epa.gov/ordntrnt/ORD/SITE/reports/540a591007/540a591007.pdf

4. Milled Carbon Ltd, Recycling solutions for cured and uncured carbon fibre composites, WingNet September 2007, <http://www.afraassociation.org/>

5. Pickering S.J. Recycling technologies for thermo set composite materials—current status/ S.J. Pickering// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37, 2006. — P. 1206-1215

6. Composites Recycling: Market Opportunity Analysis, April 2010. — 4 p. adherent-tech.com/

7. Joseph Paul Heil. Study and analysis of carbon fiber recycling/ J.P. Heil// Graduate Faculty of North Carolina State University, 2011. — 154 p.

8. Гарин В.О. Перспективные схемы установок для плазменной утилизации деталей летательных аппаратов из композиционных материалов [Текст] / В.О. Гарин, Ю.А. Богославец // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии. – Х.: НАКУ «ХАИ». – 2010. – Вып. 47. – С. 105 – 114.

Рецензент: д-р техн наук, профессор Кобрин В.Н., Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков

Поступила в редакцию: 05.09.11

Сучасні методи утилізації полімерних композиційних матеріалів

Проведено аналіз сучасних методів утилізації полімерних композиційних матеріалів. Показано що з точки зору ефективності переробки та забезпечення екологічної чистоти процесу найбільш перспективним є застосування технології на основі високотемпературного піролізу. Обґрунтовано склад установки для високотемпературного піролізу полімерних композиційних матеріалів. Сформульовано напрями досліджень для обґрунтування параметрів і технологічних режимів роботи установки для високотемпературного піролізу ПКМ запропонованої схеми.

Ключові слова: полімерні композиційні матеріали, утилізація, високотемпературний піроліз, екологічна чистота.

Modern methods of disposal of polymer composite materials

The analysis recovery modern methods of polymer composite materials. It is shown that in terms of processing efficiency and ensure environmental cleanliness of the process is the most promising application of technology based on high-temperature pyrolysis. Justified for the installation of high-temperature pyrolysis polymeric composite materials. Areas of research are formulated to support parameters and technological conditions of the plant for high-temperature pyrolysis PCM proposed scheme.

Keywords: polymer composite materials, recycling, high-temperature pyrolysis, environmental cleanliness.