



УДК 678.8:658.567

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9

## **ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)**

**А.В. Петров**

*кандидат химических наук*

**М.С. Дориомедов**

*кандидат технических наук*

**С.Ю. Скрипачев**

**Август 2015**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 678.8:658.567

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9

*А.В. Петров<sup>1</sup>, М.С. Дориомедов<sup>1</sup>, С.Ю. Скрипачев<sup>1</sup>*

## **ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)**

*Представлен обзор зарубежных исследований, посвященных утилизации полимерных композиционных материалов, и перечень компаний, занимающихся утилизацией. Показаны преимущества и недостатки применяемых технологий. Даны рекомендации по технологиям утилизации армированных полимерных композиционных материалов. Сформулированы задачи, которые необходимо решить для реализации технологий утилизации полимерных композиционных материалов в России.*

**Ключевые слова:** *полимерный композиционный материал, вторичная переработка, вторичное применение, армированные пластики.*

*A.V. Petrov, M.S. Doriomedov, S.Yu. Skripachev*

## **RECYCLING TECHNOLOGIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS (REVIEW)**

*A review of scientific research dealing with waste recycling of polymer composite materials is presented. A list of the companies involved in recycling is given as well. Advantages and disadvantages of the technologies used are described. Recommendations concerning recycling technologies of fiber reinforced PCM are given. The problems to be solved to implement PCM recycling technologies in Russia are described.*

**Keywords:** *polymer composite material, recycling, secondary use, fiber reinforced plastic.*

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

### **Введение**

Серьезной проблемой широкого применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) является утилизация [1, 2]. В настоящее время решение проблемы утилизации ПКМ – приоритетная материаловедческая задача, поскольку создание и внедрение новых материалов непременно приводит к образованию отходов. С учетом

специфических свойств ПКМ, таких как стойкость к внешним воздействиям окружающей среды [3–7], проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер.

В России предположительно к 2020 г. общий объем производства ПКМ увеличится до 118 млн тонн, а их потребление на душу населения возрастет с 0,3 кг/чел. – в 2012 г. до 0,8 кг/чел. С учетом этого, объем ПКМ, подлежащих утилизации, по различным оценкам может достигать 1-3% от годового производства, т. е. ожидаемые результаты реализации подпрограммы 14 «Развитие производства композиционных материалов (композитов) и изделий из них» – это десятки тонн отходов.

Основной путь решения проблемы утилизации ПКМ – это их вторичная переработка. Положительной стороной вторичной переработки является то, что получается дополнительное количество полезных продуктов для различных отраслей промышленности и не происходит повторного загрязнения окружающей среды. По этим причинам вторичная переработка является не только экономически целесообразным, но и экологически предпочтительным решением проблемы утилизации композиционных материалов в условиях современного законодательства.

Особую сложность представляет собой утилизация ПКМ, армированных непрерывными волокнистыми наполнителями, как из-за их высоких прочностных характеристик, так и из-за проблем вторичного использования утилизированных отходов.

Целью данной работы является анализ зарубежных методов утилизации ПКМ, выявление их преимуществ и недостатков и определение перспективного метода или подхода к утилизации ПКМ в России.

### **Методы утилизации армированных ПКМ, реализуемые за рубежом**

Все способы утилизации армированных ПКМ объединяет необходимость разрушения матрицы (связующего), чтобы выделить армирующий наполнитель (волокно), с получением на выходе различных продуктов переработки. В настоящее время условно рассматривают три метода утилизации: физические, химические и термические (рис. 1) [8].

Основными перспективными физическими методами переработки в настоящее время являются механические и радиационные. К механическому методу относят измельчение, дробление и перетирание, основным продуктом которого является рециклат (продукт утилизации ПКМ) различной степени измельчения. Технологическое оформление механических процессов может быть разнообразным – начиная от обычных shredders и измельчителей и заканчивая воздушным измельчителем-разделителем типа «зигзаг». Для описания процессов измельчения используют теорию измельчения

П.А. Ребиндера, которая заключается в том, что работа разрушения материала состоит из работы, затрачиваемой на преодоление упругой и пластической деформаций, а также работы, требуемой для образования новой поверхности [9]. Общий принцип радиационных методов основан на разрушении (деструкции) полимерной матрицы под действием высокоэнергетического излучения.

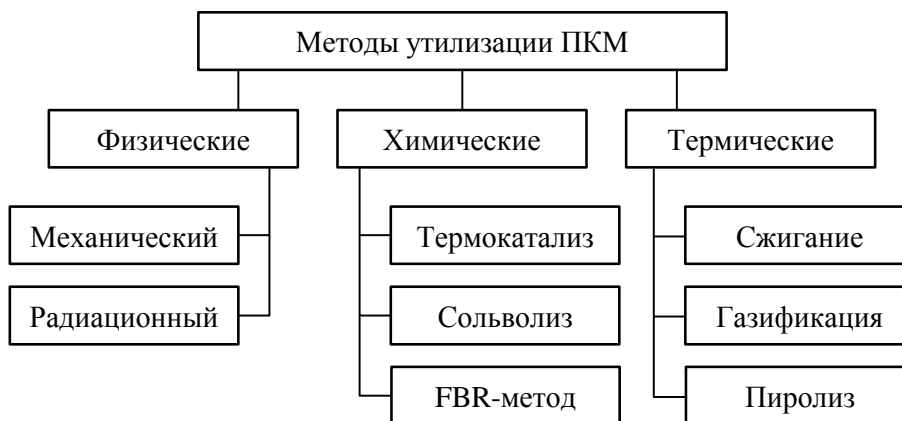


Рис. 1. Методы утилизации (*fluidized bed process* (FBR) – окисление в псевдооживленном слое) полимерных композиционных материалов (ПКМ)

Среди физических методов – механический самый распространенный (рис. 2). Главными достоинствами механических методов переработки являются сравнительная простота технологического оформления, универсальность – применим для любых ПКМ и полимеров, одновременная переработка волокон и полимерного связующего, а также отсутствие вредных выбросов и испарений. К недостаткам механического способа следует отнести высокую энергоемкость, сложность регулирования размеров измельченных пластиков, не обезвреженное полимерное связующее, снижение механических свойств измельченных армированных пластиков, ограниченное вторичное применение переработанных материалов [10–14].

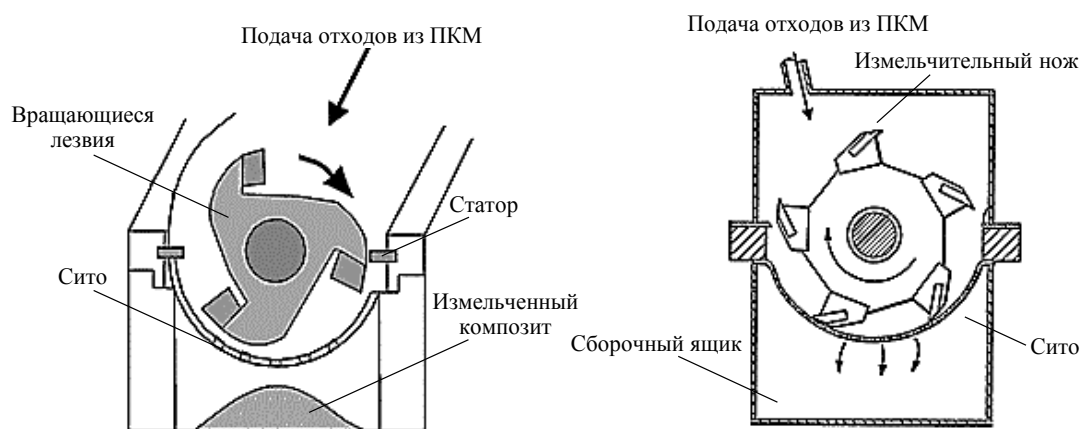


Рис. 2. Схемы механических измельчителей для полимерных композиционных материалов (ПКМ)

Преимуществом радиационного метода является его универсальность – под действием высокоэнергетического излучения разрушаются практически все полимерные матрицы, а наполнитель остается неповрежденным (только для углеродных волокон). Недостатками метода являются излишняя радиационная нагрузка на окружающую среду и человека, утилизация преимущественно тонкослойных отходов армированных пластиков (до нескольких миллиметров). Исследования в этом направлении ведутся и, хотя говорить о эффективности подхода преждевременно, предполагается, что несмотря на присущие этому методу недостатки, в будущем он может стать одним из основных методов утилизации некоторых видов армированных пластиков благодаря своей энергоэффективности и деструкции полимеров.

Приводятся исследования по утилизации ПКМ с использованием химических методов, основанных на деполимеризации (химическом разрушении) полимерного связующего, продуктом которых на выходе является волокно [15–17]. В этом направлении основными перспективными методами являются термокатализ, сольволиз и окисление в псевдооживленном слое (*fluidized bed process* – FBP).

В рассматриваемом случае сольволиз является частным случаем термокатализа и отличается тем, что в процессе сольволиза в качестве среды используются различные жидкости (сверхкритическая вода, спирты) с катализаторами в виде солей щелочных металлов для деполимеризации матрицы, а в случае термокатализа используют любые другие среды.

Преимущества термокаталитических методов являются: низкое энергопотребление, высокая селективность процесса по полимерным связующим (90–98%) и сохранение свойств армированного наполнителя.

Основными недостатками термокаталитических методов переработки отходов композиционных материалов являются: сложность контроля технологического процесса переработки армированных пластиков с последующей утилизацией вредных реагентов и продуктов распада полимерной матрицы, сложность технологического оборудования из-за необходимости вести процесс при высоких давлениях (до 3,5 МПа, в отдельных случаях – до 29 МПа), а также селективность реагентов для деполимеризации связующего, т. е. для каждого утилизируемого связующего требуется подбирать состав исходных реагентов.

Наиболее широкое распространение переработка углепластиков с помощью процесса сольволиза получила в Японии (табл. 1). В частности, особенных успехов в этой области достигла компания Hitachi Chemical – процесс осуществляется при низком давлении (до ~2 ат) и температуре не более 200°C [18–20]. Преимуществами данного

метода являются: сравнительная простота аппаратного оформления, энергоэффективность процесса утилизации, а также то, что продукты разложения эпоксидного связующего возможно использовать при повторном синтезе эпоксидных смол. Выходными продуктами являются волокно и деполимеризованное эпоксидное связующее.

Таблица 1

**Технологии химической переработки углепластиков в Японии**

| Показатель                | Термическое разложение                     |             | Сверхкритическая жидкость | Докритическая жидкость | Деполимеризация при обычном давлении |
|---------------------------|--------------------------------------------|-------------|---------------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                           | Toray Industries, Teijin, Mitsubishi Rayon | Takayasu    |                           |                        |                                      |
| Организация (фирма)       | Toray Industries, Teijin, Mitsubishi Rayon | Takayasu    | Shizuoka University       | Kumamoto University    | Hitachi Chemical                     |
| Температура               | 500–700°C                                  | Неизвестна  | 250–350°C                 | 300–400°C              | 200°C                                |
| Давление                  | Атмосферное давление                       |             | 5–10 МПа                  | 1–4 МПа                | Атмосферное давление                 |
| Растворитель              | Отсутствует                                |             | Метанол                   | Бензиловый спирт       |                                      |
| Катализатор               | Отсутствует                                |             | Отсутствует               | Соли щелочных металлов |                                      |
| Предварительная обработка | Измельчение                                | Отсутствует | Измельчение               | Отсутствует            |                                      |
| Мощность переработки      | 1000 тонн/г                                | 60 тонн/г   | 5 л                       | 0,5 л                  | 12 тонн/год (2 ванны по 200 л)       |

Интересные результаты получены также в рамках проекта 7 целевой программы Европейского союза EURECOMP (2009–2012 гг.), который направлен на развитие физико-химических процессов утилизации ПКМ, в частности сольволиза [21]. Установлено, что процесс сольволиза позволяет удалить до 90% смолы, в результате чего образуются восстановленное волокно и жидкая фракция (химическое вещество), состав которой имеет потенциальную коммерческую ценность, в частности такие вещества, как бензойная кислота, бензальдегид, изопропилфенилкетон, метилэтиловый эфир, метилизобутиловый эфир, бензол и ацетальдегид. Условная схема процесса утилизации армированных ПКМ методом сольволиза представлена на рис. 3.

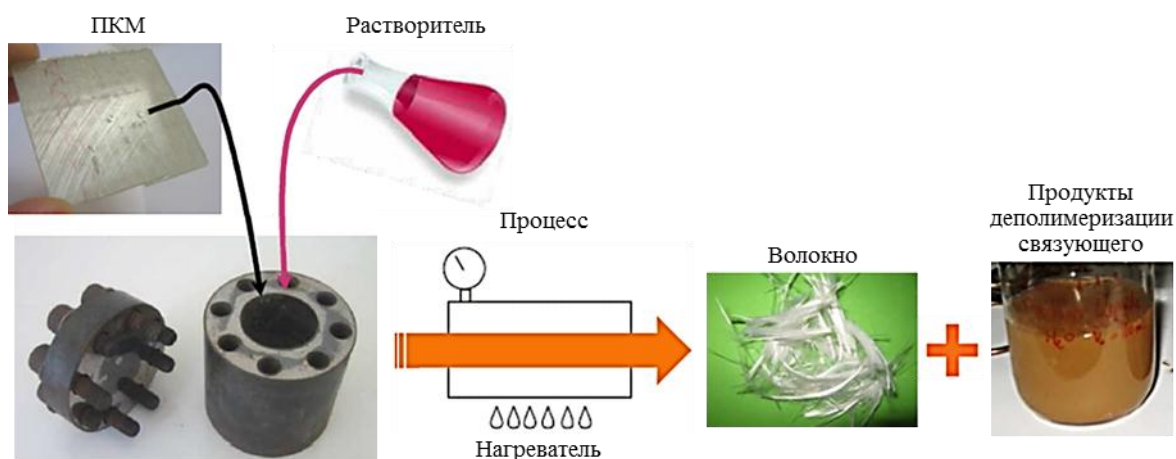


Рис. 3. Условная схема утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ) методом сольволиза

Кроме того, оценка технологических стадий процесса и его влияния на окружающую среду показала его конкурентоспособность по сравнению с существующими технологиями переработки, такими как пиролиз.

Особенностью утилизации армированных ПКМ методом сольволиза является требование химической инертности наполнителя к реагентам, а следовательно, утилизации поддаются только углепластики и некоторые виды стеклопластиков. ПКМ, содержащие другие наполнители, необходимо проверять на химическую стойкость к выбранным реагентам. На рис. 4 представлены изображения сольволизных реакторов объемом 1 и 20 л, созданных в рамках проекта EURECOMP.

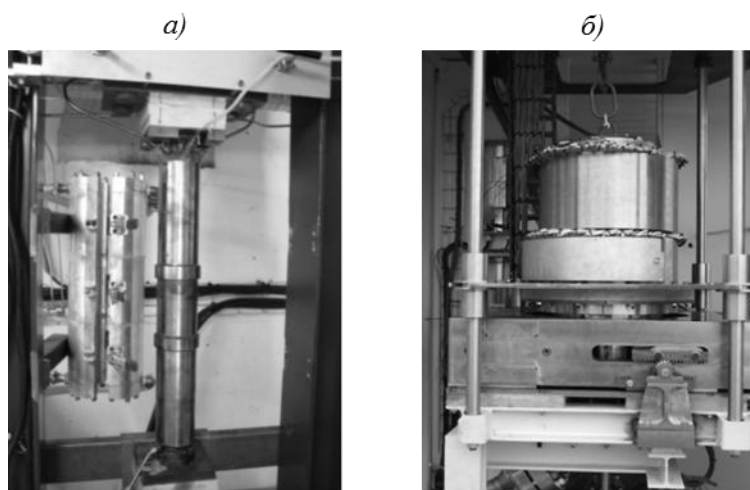


Рис. 4. Вид сольволизных реакторов, созданных в рамках проекта EURECOMP объемом 1 (а) и 20 л (б)

Частным случаем термокатализа является окисление в псевдооживленном слое, разработанное в Ноттингемском университете под названием *fluidized bed process* (FBP), общая схема процесса представлена на рис. 5 [22, 23].

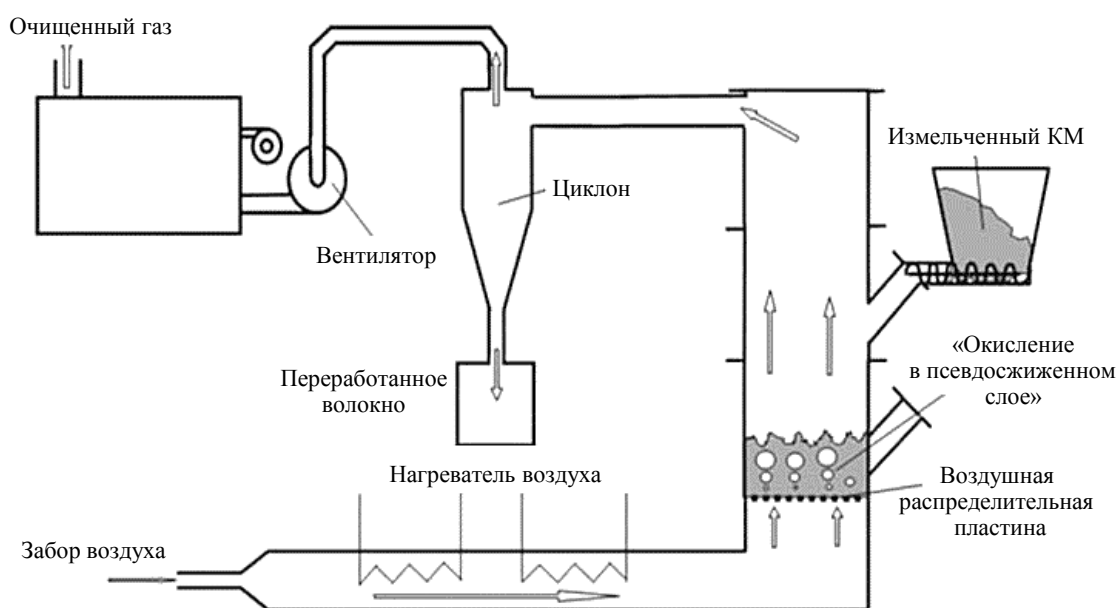


Рис. 5. Схема процесса «окисление в псевдооживленном слое» с циклоном

Сущность технологии заключается в следующем. В ванну с твердым дисперсным наполнителем, например песком, помещают утилизируемый армированный ПКМ, а затем подают горячий газ (нагретый до температуры от 450 до 550°C), обогащенный кислородом (воздухом). Нагретый газ проходит через слой песка, который окисляет полимерное связующее, затем горячий воздушный поток уносит волокна и продукты окисления полимерного связующего из зоны реакции. Волокна в циклоне отделяются от продуктов окисления полимерного связующего. Недоокисленные соединения полимерного связующего полностью окисляются в камере сгорания. С помощью данного процесса можно справиться с различными загрязнителями ПКМ – любые органические материалы (полимеры, краски, пены) окисляются, а металлы (металлическая проволока, крепеж и вставки) остаются в псевдооживленном слое.

На рис. 6 представлено сравнение механических свойств восстановленных после утилизации и исходных углеродных волокон, которые получены при переработке углепластиков методом пиролиза, окисления в псевдооживленном слое (FBR) и сольволиза. Видно, что наиболее перспективным методом утилизации отходов из ПКМ (углепластика), при котором потери прочности и жесткости волокна незначительные (~2–3%), является сольволиз, далее следуют пиролиз и окисление в псевдооживленном слое.

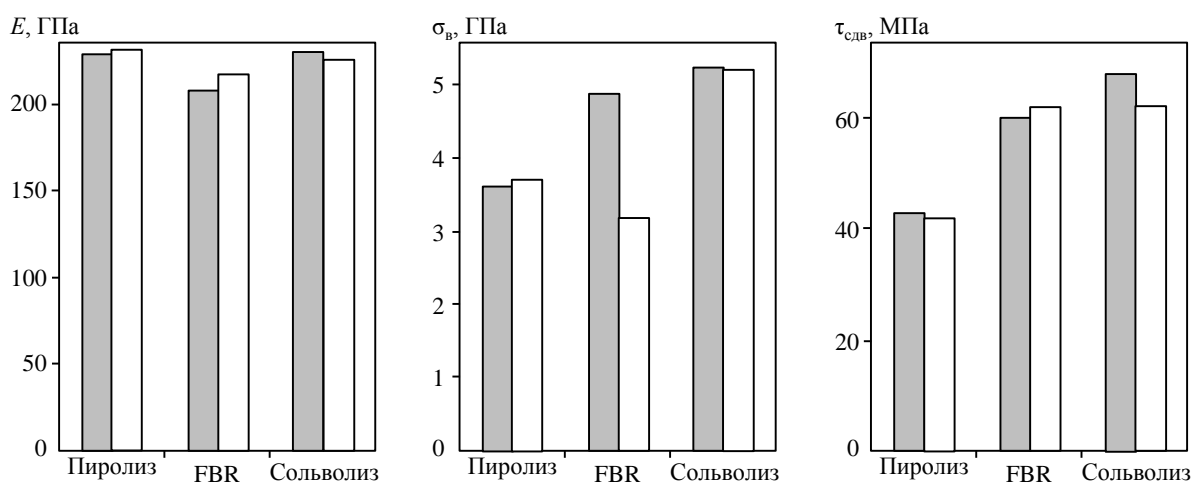


Рис. 6. Сравнение механических свойств ( $E$  – модуль упругости;  $\sigma_v$ ,  $\tau_{сдв}$  – пределы прочности при растяжении и сдвиге соответственно) углеродных волокон (■ – исходное; □ – переработанное), полученных по различным технологиям переработки (FBR – окисление в псевдооживленном слое) [24]

Наиболее широко химические способы переработки развивают и применяют в Японии, Англии и США.

Из термических методов утилизации ПКМ в зависимости от содержания кислорода можно выделить сжигание (при содержании кислорода, близком или превышающем стехиометрическое значение), газификацию (при недостатке кислорода) и пиролиз

(отсутствие кислорода). Метод сжигания ПКМ – это процесс его ликвидации. Данный метод является нецелесообразным, так как единственным продуктом, который может быть использован в этом процессе, является тепло. Кроме того, сжигание ведет к загрязнению окружающей среды (воздушных и водных бассейнов), поэтому данный метод утилизации во многих странах Европейского союза запрещен.

Следует отметить, что опыт европейских стран требует от производителей строгого выполнения директивы Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 «On waste and repealing certain Directives», согласно которой сжиганию должна подвергаться только та часть отходов, к которой не удалось применить стоящие выше по иерархической лестнице методы утилизации (статья 4 Directive 2008/98/EC), а также осуществлять отдельный сбор отходов для их эффективной переработки (статья 11 Directive 2008/98/EC). В Российском законодательстве, в частности в федеральном законе №89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», данная иерархия отсутствует.

Метод газификации – это процесс разложения ПКМ с получением синтез-газа, который используют для производства тепловой и электрической энергии. Недостатком как сжигания, так и газификации является уничтожение наиболее ценных составляющих ПКМ и высокая вероятность выброса вредных газов в атмосферу.

В настоящее время самым распространенным методом утилизации армированных пластиков является пиролиз [25]. Пиролиз условно разделяют на низкотемпературный (от 300 до 500°C), продуктами которого являются волокно, а также масла и твердые вещества – продукты распада полимерного связующего; среднетемпературный (от 500 до 800°C), продуктами которого являются волокно, масла и газы, в меньшей степени – твердые вещества; высокотемпературный (от 800 до 1500°C), основные продукты – волокно и пиролизные газы, выход твердых веществ и масел незначителен. Процесс пиролиза проводится при отсутствии кислорода, часто в среде инертного газа – азота. Условная схема процесса представлена на рис. 7.

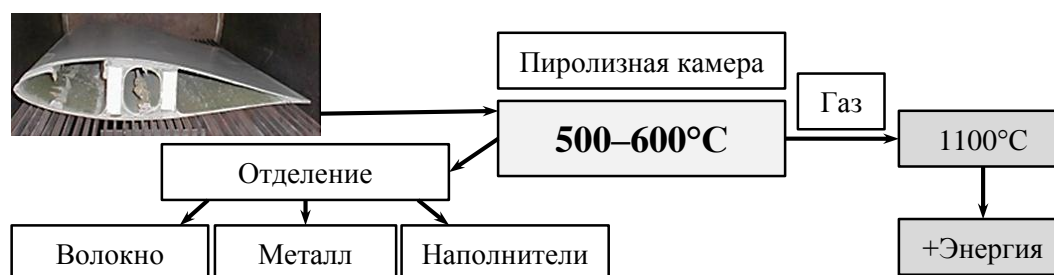


Рис. 7. Схема процесса пиролиза армированных пластиков

Аппаратное оформление процесса пиролиза практически идентично процессу в нефтяной отрасли и отличается только способом нагрева. Нагрев производят при помощи СВЧ-излучения, токов высокой частоты, электрической дуги или комбинированными способами с применением теплоносителей.

Преимуществами пиролиза являются высокий выход волокон при оптимизированном процессе, использование теплоты от разложения полимерного связующего, универсальность оборудования, хорошая адгезия эпоксидного связующего к переработанным волокнам армированного пластика и широкие возможности коммерческого применения. К недостаткам процесса следует отнести неравномерность прогрева рабочей зоны реактора и, как следствие, разложение связующего может быть неполным, а также необходимость обезвреживания пиролизных газов, которые содержат соединения опасных веществ.

Утилизировать методом пиролиза возможно только пластики с термостойкими наполнителями, такие как стекловолокно и некоторые марки углеродных волокон. В случае углепластиков необходимо подбирать технологические параметры пиролиза, так как при неоптимизированном процессе свойства углеродных волокон могут понизиться на 30–40%.

Пиролиз также является перспективным способом утилизации органопластиков. При низко- и среднетемпературном пиролизе возможно получать не только сырье для производства активированного угля, но и извлекать горючие пиролизные газы и масла, которые пригодны для рекуперации.

Наибольшее распространение метод получил в Германии, Великобритании, США, Бельгии, Франции и других странах Западной Европы.

В табл. 2 приведены обобщенные результаты анализов методов утилизации для угле-, стекло- и органопластиков.

Критерии оценки методов утилизации ПКМ:

- 1 – сохранение свойств наполнителя на уровне не менее 80%;
- 2 – возможность использования продуктов распада полимерного связующего;
- 3 – экологическая безопасность технологии;
- 4 – энергоэффективность технологии;
- 5 – возможность вторичного использования продуктов утилизации.

**Рекомендации по переработке армированных ПКМ**

| Метод утилизации | Углепластик       | Стеклопластик    | Органопластик |
|------------------|-------------------|------------------|---------------|
| Пиролиз          | ++<br>1, 3, 5     | +++<br>1, 3, 5   | +<br>3, 5     |
| Сольволиз        | +++<br>1, 2, 4, 5 | ++<br>1, 2, 4, 5 | +<br>–        |
| FBR-метод        | ++<br>2, 3, 5     | +<br>2, 3        | +<br>2, 3     |
| Измельчение      | +<br>3, 5         | +<br>3, 5        | +<br>3, 5     |
| Радиационный     | ++<br>1, 4, 5     | +<br>4, 5        | +<br>4        |

Примечание. + – возможный метод утилизации; ++ – хороший метод утилизации; +++ – рекомендуемый метод утилизации.

Из данных табл. 2 видно, что для максимального сохранения свойств выбранного наполнителя предпочтителен свой метод утилизации. Например, для углепластиков – это пиролиз и сольволиз, для стеклопластиков – это пиролиз. Особенностью утилизации органопластиков является то, что наполнитель сравнительно близок по химическим и физическим свойствам к полимерной матрице, поэтому органический наполнитель разрушается практически одновременно с полимерной матрицей. В настоящее время органопластики возможно утилизировать методом пиролиза для получения активированного угля, также перспективен метод сольволиза, так как существует возможность получать ценные органические соединения для их повторного использования.

**Состояние дел за рубежом в области утилизации ПКМ**

Анализ ситуации, складывающейся при переработке отходов ПКМ в технологически развитых странах, позволяет сделать вывод о том, что за последние десятилетия в этой области произошли некоторые существенные изменения. В частности, если в конце 70-х – начале 90-х годов зарубежные компании находились в стадии поиска технологий переработки ПКМ, то в настоящее время эти интересы перешли от теоретических идей к промышленной коммерческой реализации.

В настоящее время успехов в этой области достигли Германия, Великобритания, США, Бельгия, Франция, Дания, которые уже выполняют промышленную переработку ПКМ (табл. 3), еще три страны – Нидерланды, Япония и Италия – близки к реализации (табл. 4) [26, 27].

**Зарубежные компании, занимающиеся переработкой армированных  
непрерывными волокнами ПКМ**

| Компания                                                                               | Перерабатываемые материалы                                             | Процесс (мощность)                                                                                                                               | Получаемая продукция                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CFK Valley Stade Recycling GmbH & carboNXT GmbH (Германия) [28, 29]                    | Все отходы углепластиков                                               | Пиролиз (>1000 т/год)                                                                                                                            | Измельченное волокно длиной 80–500 мкм; волоконная вата с длиной волокон 1–100 мм; вуаль с поверхностной плотностью 10–30 г/м <sup>2</sup> ; нетканый материал с поверхностной плотностью 200–600 г/м <sup>2</sup> |
| ELG Carbon Fibre (Великобритания) [30]                                                 | Сухие отходы углепластиков, отходы препрегов, ламинаты из углепластика | Пиролиз (>2000 т/год углеродного волокна на выходе)                                                                                              | Нарезанное или измельченное углеродное волокно                                                                                                                                                                     |
| Materials Innovation Technologies – Reengineered Carbon Fiber (MIT-RCF) (США) [31, 32] | Все отходы углепластиков                                               | Пиролиз (>2000 т/год углеродного волокна на выходе, возможности для расширения)                                                                  | Нетканые материалы. Волокна разной степени измельчения для наполнения термопластов                                                                                                                                 |
| Reprocover (Бельгия) [33]                                                              | Отходы стеклопластиков и стекловолокна                                 | Измельченные отходы термореактивных ПКМ размером 6 мм в объеме 30% смешивают с 70% термореактивного гранулята. Процесс идет при высоком давлении | Утилизационные боксы, продукция железнодорожной индустрии, цветочные коробки и др.                                                                                                                                 |
| Zajons Logistik (Германия) [34]                                                        | 100% отвержденный стеклопластик (термическое извлечение/переработка)   | Измельчение и смешивание с модифицирующей добавкой – для использования в цементных печах (60000 т/год)                                           | Стекловолокно. Использование в цементных печах. Сырье для цементной промышленности, составляющая для получения тепла                                                                                               |
| Procotex (Бельгия) и Apply Carbon (Франция) [35]                                       | Углеродные и органические волокна                                      | Механические процессы: вытягивание и резка. Контроль размеров измельчения волокна                                                                | Измельченное волокно длиной от 75 до 120 мм. Различные продукты из натурального волокна                                                                                                                            |
| ReFiber ApS (Дания) [36]                                                               | Отходы стеклопластиков                                                 | Среднетемпературный пиролиз с предварительным измельчением                                                                                       | Изоляционные материалы                                                                                                                                                                                             |

**Зарубежные компании, запускающие производство по переработке ПКМ**

| Компания                                                    | Перерабатываемые материалы                       | Результат                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Extreme EcoSolutions (Нидерланды) [37]                      | Отвержденные стеклопластики и его продукты       | Измельчение стеклопластиков до состояния порошка, их транспортировка в Норвегию для использования в качестве добавок в производстве полиэтиленовых пленок                                                           |
| Carbon Fibre Recycle Industry Co. Ltd. (Япония) [38]        | Отходы углепластиков                             | Переработка с помощью термического разложения процессом самовоспламенения. Ожидаемая мощность переработки – от 1080 т/год                                                                                           |
| Global Composites Recycling Solutions (Великобритания) [39] | Отвержденные стеклопластики и стеклянное волокно | Измельчение стеклопластиков и стеклянного волокна для получения материала Ecorolycrete. Будет использоваться для изготовления железнодорожных переездов, парковочных мест и др.                                     |
| Hambleside Danelaw (Великобритания) [40]                    | Отвержденные стеклопластики                      | Разработан собственный процесс механической переработки стеклопластиков с сохранением длины волокна. Это восстановленное волокно будет использоваться в качестве обычного армирующего наполнителя и добавки в бетон |
| Karborek RCF (Италия) [41]                                  | Отходы углепластиков                             | Процесс пиролиза с рециркуляцией энергии. Будет использоваться для производства нарезного или измельченного углеродного волокна. Мощность – до 1500 т/год                                                           |

За последние 5 лет в Европейском союзе в качестве основной перспективной технологии утилизации отходов армированных ПКМ рассматривается технология «совместной утилизации» (*Co-processing*). Технология «совместной утилизации» предполагает использование измельченных отходов ПКМ в качестве сырья для производства новых материалов и источника энергии в цементных печах, а также альтернативной замены ископаемых видов топлива (уголь, нефть, газ). Данный метод переработки рекомендован European Composites Industry Association (EuCIA), European Plastics Converters (EuPC) и European Composite Recycling Service Company (ECRC) в ранее выпущенных документах *Composites Recycling Made Easy* (2013 г.) и *Glass fibre reinforced thermosets: recyclable and compliant with the EU legislation* (2011 г.).

**Состояние дел в России в области утилизации ПКМ**

В настоящее время в России информация по компаниям или предприятиям, занимающимся переработкой ПКМ и вообще какой-либо научно-технической информации в части исследований возможностей применения различных технологий утилизации армированных ПКМ, практически отсутствует. Так, известно исследование по разработке технологий утилизации угле- и органопластиков методом пиролиза, а также создание опытной установки [42], однако результаты работы коммерциализовать не удалось и дальнейшее состояние проекта неизвестно.

Следует отметить, что основное мероприятие 1 подпрограммы 14 «Развитие производства композиционных материалов (композитов) и изделий из них» включает мероприятие 1.4, направленное на разработку технологий утилизации композиционных материалов, конструкций и изделий на их основе, но информация в части ее реализации и достигнутых результатов также отсутствует.

### **Предложения в области утилизации ПКМ в России**

Несмотря на большое количество исследований до настоящего времени не созданы эффективные промышленные технологии утилизации ПКМ. Проблема осложняется еще и тем, что многие разработанные процессы связаны с образованием высокотоксичных соединений, таких как цианистые соединения, стирол, фенол, толуол, кетоны, алкилбензолы, диоксины, оксид углерода и др., что требует их улавливания и специальной очистки воздуха. В Российской Федерации различные эксперты считают, что наиболее целесообразно применять комплексный подход при утилизации армированных композиционных материалов. В ближайшем будущем наиболее перспективным способом утилизации композиционных материалов станут химические способы. Основным недостатком химических способов утилизации является сложность процессов, протекающих в реакторах, для изучения которых необходимо значительное количество времени. Поэтому в настоящее время в России следует развивать механические и термические способы переработки как наиболее универсальные, простые и быстро реализуемые. Термическим способом следует обезвреживать полимерную матрицу, вследствие чего армированный композиционный материал теряет свою прочность, и далее использовать механическое воздействие для разрушения пластика. Механически переработанные отходы армированных композиционных материалов можно использовать как самостоятельное сырье для вторичной переработки, получить крошку (альтернативу щебенке) – для заполнения бетонных и железобетонных конструкций; либо перерабатывать измельченный ПКМ методом пиролиза для получения волокнистого наполнителя и продуктов дальнейшего разложения полимерного связующего.

Необходимо также начинать создавать научные заделы и вырабатывать технологические подходы для утилизации армированных ПКМ химическими методами.

### **Заключение**

Проведенный анализ зарубежного опыта утилизации ПКМ показывает актуальность работ в данном направлении. В области утилизации ПКМ для каждого типа

наполнителей целесообразно использовать свой метод утилизации: для стеклопластиков – это пиролиз и в меньшей степени термокатализ; для углепластиков – это термокатализ, сольволиз и пиролиз; для органопластиков – это низко- и среднетемпературный пиролиз, возможно – термокатализ, но этот метод требует дальнейшего изучения. В России следует развивать комплексные методы переработки – термические (пиролиз) и механические – для отработки общей технологии утилизации армированных пластиков. В дальнейшем при создании полимерных связующих, которые будут использоваться в ПКМ в качестве матрицы, предусмотреть технологию их утилизации термокаталитическими методами (термокатализ и сольволиз).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–27.
4. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4 (21). С. 41–45.
5. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–423.
6. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2014. №52. С. 24–28.
7. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
8. Pickering S.J. Recycling technologies for thermoset composite materials – current status //Composites: Part A 37. 2006. P. 1206–1215.
9. Борщевский А.А., Ильин А.С. Механическое оборудование для производства строительных материалов и изделий. М.: Высшая школа. 1987. 366 с.

10. Howarth J., Sada S.R., Mativenga P.T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite //Journal of Cleaner Production. 2014. V. 81. P. 46–50.
11. Palmer J. Mechanical Recycling of Automotive Composites for Use as Reinforcement in Thermoset Composites //University of Exeter. 2009. <https://ore.exeter.ac.uk>.
12. Palmer J., Ghita O.R., Savage L., Evans K.E. Successful closed-loop recycling of thermoset composites //Composites: Part A. 2009. V. 40. P. 490–498.
13. Keiji Ogi, Takashi Nishikawa, Yasutaka Okano & Ichiro Taketa. Mechanical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP //Advanced Composite Materials. 2007. V. 16. №2. P. 181–194.
14. Conroy A., Halliwell S., Reynolds T. Composite recycling in the construction industry //Composites. Part A. 2006. V. 37. P. 1216–1222.
15. Pinero-Hernanz R., Dodds C., Hyde J. et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water //Composites: Part A. 2008. V. 39. P. 454–461.
16. Okajima I. et al. Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Plastic with Supercritical Alcohol //Journal of Advanced Research in Physics. 2012. V. 3. №2. P. 1–4.
17. Pico D., Seide G., Gries T. Thermo chemical processes: potential improvement of the wind blades life cycle //Chemical Engineering Transactions. 2014. V. 36. P. 211–216.
18. Pinero-Hernanz R., Garcia-Serna J., Dodds C., Hydec J., Poliakoff M., Jose Cocero M., Kingman S., Pickering S., Lester E. Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions //J. of Supercritical Fluids. 2008. V. 46. P. 83–92.
19. Hitachi Chemical Technical Report №56 /Hitachi Chemical Co., Ltd. March. 2014.
20. Elghazzaoui H., Le Gal La Salle E., Bellettre J. Recycling of aeronautical composites by supercritical solvolysis (<http://www.isasf.net>).
21. Final Report Summary – EURECOMP (Recycling Thermoset Composites of the SST) (<http://cordis.europa.eu>).
22. Recycling of Composite Materials using Fluidised Bed Processes (<http://core.ac.uk>).
23. Recycling Fibres Recovered from Composite Materials using a Fluidised Bed Process (<http://eprints.nottingham.ac.uk>).
24. Pimenta S., Pinho S.T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook //Waste Management. 2011. V. 31. №2. P. 378–392.

25. Meyer L.O., Schulte K., Grove-Nielsen E. CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials //Journal of Composite Materials. 2009. V. 43. P. 1121–1132.
26. Job S. Recycling composites commercially (Part 1) //Reinforced Plastics. 2014. V. 58. №5. P. 32–34.
27. Job S. Recycling composites commercially (Part 2) //Reinforced Plastics. 2014. V. 58. №5. P. 36–38.
28. [www.carbonxt.de](http://www.carbonxt.de).
29. <http://www.cfk-recycling.com>.
30. <http://www.elgcf.com>.
31. <http://mitrcf.com>.
32. <http://www.emergingmit.com>.
33. <http://www.reprocover.com>.
34. <http://www.compocycle.com>.
35. <http://en.procotex.com>.
36. <http://www.refiber.com>.
37. <http://extreme-ecosolutions.com>.
38. <http://698.jp/cfri>.
39. <http://www.ecopolycrete.com>.
40. <http://www.hambleside-danelaw.co.uk>.
41. <http://www.karborekrcf.it>.
42. Установка для пиролиза отходов композиционных материалов: пат. 2208203 Рос. Федерация; опубл. 10.07.2003.

#### REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
2. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials science] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2008. №3. S. 2–14.

3. Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Klimaticheskoe starenie kompozicionnyh materialov aviacionnogo naznachenija. I. Mehanizmy starenija [Climatic aging of composite materials of aviation assignment. I. Aging mechanisms] //Deformacija i razrushenie materialov. 2010. №11. S. 19–27.
4. Kirillov V.N., Efimov V.A., Shvedkova A.K., Nikolaev E.V. Issledovanie vlijanija klimaticheskikh faktorov i mehanicheskogo nagruzhenija na strukturu i mehanicheskie svojstva PKM [Research of influence of climatic factors and mechanical loading on structure and the PKM mechanical properties] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4 (21). S. 41–45.
5. Kirillov V.N., Starcev O.V., Efimov V.A. Klimaticheskaja stojkost' i povrezhdaemost' polimernyh kompozicionnyh materialov, problemy i puti reshenija [Climatic firmness and damageability of polymeric composite materials, problems and solutions] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 412–423.
6. Doneckij K.I., Hrul'kov A.V. Principy «zelenoj himii» v perspektivnyh tehnologijah izgotovlenija izdelij iz PKM [Principles of «green chemistry» in perspective manufacturing techniques of products from PKM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №52. S. 24–28.
7. Vlasenko F.S., Raskutin A.E. Primenenie polimernyh kompozicionnyh materialov v stroitel'nyh konstrukcijah [Application of polymeric composite materials in construction designs] //Trudy VIAM. 2013. №8. St. 03 (viam-works.ru).
8. Pickering S.J. Recycling technologies for thermoset composite materials – current status //Composites: Part A 37. 2006. P. 1206–1215.
9. Borshhevskij A.A., Il'in A.S. Mehanicheskoe oborudovanie dlja proizvodstva stroitel'nyh materialov i izdelij [Mechanical equipment for production of construction materials and products]. M.: Vysshaja shkola. 1987. 366 s.
10. Howarth J., Sada S.R., Mativenga P.T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite //Journal of Cleaner Production. 2014. V. 81. P. 46–50.
11. Palmer J. Mechanical Recycling of Automotive Composites for Use as Reinforcement in Thermoset Composites //University of Exeter. 2009. <https://ore.exeter.ac.uk>.
12. Palmer J., Ghita O.R., Savage L., Evans K.E. Successful closed-loop recycling of thermoset composites //Composites: Part A. 2009. V. 40. P. 490–498.

13. Keiji Ogi, Takashi Nishikawa, Yasutaka Okano & Ichiro Taketa. Mechanical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP //Advanced Composite Materials. 2007. V. 16. №2. P. 181–194.
14. Conroy A., Halliwell S., Reynolds T. Composite recycling in the construction industry //Composites. Part A. 2006. V. 37. P. 1216–1222.
15. Pinero-Hernanz R., Dodds C., Hyde J. et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water //Composites: Part A. 2008. V. 39. P. 454–461.
16. Okajima I. et al. Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Plastic with Supercritical Alcohol //Journal of Advanced Research in Physics. 2012. V. 3. №2. P. 1–4.
17. Pico D., Seide G., Gries T. Thermo chemical processes: potential improvement of the wind blades life cycle //Chemical Engineering Transactions. 2014. V. 36. P. 211–216.
18. Pinero-Hernanz R., Garcia-Serna J., Dodds C., Hydec J., Poliakoff M., Jose Cocero M., Kingman S., Pickering S., Lester E. Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions //J. of Supercritical Fluids. 2008. V. 46. P. 83–92.
19. Hitachi Chemical Technical Report №56 /Hitachi Chemical Co., Ltd. March. 2014.
20. Elghazzaoui H., Le Gal La Salle E., Bellettre J. Recycling of aeronautical composites by supercritical solvolysis (<http://www.isasf.net>).
21. Final Report Summary – EURECOMP (Recycling Thermoset Composites of the SST) (<http://cordis.europa.eu>).
22. Recycling of Composite Materials using Fluidised Bed Processes (<http://core.ac.uk>).
23. Recycling Fibres Recovered from Composite Materials using a Fluidised Bed Process (<http://eprints.nottingham.ac.uk>).
24. Pimenta S., Pinho S.T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook //Waste Management. 2011. V. 31. №2. P. 378–392.
25. Meyer L.O., Schulte K., Grove-Nielsen E. CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials //Journal of Composite Materials. 2009. V. 43. P. 1121–1132.
26. Job S. Recycling composites commercially (Part 1) //Reinforced Plastics. 2014. V. 58. №5. P. 32–34.
27. Job S. Recycling composites commercially (Part 2) //Reinforced Plastics. 2014. V. 58. №5. P. 36–38.

28. [www.carbonxt.de](http://www.carbonxt.de).
29. <http://www.cfk-recycling.com>.
30. <http://www.elgcf.com>.
31. <http://mitrcf.com>.
32. <http://www.emergingmit.com>.
33. <http://www.reprocover.com>.
34. <http://www.compocycle.com>.
35. <http://en.procotex.com>.
36. <http://www.refiber.com>.
37. <http://extreme-ecosolutions.com>.
38. <http://698.jp/cfri>.
39. <http://www.ecopolycrete.com>.
40. <http://www.hambleside-danelaw.co.uk>.
41. <http://www.karborekrcf.it>.
42. Ustanovka dlja piroliza othodov kompozicionnyh materialov [Installation for pyrolysis of waste of composite materials]: pat. 2208203 Ros. Federacija; opubl. 10.07.2003.