

未来退役风电叶片的回收和利用

安宝山 王慧军

孙 利

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

(总装装甲兵驻济南地区军代室, 济南 250031)

摘要 概述了目前国内外风电行业的发展情况及叶片材料发展趋势,提出了现阶段复合材料叶片快速增长带来的未来退役叶片对环境不良影响的问题,并简要介绍了目前热固性树脂基复合材料的回收手段。

关键词 复合材料 退役 风电叶片 回收

风能资源是清洁的可再生能源,风力发电(简称风电)是新能源中技术最成熟、最具规模开发条件和商业化发展前景的可再生能源技术,具有较强的市场竞争力^[1]。工业发达国家已经充分认识到风电在调整能源结构、缓解环境污染等方面的重要性,对风电的开发给予了高度重视。2006 年,风力发电为欧盟提供了 3.5% 的电力,丹麦超过 20% 的电力供应来自于风电,而我国的风电仅占能源比例的 0.8%。2008 年,全球新增风电装机 2 726.1 万 kW,累计装机总量达到 12 118.87 万 kW,增长率为 29%。据《2008 年全球风能报告》报道:2008 年,美国新增风电装机达 835.12 万 kW,累计装机容量达到 2 517 万 kW,增长率高达 49.7%,无论是新增装机量还是装机总量均居世界第一。风能在发达国家已经逐步从“补充能源”向着“战略能源”方向发展^[2]。

截至 2009 年底,我国风电累计装机容量达到 2 510.4 万 kW,占全球的 15.9%,居亚洲第一,世界第三,风电机组新增装机容量达到 1 300 万 kW,增长率达到 106.4%,在全球新增市场中占 34.7%,排名世界第一位,成为世界新增装机速度最快的国家之一^[3]。

从我国风电产业发展规划可以得知,国家发展和改革委员会规划风电发展目标是:2010 年达 4 000 万 kW,2015 年 10 000 万 kW,2020 年达到 20 000 万 kW,我国的风电产业进入了快速增长的阶段。按目前发展趋势远超过预期,我国风电叶片市场容量估算见表 1^[3]。

表 1 我国风电叶片需求预测分析

年份	预计累计 装机容量/ 万 kW	新增风电 装机容量/ 万 kW	折合 1.5MW 叶片需求/ 万套·年(平均) ⁻¹	叶片需求/ 万套
2010	4 000	1 500	1	1
2011 ~ 2020	18 000	16 500	11	1.1

由表 1 可看出,随着风电产业快速增长,风电叶片的应用和需求越来越大,这些叶片退役后给环境带来的污染不容忽视,与我国倡导的可持续发展的宗旨是违背的。国外对目前普遍采用的热固性树脂基复合材料退役叶片多采取堆积的方式处理,占用大量的土地资源,也对当地的环境造成极大的污染^[4]。因此,需要风电叶片开发和应用者提前做好研究工作,一方面加快研制新型环保材料步伐,制备可持续发展的新型叶片,另一方面针对现役或未来很长一段时间热固

性树脂基复合材料进行回收利用。

1 复合材料风电叶片材料体系发展趋势

1888 年世界第一座风能发电机在美国俄亥俄州克利夫兰建造,叶片材料采用雪松制成。由于金属制造业不发达,早期的风机叶片都采用木材制备。随后的风电叶片材料采用了金属蒙皮叶片、铝合金叶片等。随着联网型风力发电机的出现,风电进入高速发展时期,传统材料的叶片在日益大型化的风力发电机上使用某些性能已达不到要求,于是具有高比强度的复合材料叶片发展起来。现在,几乎所有的商业级叶片均采用复合材料为主体制造,风电叶片已成为复合材料的重要应用领域之一^[5]。

目前国内外复合材料叶片发展趋势为大型化、轻量化、高性能、低成本化和可持续发展的特点。最初,复合材料风电叶片采用的是玻璃纤维(GF)增强不饱和聚酯树脂(UP)体系,直到目前这仍是大部分叶片采用的材料。但随着风电向功率大型化发展,叶片也在向大型化发展。现阶段,大部分的 MW 级叶片的长度超过 30 m,商业运行叶片的最大长度已达 61.5 m。传统的 GF 增强 UP 树脂体系已满足不了叶片大型化的要求,考虑材料的低成本化,现在出现了 GF 与碳纤维(CF)混杂复合材料结构,CF 的引入不仅能提高风电叶片主承力部位的结构强度,对于风电叶片的轻量化也有着积极的意义。杨霜等^[6]探讨了 CF 的添加对于复合材料叶片的影响。22 m 以下的叶片采用 GF,而大于 42 m 的风电叶片则采用 CF 或 CF 与 GF 混杂纤维。

无论是 GF 还是 CF 增强复合材料都存在难以回收或回收成本高的问题,现在一些风电叶片设计者把目光放在了可回收利用材料风电叶片的开发上,目前主要的可回收材料包括热塑性复合材料和先进生物质复合材料。

1.1 热塑性复合材料叶片

与热固性复合材料相比,热塑性复合材料具有可回收利用、质轻、耐冲击性能好、生产周期短等优点。如果采用热塑性复合材料叶片,每台大型风力发电机所用的叶片质量可以减少 10%,耐冲击性能提高 50%,制造周期至少降低 30%,而且可以完全回收再利用。

爱尔兰 Gaoth 风能公司与日本三菱重工和美国 Cyclics

公司^[7]正在联合开发低成本的热塑性复合材料叶片制造技术,并已经采用 Cyclics 公司的低黏度热塑性聚对苯二甲酸环丁二酯(CBT) 树脂制造出世界上首个 12.6 m 可循环利用风电叶片。这种叶片退役后,每套叶片回收的材料平均可达到 19 t,这是一个史无前例的数据。但在更大尺寸叶片的制造上,这种热塑性树脂目前的性能不是很理想。世界最大的风电叶片制造商之一的丹麦 LM 公司新开发一个项目,该项目主要就是研发用于风电叶片的高性能热塑性基体材料。

湖南中科恒源风电产业公司设计和制造了热塑性基体的小型风电叶片,该公司使用的材料是与美国 RTP 公司合作研发的长 GF 增强热塑性塑料。

1.2 先进生物物质复合材料叶片

先进生物物质复合材料是指利用径向分级、密实化、蒸汽氧化等方法将动物或植物为原料制造的生物物质复合材料进行性能改进后的复合材料^[8]。

目前生物物质复合材料最具代表性的材料为竹材和杉木。江泽慧等^[9]根据竹材的加工分级方法,制造了分级竹篾层积材(LSBL),所制备的 A 级 LSBL 的性能超过了目前风电叶片使用的木层积材,与 GF 增强塑料的性能接近,具有可再生性、加工消耗能源少、无废弃物、成本低、废旧产品易于处理等优点。黄晓东等^[10]通过重组的方式制造了杉木风电复合材料。结果表明,由一、二级分级杉木制成的风电叶片复合材料,其最大拉伸强度和最大压缩强度,均达到或超过目前国外使用的常规木材/环氧层积材风电叶片材料,完全能够替代 GF 增强塑料的叶片材料而大量使用。

2 目前退役风电叶片用复合材料处理方法

目前风电叶片广泛采用的热固性树脂基复合材料回收和利用技术途径分为:物理回收方法、化学回收方法和能量回收方法。

2.1 物理回收方法

对于像风电叶片这种大型的复合材料制件,其体积较大,必须进行预切割后,再进行粉碎处理。日本通产省四国工业技术试验中心^[11]针对大型的复合材料废弃物如渔船,开发出了船舶专用的固定式自动切割设备,该装置切割速度为 1 m/min,可以切割 10 t 级的渔船。

物理回收方法是将废弃物粉碎或熔融(热塑性塑料或热塑性基体复合材料)后,作为原材料二次使用的方法。该方法成本较低,方法简单,是目前国内外处理废弃复合材料最普遍的方法。

粉碎法回收复合材料的最直接利用是材料粉碎后用作填料。徐佳等^[12]总结了粉碎后不同粒子粒径的应用范围,其结果见表 2。

北京宝钢院复合材料有限公司^[13]研制生产了 SCP-640 型 GF 复合材料专用破碎机,处理能力为 300 kg/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 t/a。

英国 Brunel 大学^[13]研究将热固性树脂废料用作热塑性

表 2 粉碎法回收粒径及应用领域

粒子粒径	应用领域
>25 ×25 mm	建材:废纸制造的纸板、轻型水泥板、农用地面
3.2 ~ 9.5 mm	覆盖材料和隔音材料等:屋顶沥青、GF 增强 UP 团状模塑料(BMC)、铺路材料补强剂
<60 μm	电气用纤维增强 UP 模塑料(SMC)、BMC 和热塑性塑料填料

树脂的填料的可能性。他们先将 GF 增强热固性聚酯或酚醛树脂(PF) 的废料,粉碎成具有一定的物理尺寸和几何形态的填料,再用表面处理剂处理这些填料。将此填料同聚丙烯(PP) 混合均匀后,用双螺杆挤出机成型为 PP 复合材料制品。美国 Pennsylvania 技术大学正在研究把环氧树脂(EP) 层合材料废料粉碎成填料后用作聚烧,把废料粉碎后用作丙烯树脂的增强材料。美国福特汽车公司正在研究回收利用环状结构热塑性树脂复合材料的可能性。他们先将针织 GF 织物和环状结构热塑性树脂利用液体模塑工艺成型为高 GF 含量的复合材料(GF 质量分数达 58.7%),再将复合材料粉碎,混合后用注塑工艺成型复合材料。结果表明,回收的环状结构热塑性树脂复合材料的物理性能和强度,与标准复合材料相近,但最大拉伸强度比标准复合材料低 25%。波兰的研究人员研究用回收的层合材料废料生产磨料的可能性,他们对各种层合材料废料,包括用 GF、纸、棉和云母增强的 PF、EP 及有机硅树脂层合材料废料进行研究。结果表明,GF 增强 EP 层合材料废料经粉碎和碳化处理后,可以用作磨料。这种磨料具有合适的摩擦系数,并且在 350℃ 以下磨料的摩擦系数对温度的稳定性很好。

2.2 化学回收方法

化学回收方法有:热解法、超临界流体法、溶解法等。

(1) 热解法

热解法是在缺氧的环境下将废弃复合材料加热(通常是 350 ~ 900℃) 使其分解。在高温及缺氧状态下产生有机物裂解反应,分子较大的物质由于分子间化学键断裂而逐渐生成低分子物,形成液态、气态及固态生成物,热裂解后的产物一般有气体、油、碳及水。该方法技术难度大,对设备要求较高,我国鲜有报道。

早在 20 世纪^[14],由美国 Conrad 工业公司和 Wind Gap, JIH1Beers 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 GF 复合材料废弃物在无氧情况下,加热分解成为保存能量成分的热解气和热解油,以及以 CaCO₃、GF 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。

1993 年日本三菱重工公司^[14]开发了“利用部分氧化气化处理”无公害燃烧装置。此装置是在水蒸汽氛围中控制氧气量使其部分发生燃烧反应,约在 700℃ 较低温度下使废旧纤维增强热固性塑料气化。这个焚烧装置与传统的焚烧炉不同,其特点是不产生焦油组分,温度较低,对炉体材料损害

小, GF 不会被融化, 可以再利用, 其次在燃烧过程中, 氧气与水蒸气共存时进行燃烧反应, 不会发烟或产生气味。

(2) 超临界流体法

超临界流体法是一种全新的回收废弃热固性复合材料新方法。它利用超临界流体优异的溶解能力和传质性能, 分解或降解高分子废弃物, 得到气体、液体和固体产物^[14]。常见超临界流体法包括超临界水氧化法和超临界 CO₂ 流体法。

在超临界环境下, 高分子材料可以分解成单体或其它低分子成分的分解材料, 包括聚乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、尼龙 (PA)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 等^[15]。何宝友^[16]介绍了目前采用超临界水降解 PET 和 PA6 的研究情况。表 3 列出了几种塑料在超临界和亚临界水中的分解数据^[17]。

表 3 几种塑料在超临界水中的分解

废塑料	质量 / g	温度 / K	压力 / MPa	反应时间 / min	残余质量 / g	分解度 / %
EP	0.299	563	7.8	40	0.018	64
UP	0.306	563	7.4	30	0.024	92
苯酚树脂	0.300	563	7.3	30	0.195	35
PVC	0.302	563	7.3	30	0.115	62
PF	0.313	573	29.0	30	0.163	48

陈仲武等^[18]综述了国外关于超临界/亚临界水回收热固性树脂基复合材料的研究进展。如菅田孟等^[19]采用超临界水对 UP/CF 复合材料进行了分解研究, 去除了纤维表面的基体树脂, 得到可以再利用的 CF。K. Suyama 等^[20]研究了 300℃, 反应时间 10 min 下交联 UP 在亚临界水中的分解情况。在不加入任何添加物时, 分解率为 42.7%; 添加苯磺酸盐、有机酸、烷烃时, 树脂的分解率降低; 当使用正十四烷基醇与水的质量比为 2 8 时, 树脂分解率达到 97.8%; 当分别使用正戊胺、5-胺基-1-戊醇与水的质量比为 2 8 时, 树脂分解率达到 100%。C. Fromonteil 等^[21]研究了核电站 EP 废弃物在超临界/亚临界水中的水解实验。T. Okajima 等^[22]研究了 EP 和 EP/CF 复合材料在 300 ~450℃的超临界/亚临界水中的分解情况。实验发现, 在 380℃、25 MPa 的条件下, 大约 90% 的树脂被分解成溶于甲醇的苯酚系列的低分子量物质。在同样条件下利用超临界水分解 EP/CF 复合材料, 也得到了表面洁净的 CF。通过对比超临界甲醇分解的 EP 发现, 水不仅能防止反应器结垢, 还能增大分解率, 证实超临界/亚临界水是一种优良反应介质。H. Tagaya 等^[23]实验了 EP 在超临界和亚临界水中的分解实验, 分解产物为苯酚、甲酚及其它酚类衍生物, 并对这些单体进行了定性定量分析。EP 在温度为 703 K 下反应 1 h, 可确定的酚类产物的质量分数为 5.4%, 但在同样的反应体系加入质量分数为 0.3% 的 Na₂CO₃, 酚类产物的质量分数接近 10%, 由此证明, Na₂CO₃ 是一种 EP 水解的良好促进剂。

(3) 溶解法

溶解法是将复合材料中的热固性树脂解聚使之变为可溶性的, 使复合材料中的各组分易于分离、回收再利用的一项技术^[24]。此方法能避免复合材料中的增强材料受到完全

破坏, 与所回收的增强材料强度保留率及分解法处理条件的温和程度有关, 此方法获得的回收率能够达到 70%。对于 S-高强 GF、CF 等高性能纤维的回收, 该方法从成本角度考虑明显强于物理回收方法。

2002 年日本永和株式会社^[11]开发出了利用甲撑氯化物 (MC) 处理技术对废旧纤维增强热固性复合材料进行处理的装置。该技术中有机化合物抽提溶剂使用的是 MC 与水的混合液体, 将此混合液体加热至 90℃会产生气体, 由此产生如同超临界流体的气相强力氧化效果, 致使热固性树脂完全分解, 只剩 GF。使用该装置, 废料处理时间为 7 h, 气体回收、冷却约为 3 h。据估算, 处理 1 t 废旧复合材料所消耗的费用约为 1 万日元。其中处理用的 MC 混合液可反复使用。

日本的日立化成工业 (株) 功能材料研究所^[24]回收技术组对 EP、UP 等复合材料进行的解聚反应研究表明, 通过切断溴化 EP 的醚键及对 UP 进行酯交换反应可实现复合材料的回收利用。结果表明, 在常压下, 200℃左右, 通过溶剂和催化剂作用, 可以迅速发生解聚反应, 在溶液中发现了解聚的处理液组分。这表明常压溶解法是可行的, 现在正探讨这种回收液的再利用方法。用常压溶解法从 GF 复合材料中回收的 GF 根据 GF 复合材料用材标准加以检测, 虽然其力学性能稍低, 但仍能满足要求。用回收的 GF 试制浴缸以及火车部件, 虽然性能可达到要求, 但制作时间长, 加工成本也相应提高, 解决方法是将干法和湿法制的棉花状纤维加工成无纺布, 这种无纺布比用于 GF 增强复合材料的无纺布拉伸强度虽然低约 30%, 但仍可达到再利用的标准。日本和歌山县工业技术中心开发的乙二醇解聚法是可用技术之一。分解产物进一步用乙二醇分解则其分子末端就变成了一OH 基, 因此可以与酸酐反应再形成 UP 树脂。另外, 日本富山县高等专门学校研究了缩酮酯化法。聚酯分解物末端的缩酮进行酯交换, 再与酸酐反应可重新生成 UP 树脂。

2.3 能量回收

能量回收是将含有有机物或完全为有机物的废弃物通过焚烧等处理, 将燃烧的热能转化为其它能量的方法^[11]。该处理方法简单, 但是焚烧过程中由于燃烧不完全, 燃烧过程中容易释放出有毒气体和焚烧后的灰分, 处理不当同样会对环境造成二次污染。

3 结语

随着未来风能产业的快速发展, 复合材料风电叶片大量应用带动了复合材料行业的发展, 同时也带来了可持续发展的环境污染问题。如何有效地对未来退役风电叶片进行回收利用, 减小环境污染, 是化学及材料科技工作者面临的巨大考验, 同时也是巨大的机遇, 具有广阔的市场前景。

参考文献

[1] 蔡宣三, 等. 电力电子, 2007, 31 (1): 12 - 15.
[2] 张晓明. 新材料产业, 2009, 12 (4): 9 - 14.
[3] 张定金. 化工新型材料, 2010, 38 (9): 1 - 4.
[4] Marsh G. Reinforced Plastics, 2003, 47 (3): 10 - 16.

- [5] 戴春晖,等. 玻璃钢/复合材料,2008,54(1):53-56.
- [6] 杨霜,等. 纤维复合材料,2001(4):14-18.
- [7] Bradaigh C O. Reinforced Plastics,2004,48(10):8-14.
- [8] 江泽慧,等. 复合材料学报,2006,23(3):127-129.
- [9] 江泽慧,等. 竹层积材的分级生产方法及其产品的用途:中国,2004100009571.8[P].2004-12-25.
- [10] 黄晓东,等. 木材工业,2009,23(1):24-27.
- [11] 高桥仪德,等. 纤维复合材料,2007,59(1):59-61.
- [12] 徐佳,等. 玻璃钢/复合材料,2009,55(4):100-103.
- [13] 佚名. 玻璃钢废料回收利用技术研发[EB/OL]. [2009-06-19]. <http://www.csrn.com/knowledge/jyyj/200906/1507.html>.
- [14] 潘志彦,等. 环境污染治理技术与设备,2003,8(4):51-54.
- [15] 张镜澄. 超临界流体萃取[M]. 北京:北京化工出版社,2000.
- [16] 何宝友,等. 科技咨询导报,2007,13:96-97.
- [17] 廖传华,等. 中国塑料,2006,20(7):86-90.
- [18] 陈仲武,等. 热固性树脂,2008,23(3):36-40.
- [19] 菅田孟,等. 纤维強化プラスチックからの纤维回收再利用方法:JP,10-87872[P].1994-11-22.
- [20] Suyama K. Polymer Degradation and Stability,2006,91:983-986.
- [21] Fronmonteil C. Ind Eng Chem Res,2000,39:922-925.
- [22] Okajima T. Kagaku Kogaku Ronbunshu,2002,28(5):553-558.
- [23] Tagaya H. Cycles Waste Manage,2004(6):1-5.
- [24] 李建民. 粘结,2006,2(4):52-54.

RECYCLING AND USING OF RETIREMENT WIND TURBINE BLADES IN FUTURE

An Baoshan, Wang Huijun

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Sun Li

(Jinan Military Representative Office of Armoured Force, General Equipment Department, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The present development of the domestic and international wind turbine blades industry and the development trend of blades material were introduced. The question of negative effect of retirement blades in future on environment brought by the rapid growth of composite blades at this stage was proposed. The current methods of recycling of thermosetting resin-based composite materials was presented.

KEYWORDS composite, retirement, wind turbine blade, recycling

优惠销售 2000~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 280 元/套,单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 371 页,50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇,正文 337 页,20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价 190 元/盘。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>