



Journal of Mining and Earth Sciences

Website: <http://jmes.humg.edu.vn>



An overview of recycling methods from composite wastes

Dung Kim Thi Nhu*, Duoc Van Tran, Thuat Tien Phung, Toi Trung Tran

Hanoi University of Mining and Geology, Hanoi, Vietnam



ARTICLE INFO

Article history:

Received 05th Jan. 2021

Revised 8th Apr. 2021

Accepted 09th May 2021

Keywords:

Composite,
Recycling,
Recovering,
Waste.

ABSTRACT

In the era of industrialization and modernization, pollution caused by industrial wastes has become one of the biggest challenges most countries are facing. Wastes such as plastics, ceramics, paper, metals, composite, etc. are the predominant detriments to the environment. Although composite materials account for just a small proportion in the waste stream, they are difficult to process and possess a great number of potential risks to the environment. At the same time, recycling and recovering composite waste materials are more challenging than other easy-to-handle waste materials. This paper will first present an overview of the methods used to recycle composite wastes, then it will further orientate recycling technologies suitable for Vietnam.

Copyright © 2021 Hanoi University of Mining and Geology. All rights reserved.

*Corresponding author

E - mail: nhuthikimdung@humg.edu.vn

DOI: 10.46326/JMES.2021.62(3b).08



Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Mỏ - Địa chất

Trang điện tử: <http://tapchi.humg.edu.vn>



Tổng quan về các phương pháp tái chế vật liệu composite

Nhữ Thị Kim Dung *, Tran Văn Được, Phung Tien Thuat, Tran Trung Toi

Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội, Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO

Quá trình:

Nhận bài 05/01/2021

Sửa xong 08/4/2021

Chap nhận đăng 09/5/2021

Từ khóa:

Composite,

Phế thải,

Tái chế,

Thu hồi.

TÓM TẮT

Trong thời kỳ công nghiệp hóa - hiện đại hóa, ô nhiễm do các chất thải công nghiệp đang trở thành một trong những thách thức lớn nhất mà các quốc gia đang phải đối mặt. Các loại vật liệu phế thải như là nhựa, gốm sứ, giấy, kim loại,... chiếm một tỷ trọng lớn trong số những phế thải tác động tiêu cực đến môi trường, bên cạnh đó, còn tồn tại một lượng nhỏ vật liệu composite. Tuy chỉ chiếm tỉ trọng nhỏ trong dòng vật liệu thải, nhưng vật liệu composite thuộc loại rất khó xử lý và tiềm ẩn nhiều rủi ro hơn đối với môi trường. Đồng thời việc tái chế và thu hồi vật liệu composite có nhiều thách thức hơn so với tái chế các vật liệu thải dễ xử lý khác. Bài báo trình bày tổng quan về sử dụng và tái chế vật liệu composite, những thách thức lớn trong lĩnh vực này và đưa ra một số định hướng tái chế và sử dụng vật liệu composite trong điều kiện của Việt Nam.

© 2021 Trường Đại học Mỏ - Địa chất. Tất cả các quyền được bảo đảm.

1. Khái niệm về vật liệu composite

Vật liệu composite là một loại nguyên vật liệu được tổng hợp từ hai hay nhiều vật liệu khác nhau tạo thành một loại vật liệu mới. Vật liệu composite có tính chất và những công dụng vượt trội hơn hẳn so với những vật liệu ban đầu nên đã được ứng dụng rộng rãi và có thể coi đây là vật liệu của tương lai. Hầu hết các loại vật liệu truyền thống như: kim loại, gỗ, gốm sứ,... đang dần bị thay thế bằng vật liệu composite. Những vật liệu composite đã được con người sử dụng từ rất lâu trước đây, như sử dụng đất cùng với sỏi để làm gạch, bùn cùng với rơm để làm vách,... nhưng ngành khoa học vật liệu composite chỉ

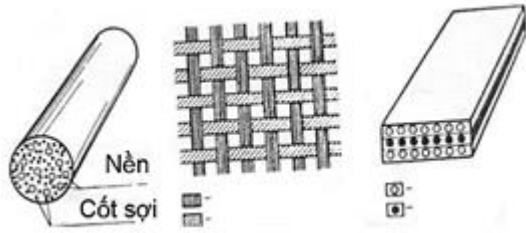
mới hình thành tại Mỹ vào những năm 50 của thế kỷ 20. Từ đó đến nay, ngành công nghệ vật liệu composite đã phát triển trên toàn thế giới và được ứng dụng rộng trong các ngành như: ô tô (>30%), hàng không (>20%), quốc phòng, thể thao và điện - điện tử,... Vật liệu composite thường gồm hai thành phần chính là nền và cốt (Hình 1), do đó vật liệu này có nhiều đặc tính nổi trội hơn so với vật liệu thông thường (Nguyễn Hoa Thịnh, 2002; Trần Minh Tú, Trần Ích Thịnh, 2016).

Vật liệu nền có chức năng đảm bảo các thành phần cốt bên trong composite, được liên kết với nhau nhằm tạo ra tính nguyên khối và thống nhất cho composite. Vật liệu nền được phân làm 3 loại: gốm, nhựa (dẻo và rắn) và kim loại.

*Tác giả liên hệ

E - mail: nhuthikimdung@humg.edu.vn

DOI: 10.46326/JMES.2021.62(3b).08



Hình 1. Cấu tạo của vật liệu composite cốt sợi (Nguyễn Hoa Thịnh, 2002; Trần Minh Tú, Trần Ích Thịnh, 2016).

Vật liệu cốt giữ vai trò gia cường cho nền, giúp composite có các đặc điểm cơ lý tính nổi trội cần thiết. Về cơ bản có ba dạng vật liệu cốt là cốt sợi (sợi thủy tinh, sợi carbon), cốt hạt (thô và mịn) và cốt dạng cấu trúc (một lớp, nhiều lớp hoặc dạng tổ ong).

Vật liệu composite có thể được gọi tên theo dạng nền hoặc cốt như composite nền kim loại, composite nền gốm,... hoặc composite cốt sợi (sợi thủy tinh, sợi carbon), composite cốt hạt,...

2. Tái chế vật liệu composite

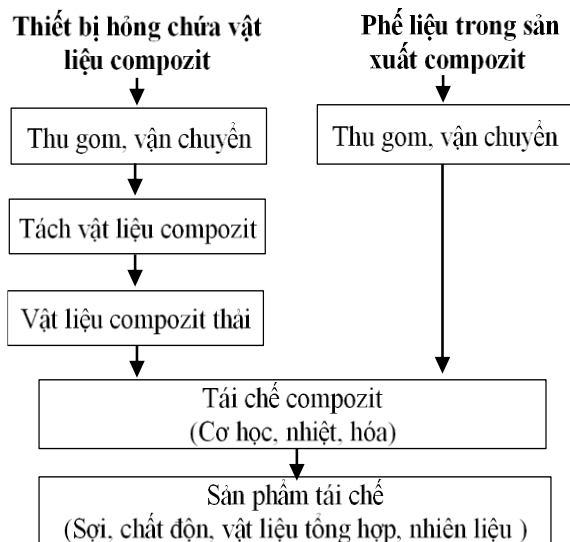
Việc tái chế các vật liệu kỹ thuật sẽ góp phần vào sự phát triển bền vững của các quá trình công nghiệp. Ngày nay, kim loại, thủy tinh, nhựa và nhiều vật liệu kỹ thuật khác được tái chế ở mức độ lớn. Tuy nhiên, vật liệu composite là loại vật liệu kỹ thuật đặc biệt vẫn chưa được tái chế đúng cách (cho cả vật liệu nền và vật liệu cốt). Điều này chủ yếu là do bản chất không đồng nhất vốn có của nền và cốt, dẫn đến khả năng tái chế vật liệu kém, đặc biệt là vật liệu tổng hợp nền nhựa rắn.

Như vậy, do hạn chế về công nghệ và kinh tế nên các hoạt động tái chế công nghiệp đối với vật liệu composite rất hạn chế. Vấn đề cơ bản là khó giải phóng các hạt đồng nhất khỏi vật liệu composite. Việc tái chế hỗn hợp bị cản trở bởi cả sợi và các loại cốt khác nhau và bởi vật liệu nền hoặc chất kết dính. Do những thách thức này, hầu hết các hoạt động tái chế vật liệu composite chỉ là quá trình đốt phân hủy nhiệt để thu hồi năng lượng hoặc nhiên liệu mà ít thu hồi vật liệu như sợi cốt gia cường. Trên thế giới, Luật môi trường gần đây như chỉ thị của Liên minh Châu Âu về phương tiện hết tuổi thọ (Directive, 2000) và chỉ thị về thiết bị điện, điện tử thải (Directive, 2002)

khiến nhu cầu ngày càng tăng đối với các kỹ thuật tái chế nhằm tái chế vật liệu thực sự.

Xử lý rác thải từ ngành công nghiệp composite đang là vấn đề ngày càng quan trọng. Cách xử lý truyền thống như tập trung vào các bãi chôn lấp hay thiêu hủy đang ngày càng thể hiện nhiều hạn chế. Vì vậy, các công ty sản xuất và tiêu thụ composite đang tìm kiếm những giải pháp khác bền vững hơn. Vấn đề này đã được Hiệp hội Composite Châu Âu (EuCIA) đề cập trong Hội thảo năm 2015 tại Brussels (Bỉ). Ngành công nghiệp composite đang phải đối mặt với áp lực ngày càng lớn từ môi trường. Khi ngành công nghiệp này càng phát triển thì số lượng rác thải từ vật liệu composite như nền nhựa, cốt sợi thủy tinh (F.R.P) đã qua sử dụng ngày càng nhiều. Tổng lượng rác thải từ ngành công nghiệp composite ở Châu Âu sinh ra trong năm 2015 là 304.000 tấn và ngày càng tăng mạnh do nhu cầu sản xuất ô tô và các phương tiện hàng không, vũ trụ,... (Nguyễn Hoa Thịnh, 2002; Trần Minh Tú, Trần Ích Thịnh, 2016).

Trong tương lai, nhu cầu sử dụng vật liệu composite tăng lên và Luật bảo vệ môi trường ngày càng yêu cầu cao và mạnh mẽ hơn, một số công nghệ tái chế đã được phát triển và đề xuất cho vật liệu composite tồn tại trong những thập kỷ qua. Tổng quan toàn diện về công nghệ tái chế vật liệu composite được thể hiện trên Hình 2.



Hình 2. Sơ đồ hệ thống tái chế vật liệu composite (J.M Henshaw và nnk., 1996; J.M. Henshaw, 2001).

3. Các phương pháp tái chế vật liệu composite

Theo nguyên tắc chung để tái chế bất kỳ vật liệu nào, mỗi quy trình tái chế bao gồm một chuỗi hoạt động phụ thuộc vào nhau, thể hiện trong Hình 2. Thiết bị hỏng có chứa vật liệu composite được thu gom và vận chuyển tới bãi tập kết thải. Tại đây, tiến hành xử lý sơ bộ như: tháo rời thủ công, cắt giảm kích thước và tuyển tách sơ bộ (tuyển vật lý, tuyển hóa) để tách riêng các vật liệu composite đưa đi tái chế. Đây là khâu khá quan trọng trong quá trình tái chế vật liệu nói chung và tái chế vật liệu composite nói riêng. Sản phẩm composite thải sau khâu tuyển phân loại sơ bộ được đem đi tái chế bằng các phương pháp khác nhau tùy theo từng loại vật liệu composite. Đối với vật liệu composite nền nhựa dẻo (composite nhiệt dẻo) và nền kim loại có thể sử dụng phương pháp nhiệt để nấu và đúc lại. Riêng với vật liệu composite nền nhựa rắn (composite nhiệt rắn) công việc tái chế rất phức tạp và phụ thuộc vào cấu trúc của từng vật liệu nhựa làm nền. Khi đó để tái chế composite loại này có thể sử dụng các phương pháp khác nhau như: phương pháp nhiệt, phương pháp hóa hoặc phương pháp cơ học,...

3.1. Tái chế vật liệu composite nhiệt dẻo

Mặc dù thị phần của vật liệu composite nhiệt dẻo thấp hơn nhiều so với vật composite nhiệt rắn, nhưng vật liệu này có một số lợi thế hơn như độ bền và khả năng chống hư hại trước sự tấn công của hóa chất, chu kỳ xử lý nhanh hơn và khả năng tái chế tốt hơn. Do khả năng cơ bản của chúng được tái định hình khi gia nhiệt, vật liệu composite nền nhựa dẻo có thể được tái chế trực tiếp bằng cách nấu chảy và đúc lại các vật liệu có giá trị cao (J.M. Henshaw, 2001).

Đối với composite nhiệt dẻo cốt sợi, có thể tái chế bằng phương pháp nghiền cơ học thành hạt để sử dụng trong quy trình xử lý ban đầu. Tuy nhiên, sự đứt gãy của sợi do nghiền và quá trình chế biến tiếp theo dẫn đến làm giảm giá trị các đặc tính của vật liệu (K.L. Pickering, M.D.H. Berg, 2010). Nghiên cứu dựa trên việc tái xử lý vật liệu composite nền nhựa dẻo cho thấy, độ bền kéo và mô đun Young giảm nhất định với bề mặt kém nhưng biến dạng hỏng tăng và khả năng chống ẩm tốt hơn. Khó khăn kỹ thuật chính đối với vật liệu tái chế từ composite nhiệt dẻo là độ nhớt khi

nóng chảy của chúng cao (500÷1.000 lần), do đó cần áp suất cao để ngâm các sợi gia cường. Điều này dẫn đến thiết bị tái chế đắt tiền và chi phí năng lượng đáng kể.

Hiện nay, có những phát triển mới trong vật liệu composite nền nhựa dẻo là cách sử dụng thể hệ nhựa dẻo mới có thể được xử lý ở trạng thái độ nhớt thấp (gần như nước). Yêu cầu áp suất thấp, dụng cụ ít tốn kém hơn và chi phí năng lượng thấp hơn (<http://www.eirecomposites.com>). Khả năng đúc lỏng của nhựa dẻo thể hệ mới trong quá trình hình thành vật liệu composite sẽ mang lại động lực mới cho nhiều ứng dụng thương mại và phát triển thị trường hơn trong tương lai. Điều này cũng sẽ nâng cao khả năng dễ tái chế của vật liệu composite bằng phương pháp nhiệt.

M.E Otheguy và nnk. (2009) đã chứng minh khả năng tái chế của thuyền làm bằng vật liệu composite nhựa dẻo. Nghiên cứu cho thấy, vỏ của một chiếc thuyền làm từ vật liệu composite có nền làm từ nhựa tổng hợp dạng polypropylene laminate và cốt hạt balsa, có thể được tái chế bằng cách nấu chảy và phun tạo thành các hạt đúc có đặc tính chấp nhận được khi xử lý. Mặc dù cốt hạt balsa có ảnh hưởng xấu đến độ bền của khuôn nhưng lại có ích đối với mô đun đàn hồi và cả độ bền va đập khi sử dụng để chế tạo vật liệu lát sàn và giả gỗ.

3.2. Tái chế vật liệu composite nhiệt rắn

Tái chế composite nhiệt rắn có thể sử dụng ba phương pháp: nhiệt, hóa hoặc cơ học.

3.2.1. Tái chế cơ học

Quá trình tái chế cơ học bắt đầu với việc giảm kích thước của phế liệu composite bằng cách cắt hoặc nghiền tốc độ thấp (đến 50÷100 mm). Tiếp theo, kích thước tiếp tục được giảm xuống 10÷50 mm thông qua máy nghiền búa hoặc máy nghiền tốc độ cao khác để nghiền mịn. Sau đó, các hạt mịn của vật liệu tổng hợp thải được phân loại bằng xyclon và sàng thành hai cấp: cấp hạt thô (giàu vật liệu cốt) và cấp hạt mịn (giàu vật liệu nền) (S.J. Pickering, 2006).

Một số nghiên cứu khảo sát đã được công bố (J. Palmer, 2009; J. Palmer và nnk., 2009) về khả năng sử dụng lại cốt sợi thủy tinh thu được từ tái chế, thay thế cho vật liệu gia cường trong sản xuất vật liệu composite nhiệt rắn mới. Cụ thể, quá trình tái chế cơ học (sử dụng kỹ thuật tách bằng

không khí) để tách sợi thủy tinh từ vật liệu composite trong ngành sản xuất ô tô. Những tính chất của các sợi tái chế này được đặc trưng và so sánh trực tiếp với các đặc tính của sợi thủy tinh nguyên chất. Các thử nghiệm kéo sợi đơn được sử dụng để so sánh độ bền của các sợi và các phép thử kéo ra sợi đơn được sử dụng để khảo sát độ bền của mặt phân cách giữa các sợi và nền polyester. Các thử nghiệm này cho thấy sợi tái chế yếu hơn và có liên kết kém hơn với nền polyester so với sợi thủy tinh nguyên chất. Vật liệu composite sử dụng sợi thủy tinh tái chế vẫn đảm bảo vượt trội về độ bền nhưng so với cùng loại vật liệu này khi sử dụng sợi thủy tinh nguyên chất ban đầu thì độ bền uốn và va đập đều bị giảm đáng kể.

Hầu hết, quá trình xử lý cơ học thông qua nghiền và xiết để tái chế cốt sợi composite là tương đối đơn giản, nhưng nó có thể tiêu tốn nhiều năng lượng và chỉ có thể tạo ra các sợi nghiền ngắn có cơ tính kém hơn khi sử dụng lại.

3.2.2. Tái chế nhiệt

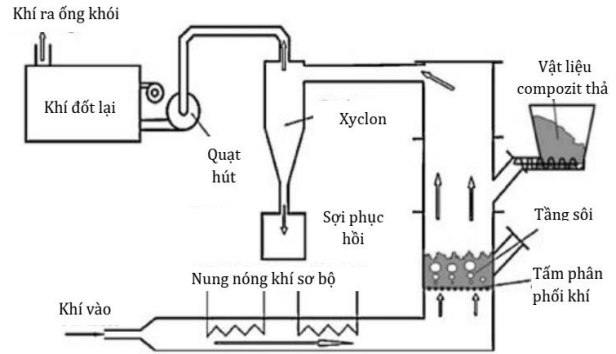
Tái chế nhiệt vật liệu composite là quá trình xử lý ở nhiệt độ cao. Quá trình này có thể được chia làm ba quy trình tái chế khác nhau:

- (1) Đốt chỉ để thu hồi năng lượng.
- (2) Đốt để tái chế sợi và chất độn có thu hồi năng lượng.
- (3) Nhiệt phân để thu hồi chất xơ và thu hồi nhiên liệu.

Vì quá trình đốt để thu hồi năng lượng không liên quan đến việc thu hồi vật liệu nên không được phân loại là công nghệ tái chế, mặc dù các chất cặn vô cơ sau khi đốt có thể được sử dụng trong ngành công nghiệp xi măng. Tuy nhiên, lò đốt chất thải rắn đô thị có hiệu suất nhiệt nhất định được phân loại là quá trình "phục hồi". Sự phân biệt giữa "tái chế" và "phục hồi" cũng được nêu trong một số chỉ thị về tái chế của Châu Âu. Do đó, chỉ có hai quá trình tái chế nhiệt là quá trình đốt lò tầng sôi và quá trình nhiệt phân với những triển vọng đầy hứa hẹn.

3.2.2.1. Quy trình tái chế lò tầng sôi

Quy trình này được phát triển tại Đại học Nottingham (S.J. Pickering, 2006, 2010) được sử dụng để đốt cháy vật liệu nền nhựa của composite, thu hồi năng lượng và cốt sợi thủy tinh hoặc sợi carbon (xem Hình 3).



Hình 3. Quy trình đốt tầng sôi tái chế vật liệu composite (theo S.J. Pickering, 2006, 2010).

Công nghệ đốt tầng sôi đã được nghiên cứu để thu hồi sợi thủy tinh hoặc sợi carbon, còn nền nhựa hữu cơ được sử dụng làm nguồn năng lượng và nhiệt đốt, được thu hồi thông qua hệ thống thu hồi nhiệt thải (S.J. Pickering, 2010). Đầu tiên, phế liệu composite được nghiền xuống kích thước 25 mm trước khi đưa vào lò. Lốp cát đệm và không khí được làm nóng trước. Lò đốt vận hành ở 450°C đối với vật liệu composite nền nhựa polyester và lên đến 550°C đối với vật liệu nền nhựa epoxy. Các cốt sợi thu được là sạch và có chiều dài trung bình 6÷10 mm. Kết quả chỉ ra rằng, sợi thủy tinh thu được bị giảm 50% độ bền kéo ở 450°C, trong khi sợi carbon ít bị ảnh hưởng hơn sau khi xử lý nhiệt ở 550°C (nhưng độ cứng mất đi 20%). Pickering (2010) đã mô tả chi tiết các đặc tính của sợi tái chế như dạng vật lý, chiều dài sợi, tính chất cơ học của sợi thủy tinh và sợi carbon.

Sợi được tái chế thông qua quá trình tầng sôi ở dạng bông của từng sợi thủy tinh hoặc sợi carbon ngắn riêng lẻ, so với sợi liên tục nguyên chất được sản xuất thương mại (S.J. Pickering, 2010; H.L.H. Yip và nnk., 2002). Kết quả cho thấy, các sợi tái chế có chiều dài trung bình lên đến 10 mm đã được phục hồi và chúng giữ lại khoảng 75% độ bền kéo, trong khi mô đun Young vẫn không thay đổi và tình trạng bề mặt tương tự như sợi nguyên chất (H.L.H. Yip và nnk., 2002). Do sự suy giảm về tính chất cơ học và kích thước của sợi tái chế ngắn, nên công nghệ này bị hạn chế ứng dụng trong thực tế. Khả năng thương mại cũng đã được đánh giá bởi Pickering (2010): Hiệu quả kinh tế chỉ đạt được khi công suất xử lý

trên 10.000 tấn/năm đối với tái chế phế liệu composite sợi thủy tinh. Đối với sợi carbon, quy mô nhà máy có thể nhỏ hơn, do giá trị sợi carbon trên thị trường cao hơn. Sợi tái chế sẽ mang lại giá trị thương mại cho quá trình chế biến, do đó chất lượng và giá cả của sợi tái chế sẽ quyết định quá trình thương mại hóa, đây cũng là rào cản chính hiện nay của quy trình nhiệt dựa trên tầng sôi để tái chế sợi thủy tinh và sợi carbon từ vật liệu composite nhiệt rắn. Quy trình này thường thích hợp để sản xuất sợi chất lượng cao từ các nguyên liệu bị ô nhiễm hoặc nguyên liệu nhựa tổng hợp.

3.2.2.2. Quy trình tái chế nhiệt phân

Nhiệt phân là sự phân hủy nhiệt của các polyme hoặc quá trình khử phân hủy ở nhiệt độ cao 300÷800°C trong điều kiện không có oxy, cho phép phục hồi các cốt sợi dài, có mô đun đàn hồi cao. Quy trình này có thể sử dụng để xử lý polyme và vật liệu composite nền polyme. Trong trường hợp vật liệu composite nền polyme, cả cốt sợi gia cường và vật liệu nền (ở dạng các phân tử nhỏ hơn như dầu, khí hoặc than rắn) đều được thu hồi trong quá trình nhiệt phân. Việc kiểm soát nhiệt độ và thời gian lưu trong lò phản ứng nhiệt phân là rất quan trọng đối với quá trình khử thủy phân hoàn toàn và độ sạch của cốt sợi thu được (S.J. Pickering, 2006; W. Kamingsky, 2010; M. Blazsó, 2010).

So với quy trình lớp sôi (nhựa polyme bị oxy hóa thành CO₂ và hơi nước với sự giải phóng năng lượng), quy trình nhiệt phân sẽ phá vỡ cấu trúc mạng các loại nhựa thành các hợp chất hữu cơ có trọng lượng phân tử thấp hơn ở dạng lỏng, khí và sản phẩm than rắn. Nhiệt phân tạo ra các sản phẩm có tiềm năng sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình chế biến hóa học tiếp theo (S.J. Pickering, 2006). Điều này có lợi hơn so với quá trình đốt để tái chế lại vật liệu nền polyme. Cả vật liệu cốt sợi carbon và cốt sợi thủy tinh đều có thể được tái chế thông qua quá trình nhiệt phân. Do giá trị thị trường của sợi carbon cao hơn nhiều so với sợi thủy tinh, nên việc tái chế nhiệt phân (hay quy trình tái chế khác) vật liệu composite cốt sợi carbon khả thi hơn về mặt kinh tế.

Quy trình nhiệt phân có thể được bố trí trong các loại lò đốt khác nhau như: lò ghi cố định, lò kiểu vít, lò quay hoặc lò đốt tầng sôi (M. Blazsó, 2010). Trong số này, lò tầng sôi và lò

quay thích hợp nhất làm lò phản ứng nhiệt phân (J.M Henshaw và nnk., 1996). Sự phân bố của 3 loại sản phẩm nhiệt phân rất khác nhau tùy thuộc vào loại phế liệu composite và nhiệt độ nhiệt phân (S.J. Pickering, 2006). Trong trường hợp chung, sản phẩm rắn chiếm tỷ trọng cao nhất (50÷70%), sau đó là sản phẩm lỏng (10÷50%). Sản phẩm khí nằm trong khoảng 5÷15% trọng lượng.

Các sản phẩm đa dạng của quá trình nhiệt phân có thể là một trong những khó khăn đối với hoạt động tái chế công nghiệp. Sản phẩm rắn thường là hỗn hợp của sợi thủy tinh hoặc sợi carbon, vật liệu phụ và carbon rắn. Do đó, cần có sự phân tách để sử dụng lại các sợi cốt gia cường hoặc chất độn. Sản phẩm lỏng ngưng tụ thường là một hỗn hợp các hợp chất hữu cơ phức tạp có nhiệt trị tương đối cao tương tự như dầu nhiên liệu (30÷40 MJ/kg) tùy thuộc vào loại nhựa nền. Các sản phẩm ở thể khí thường là hỗn hợp của CO, CO₂ và hydrocarbon có nhiệt trị tương đối thấp (15÷20 MJ/kg) và có thể được sử dụng làm nguồn nhiệt để duy trì quá trình nhiệt phân (quá trình nhiệt phân thu nhiệt) thông qua quá trình đốt cháy.

Trong thực tế, quá trình nhiệt phân được kết hợp với quá trình đốt cháy để thu được cốt sợi sạch. Bản chất đây là một kiểu kết hợp giữa nhiệt phân và khí hóa. Tuy nhiên, nhiệt độ cao và quá trình oxy hóa có thể làm giảm độ bền của cốt sợi thu được. Quy trình nhiệt phân - khí hóa - tái sử dụng cốt sợi, được phát triển ở Đan Mạch để tái chế sợi thủy tinh và thu hồi nhiệt năng từ các cánh tua bin gió bị hỏng (K. Larsen, 2009). Trong quá trình này, các cánh tuabin gió được cắt thành những khối nhỏ có kích thước bằng bàn tay và được đưa liên tục vào lò quay không chứa oxy ở nhiệt độ 500°C, tại đây nhựa trong các cánh quạt được nhiệt phân thành khí tổng hợp. Khí được sử dụng để sản xuất điện cũng như đốt nóng lò quay. Ở cuối lò quay hoặc trong lò quay thứ hai, vật liệu sợi thủy tinh được "làm sạch" trong điều kiện có không khí. Kim loại đen được tách bằng nam châm để tái chế lại, bụi còn lại được xử lý để thải. Các sợi thủy tinh thu được bị giảm độ bền nên được sử dụng để làm vật liệu chịu nhiệt và cách nhiệt, không nên sử dụng làm vật liệu để chế tạo lại các cánh tuabin mới. Tuy nhiên, quy trình này chưa được thương mại hóa, chủ yếu vì lý do kinh tế và việc

chôn lấp các cánh tuabin hỏng là lựa chọn rẻ hơn và vẫn đúng luật.

3.2.3. Tái chế hóa học

Tái chế hóa học là quá trình phân hủy hoặc hòa tan vật liệu nền bằng hóa chất để giải phóng cốt sợi. Quá trình tái chế hóa học có thể tái tạo lại cả chất xơ và chất độn sạch cũng như chất nền đã phân hủy ở dạng monome hoặc nguyên liệu hóa dầu. Quá trình phân hủy có thể thực hiện trong các dung dịch như: nước, cồn, glycol và axit. Khi sử dụng cồn hoặc nước, quá trình phân hủy được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao hơn điểm tới hạn (gọi là siêu tới hạn) để đạt được sự hòa tan hoặc phân hủy vật liệu nền nhanh hơn và hiệu quả cao hơn. Khi sử dụng dung dịch axit, có thể tiến hành phân hủy ở điều kiện khí quyển nhưng tốc độ phản ứng có thể rất chậm (W. Dang và nnk., 2005).

Quá trình sử dụng glycol có thể phân hủy nhựa epoxy thành các monome ban đầu để tạo ra nguyên liệu hóa học tiềm năng. Chất lỏng ở trạng thái siêu tới hạn (SCF) và đặc biệt là nước siêu tới hạn (SCW) và cồn siêu tới hạn cũng là những dung dịch tiềm năng để tái chế sợi và nhựa (R. Pinero-Hernanz và nnk., 2008a). Sử dụng nước hoặc cồn tương đối sạch về mặt môi trường và cả hai đều có thể được tách ra khỏi dung dịch hòa tan bằng cách sử dụng bay hơi (đối với nước) và chưng cất (đối với cồn). Quá trình này có thể được sử dụng cho các loại vật liệu gia cường khác nhau như sợi carbon và sợi thủy tinh. Sợi được tái tạo vẫn giữ được hầu hết các đặc tính cơ học. Để đạt được hiệu suất hòa tan cao hơn và tốc độ hòa tan nhanh hơn, kiềm thường được sử dụng làm chất xúc tác (ví dụ: NaOH và KOH). Tuy nhiên, việc tách muối xúc tác tạo thành khỏi dầu và làm dầu có độ nhớt cao, vẫn còn là một thách thức (R. Pinero-Hernanz và nnk., 2008).

Theo Henshaw và nnk (1996) có thể sử dụng phản ứng thủy phân để hòa tan bọt polyurethane thành diamine, polyol và CO₂ dưới hơi nước áp suất cao và nhiệt độ cao (232÷316°C). Trong nghiên cứu được báo cáo bởi Pinero - Hernanz và nnk (2008), chất lỏng siêu tới hạn được thử nghiệm ở nhiệt độ 250÷400°C và áp suất 4÷27 MPa đối với nước, và ở nhiệt độ 300–450°C và áp suất 5÷17 MPa đối với cồn (metanol, etanol, 1-propanol và axeton) để tái chế vật liệu composite cốt sợi carbon. Kết quả nhận thấy rằng việc sử

dụng chất xúc tác kiềm (ví dụ như KOH) cho hiệu suất khử vật liệu nền nhựa trên 90% trong nước siêu tới hạn và sợi carbon thu hồi có độ bền cơ học giảm 10% (R. Pinero-Hernanz và nnk., 2008a). Trong trường hợp sử dụng dung dịch cồn siêu tới hạn, hiệu suất phân hủy nhựa là 98% ở nhiệt độ 350°C và các sợi carbon thu được vẫn giữ lại 85÷99% độ bền so với sợi nguyên sinh (R. Pinero-Hernanz và nnk., 2008).

Tuy nhiên, những thử nghiệm nêu trên được thực hiện ở quy mô rất nhỏ trong phòng thí nghiệm và thiết bị phản ứng là một nồi hấp làm bằng thép không gỉ dày 10 ml. Cần nhiều nghiên cứu và phát triển hơn nữa để mở rộng quy mô hệ thống thiết bị phản ứng. Hơn nữa, hiệu quả của quá trình hòa tan hoặc phân hủy hóa học phụ thuộc vào các loại nhựa hữu cơ sử dụng làm vật liệu nền, và việc phân tách trước các loại vật liệu composite là rất quan trọng. Do đó, quy trình này thường áp dụng cho vật liệu composite phế liệu phát sinh ra trong quá trình sản xuất vì các đặc tính của phế liệu đã được biết rõ, nhưng lại rất khó xử lý phế liệu composite thải sau tiêu dùng vì có lẫn nhiều vật liệu khác nhau mà việc tách cơ học không hiệu quả.

3.3. Tái chế vật liệu composite nền kim loại

Vật liệu composite nền kim loại (MMC), phổ biến nhất là nền hợp kim nhôm, được sử dụng ngày càng nhiều trong các lĩnh vực khác nhau, ví dụ như trong ngành công nghiệp ô tô để làm vật liệu chế tạo các bộ phận động cơ. Hầu hết các sản phẩm MMC thương mại được gia cường bằng cốt sợi ngắn, râu hoặc cốt hạt như SiC, Al₂O₃, graphite, boron, boron cacbua và titan cacbua.

Vật liệu MMC thường có giá trị kinh tế cao hơn nhiều so với các hợp kim cơ bản được sử dụng, do đó việc tái chế để tái sử dụng trực tiếp MMC như hình thức ban đầu của nó là mục đích chính và nên được xem xét đầu tiên (tái chế chính). Nếu điều đó là không thể, đặc biệt đối với MMC nền nhôm cốt sợi liên tục, việc tái chế MMC trở lại thành nhôm hoặc hợp kim được thực hiện và các vật liệu cốt sợi tách rời thường được xử lý ở bãi chôn lấp (D. Weiss, 2001). Trong hầu hết các trường hợp, MMC không liên tục, ví dụ: MMC nền nhôm cốt hạt SiC ở dạng phế liệu được nấu và đúc lại cho MMC mới để tái sử dụng trực tiếp. Chất lượng của MMC tái chế chỉ bị giảm nhẹ so với MMC sản xuất từ vật liệu mới. Chỉ có một chút

thay đổi về đặc tính kéo của composite được quan sát thấy sau một số bước tái chế. Việc nấu lại nhiều lần sẽ dẫn đến giảm chất lượng của MMC, nhưng khi thêm MMC nguyên chất trong quá trình nấu lại có thể giải quyết được vấn đề này. Khi phế liệu bản hoặc cũ được sử dụng, nó đòi hỏi chất trợ dung và khử khí để làm sạch, hoặc chỉ thu kim loại nền thông qua quá trình nấu chảy tương tự như tái chế MMC cốt sợi liên tục (D. Weiss, 2001).

Vật liệu composite nền kim loại được tái chế bằng cách nấu chảy phế liệu composite trong nhiều loại lò khác nhau như: lò cảm ứng, lò nung và lò thùng quay, đúc thành thỏi (V. Kamavaram và nnk., 2005). Kỹ thuật nấu chảy và tinh luyện rất giống với việc tái chế kim loại nhôm và hợp kim nhôm. Nishida và nnk. (1999, 2001) phân loại việc tách kim loại nhôm ra khỏi cốt thép thành hai phương pháp: cơ học và hóa học. Trong phương pháp cơ học, kim loại nền ở trạng thái nóng chảy có thể được ép ra khỏi hỗn hợp hoặc loại bỏ các hạt cốt gia cường bằng cách lọc. Trong phương pháp hóa học, thêm các hỗn hợp NaCl + KCl với muối flo bổ sung (Na_2SiF_6 , NaF) để tạo dòng muối nóng chảy và thấm ướt tốt các hạt cốt (SiC) tách khỏi nền kim loại nóng chảy.

Một phương pháp tách mới được báo cáo bởi Kamavaram và nnk. (2005) để thu hồi kim loại nhôm từ MMC bằng cách sử dụng điện phân trong chất lỏng ion. Dung dịch điện phân nóng chảy gồm 1-butyl-3-metylimidazolium clorua (BMIC) và AlCl_3 khan. Hỗn hợp composite nền kim loại nhôm (Hợp kim nhôm 380 + 20 % SiC) được hòa tan điện hóa ở cực dương và nhôm nguyên chất (>98%) được lắng đọng trên cực âm bằng đồng ở 103°C. Mật độ dòng catot nằm trong khoảng 200÷500 A/m² và hiệu suất dòng đạt khoảng 70÷90%. Mức tiêu thụ năng lượng nằm trong khoảng 3,2÷6,7 kWh/kg-Al. Mức tiêu thụ năng lượng vẫn còn quá cao so với quá trình nấu chảy lại bằng chất trợ dung hay lọc, hoặc quy trình tái chế nhôm thông thường.

4. Định hướng công tác tái chế vật liệu composite ở Việt Nam

Ở Việt Nam, nghiên cứu về composite mới được chú trọng trong những năm gần đây và đã đạt được một số thành tựu ban đầu. Một trong số những đơn vị, tổ chức tiến hành nghiên cứu đầu tiên là Phân viện Khoa học vật liệu tại Thành phố

Hồ Chí Minh (thuộc Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ quốc gia) hoàn thành công trình nghiên cứu và sản xuất trong phòng thí nghiệm tấm composite từ các loại phế thải như nhựa phế liệu, mạt cưa,... Trần Vĩnh Minh và nhóm cộng sự (<http://www.danang.gov.vn>) đã nghiên cứu vật liệu composite từ polypropylene và bột trấu làm tấm cách âm. Nhóm nghiên cứu tại Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng (Đoàn Thị Thu Loan, 2014) đã nghiên cứu chế tạo composite sợi đay, mùn cưa,... Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu ở Việt Nam chưa có tính hệ thống. Trong tình hình thực tế đó, việc nghiên cứu một cách hệ thống về vật liệu composite là rất cần thiết.

Cả nước hiện phát thải 28,5 triệu tấn chất thải rắn mỗi năm (gồm cả composite). Khoảng 50÷70% lượng rác thải có chứa những hợp chất có thể tái chế, tạo ra nguồn năng lượng mới. Vì vậy, một lượng lớn rác thải composite ở Việt Nam cần được tái chế thành các vật liệu mới cho ngành xây dựng, giúp giải quyết được sức ép rác thải công nghiệp, đồng thời tạo ra các vật liệu mới và thân thiện với môi trường. Mục tiêu chính là tạo ra hướng đi mới để ngăn chặn việc hình thành thêm các bãi chôn lấp chất thải gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, khó khăn là chưa có đơn vị đầu mối thu gom, các vật dụng composite qua sử dụng được bỏ rải rác khắp nơi. Hiện tại, Việt Nam có rất ít các nhà máy tái chế composite phế thải. Hiện nay, chỉ có nhà máy dự kiến được xây dựng tại tỉnh Tiền Giang với tổng vốn đầu tư 50 triệu USD. Nhà máy tái chế vật liệu composite sợi thủy tinh bằng công nghệ cao được đầu tư bởi GFSI - MHE Manufacturing of Texas LLC (Mỹ) và Minh Hưng Group (Việt Nam). Trong giai đoạn đầu, nhà máy sẽ nhập nguyên liệu composite phế thải đã qua xử lý cơ bản từ nhà máy của GFSI- MHE tại Mỹ và tiến tới xử lý các vật liệu thải bỏ từ composite đang phổ biến tại Việt Nam như: vỏ tàu thuyền, ca nô, bồn nước, tủ điện, cánh quạt gió,... Thành phẩm sau tái chế là ván ép và sau đó hướng đến phát triển các loại vật dụng composite khác như: nắp cống, tủ điện, gạch ngói,... (<http://www.vnexpress.net>).

Một quy trình tái chế composite mới định hướng sử dụng ở Việt Nam trong tương lai là có thể chuyển đổi vật liệu composite thành các thành phần tái chế, dầu và chất xơ ban đầu. Quá trình này đặc biệt hữu ích đối với ngành công

nghiệp ô tô, bên cạnh đó còn mở ra khả năng ứng dụng mới cho vật liệu composite tiên tiến bằng cách tái chế. Quá trình tái chế mới kết hợp phân huỷ và phân ly vật lý. Vật liệu composite được nghiền thành khí, dầu, một ít cacbon và sợi. Dầu tái chế và chất xơ được tái chế thành chất dẻo tổng hợp. Nhiệt độ liên quan đến việc gia nhiệt chất dẻo khi không có oxy, ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đốt, và các sợi giữ được sức kéo ban đầu thay vì trở nên giòn. Dầu và các sợi có thể được xử lý trở lại thành nhựa composite hoặc có thể được tái sử dụng theo những cách khác nhau.

5. Kết luận

Hiện nay, có ba giải pháp chính để xử lý chất thải composite là chôn lấp, đốt và tái chế. Các phương pháp xử lý truyền thống (chôn lấp và đốt) ngày càng bị hạn chế và bị cấm do tác động tiêu cực đến môi trường và hệ sinh thái. Vì vậy các công ty hoạt động trong lĩnh vực vật liệu composite và khách hàng của họ đang tìm kiếm các giải pháp bền vững hơn để xử lý chất thải composite. Tuy nhiên, hiện nay những chất thải đưa ra bãi rác để chôn lấp và đốt vẫn là cách xử lý phổ biến nhất. Điều này sẽ thay đổi trong tương lai gần khi nhiều quốc gia hạn chế lựa chọn phương pháp chôn lấp do số lượng chất thải vật liệu composite từ các thiết bị hỏng ngày càng tăng nhanh.

Để phát triển công nghệ tái chế vật liệu composite bền vững, cần phải lựa chọn các phương pháp tái chế tối ưu cho các loại vật liệu composite khác nhau. Các phương pháp tái chế bao gồm: cơ học, nhiệt và hóa học. Tuy nhiên, việc lựa chọn phương pháp phụ thuộc vào loại vật liệu được tái chế và ứng dụng mà nó được tái sử dụng.

Đối với tái chế cơ học, chủ yếu được sử dụng để tái chế các vật liệu composite nền polyme cốt sợi thủy tinh. Các sản phẩm tái chế thu được có chất lượng tương đối thấp, các cốt sợi ngắn và không đủ sạch nên chỉ được sử dụng chủ yếu làm chất độn hoặc vật liệu gia cường trong sản xuất composite mới, chất lượng thấp hơn. Do đó, phương pháp này cũng bị hạn chế khi ứng dụng trong thực tế.

Với phương pháp nhiệt thì nhiệt phân là công nghệ tái chế được áp dụng rộng rãi trong thực tế ở quy mô công nghiệp để tái chế vật liệu composite nền polyme và cốt bằng sợi thủy tinh

hay sợi cacbon. Mặc dù, vật liệu nền nhựa polyme cũng có thể được thu hồi dưới dạng nhiên liệu thứ cấp hoặc polyme nguyên liệu (với các phân tử nhỏ hơn), nhưng thu hồi sợi (thủy tinh hay carbon) là mục đích chính và thiết thực đối với quá trình này.

So với phương pháp tái chế cơ học và tái chế nhiệt thì phương pháp tái chế hóa học vẫn chưa phát triển. Các hệ thống hòa tan hoặc phân hủy hóa học sử dụng các dung môi khác nhau đã được nghiên cứu gần đây trong quy mô phòng thí nghiệm. Các vấn đề môi trường tiềm ẩn (tạo ra các chất thải độc hại, sử dụng và thải bỏ các chất xúc tác kiềm) cần phải được giải quyết. Phương pháp tái chế hóa học vẫn cần được tiếp tục nghiên cứu. Quá trình sử dụng nước siêu tới hạn trong tái chế hóa học cho thấy tương lai đầy hứa hẹn, do tính chất thân thiện với môi trường. Nếu vấn đề môi trường và chi phí sản xuất được giải quyết, công nghệ tái chế hóa học sẽ có tiềm năng lớn khi áp dụng thương mại, vì sợi tái chế thu được hầu như không bị giảm chất lượng và vật liệu nền nhựa polyme thu được có thể sản xuất lại thành nhựa mới.

Ở Việt Nam nhu cầu sử dụng vật liệu composite ngày càng tăng, khi các hãng đóng tàu, ô tô, điện gió, hàng không,... đang dần chiếm được thị trường lớn trong nước và ngoài nước. Do đó việc tái chế và tái sử dụng vật liệu composite cũng được xã hội quan tâm nhiều hơn. Về mặt công nghệ, chúng ta hoàn toàn có thể tiếp cận theo công nghệ tái chế tiên tiến của thế giới.

Vật liệu thải composite của Việt Nam cũng rất đa dạng, đòi hỏi các phương pháp tái chế phải phù hợp với từng loại. Công nghệ kết hợp các phương pháp tái chế cơ học, nhiệt, hóa học, tương lai có thể tạo ra các vật liệu mới có giá trị và thân thiện môi trường. Bốn quy trình chính trong tái chế vật liệu composite nhiệt đề xuất ứng dụng tại Việt Nam là: (i) nghiền, (ii) phân hủy hóa học và thu hồi sợi, (iii) nhiệt phân và (iv) đốt. Tái chế các vật liệu composite nhiệt bằng cách nghiền cho phép tái sử dụng các sợi thủy tinh, canxi cacbonat và nền polyme mà không cần tách các thành phần. Composite được xé nhỏ, xay thành sợi nhỏ và được sử dụng làm chất độn trong một quy trình sản xuất mới. Các sản phẩm này có cùng tính chất cơ học giống như vật liệu composite thế hệ đầu tiên.

Tuy nhiên, cũng như rác thải điện tử, việc thu gom và phân loại vật liệu composite cho tái chế vẫn là khó khăn lớn nhất, đòi hỏi phải có cơ chế và sự vào cuộc của các cơ quan nhà nước ngay từ thời điểm bây giờ thì công cuộc tái chế vật liệu composite trong nước đến năm 2030 mới có thể thành hiện thực ở quy mô sản xuất.

Đóng góp của các tác giả

Nhữ Thị Kim Dung lên ý tưởng bài báo; Trần Trung Tới, Trần Văn Đuộc, Phùng Tiến Thuật thu thập số liệu chỉnh sửa bài báo.

Tài liệu tham khảo

Directive, (2000)/53/EC on end-of-life vehicles. *Official Journal of the European Union*, L 269/34, 21.10.2000.

Directive, (2002)/96/EC on waste electrical and electronic equipment 27 January 2003. *Official Journal of the European Union*, L 37/24, 13.2.2003.

D. Weiss, (2001). *Recycling and disposal of metal-matrix composites*, in: D.B. Miracle, S.L. Donaldson (Eds.), *ASM Handbook*, Volume 21: Composites, ASM International®, pp. 1013- 1016.

Đoàn Thị Thu Loan, (2014). *Nghiên cứu chế tạo vật liệu composite từ trấu với polyethylene và polypropylene để ứng dụng làm vật liệu nội thất và gia dụng*. Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Đà Nẵng.

H.L.H. Yip, S.J. Pickering, C.D. Rudd, (2002). *Characterisation of carbon fibres recycled from scrap composites using fluidised bed process*, *Plastics, Rubber and Composites* 6 (31) 278–282.

<https://vnexpress.net/viet-nam-se-co-nha-may-tai-che-composite-lam-van-ep-3715665.html>

<http://www.eirecomposites.com>.

J.M. Henshaw, (2001). *Recycling and disposal of polymer-matrix composites*, in: D.B. Miracle, S.L. Donaldson (Eds.), *ASM Handbook*, Volume 21: Composites, ASM International®, pp. 1006–1012.

J. Palmer, O.R. Ghita, L. Savage, K.E. Evans, (2009). Successful closed-loop recycling of thermoset composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40 (4) 490–498.

J. Palmer, (2009). *Mechanical recycling of automotive composites for use as reinforcement in thermoset composites*. Ph.D. Thesis, University of Exeter, May 2009, UK.

K. Larsen, (2009). *Recycling wind, Reinforced Plastics* 1 (53), 20–23, 35. Also available in “Renewable Energy Focus”, 31 January (www.renewableenergyfocus.com).

K.L. Pickering, M.D.H. Berg, (2010). *Quality and durability of recycled composite materials*, in: V. Goodship (Ed.), *Management Recycling and Reuse of Waste Composites*, WP and CRC Press, Cambridge, UK, pp. 303–327

M. Blazsó, (2010). *Pyrolysis for recycling waste composites*, in: V. Goodship (Ed.), *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites*, WP and CRC Press, Cambridge, UK, pp. 102–121.

M.E. Otheguy, et al., (2009). Recycling of end-of-life thermoplastic composite boats, *Plastics, Rubber and Composites* 9/10 (38) 406–411.

Nguyễn Hoa Thịnh (2002), *Vật liệu Composite Cơ học & Công nghệ*, NXB KHKT, Hà Nội.

R. Pinero-Hernanz, C. Dodds, J. Hyde, J. García-Serna, M. Poliakoff, E. Lester, M.J. Cocero, S. Kingman, S. Pickering, K.H. Wong (2008a). Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in near critical and supercritical water. *Composites: Part A (Applied Science and Manufacturing)* 39, 454–461.

R. Pinero-Hernanz, J. García-Serna, C. Dodds, J. Hyde, M. Poliakoff, M.J. Cocero, S. Kingman, S. Pickering, E. Lester, (2008b). Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids* 46, 83–92.

S. Pimenta, S.T. Pinho, (2011). Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook *Waste Management* 31, 378–392.

S.J. Pickering (2010). *Thermal methods for recycling waste composites*, in: V. Goodship (Ed.), *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites*. WP and CRC Press, Cambridge, UK, pp. 65–101.

S.J. Pickering, (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials – current status,

- Composites: Part A (*Applied Science and Manufacturing*) 37, 1206–1215.
- Trần Minh Tú, Trần Ích Thịnh, (2016), Cơ học vật liệu kết cấu và Composite, NXB Xây Dựng, Hà Nội.
- W. Kaminsky, (2010). Fluidised bed pyrolysis of waste polymer composites for oil and gas recovery, in: V. Goodship (Ed.), Management, Recycling and Reuse of Waste Composites, WP and CRC Press, Cambridge, UK, pp. 192–213.
- W. Dang, M. Kubouchi, H. Sembokuya, Ken Tsuda, (2005). Chemical recycling of glass fibre reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid. *Polymer* 46, 1905–1912.
- V. Kamavaram, D. Mantha, R.G. Reddy, (2005). *Recycling of aluminium metal matrix composite using ionic liquids: effect of process variables on current efficiency and deposit characteristics*. *Electrochimica Acta* 50 3286–3295.
- Y. Nishida, N. Izawa, Y. Kuramasu, (1999). Recycling of aluminium matrix composites, *Metallurgical and Materials Transactions B* 30A 839–844.
- Y. Nishida, (2001). *Recycling of metal matrix composites*. *Advanced Engineering Materials* 5 (3) 315–317.