

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.028

碳纤维增强树脂复合材料废弃物回收技术研究现状

惠林海¹, 张璐¹, 李华¹, 王慧军¹, 王海常², 陈建闻³, 朱雨田³

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 空军研究院工程设计研究所, 北京 100068;

3. 杭州师范大学材料与化学化工学院, 杭州 311321)

摘要: 随着碳纤维增强树脂复合材料 (CFRP) 市场需求量的大幅增加, 大量 CFRP 废弃物的回收再利用问题严重制约了碳纤维产业的可持续发展, 因此, 发展切实可行的 CFRP 废弃物回收利用方法至关重要。简述了 CFRP 的发展现状以及大量 CFRP 废弃物所带来的严重环境问题和资源浪费, 介绍了 CFRP 废弃物的各种回收技术, 包括机械回收法、高温热解法、流化床热分解法、溶剂回收法等, 总结了不同回收技术的回收原理、工艺流程、研究现状以及各自优缺点, 并对 CFRP 回收再利用的未来发展方向进行了展望。

关键词: 碳纤维增强树脂复合材料; 废弃物; 回收方法

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0149-04

Research Status of Waste Recovery Technology of Carbon Fiber Reinforced Resin Composites

Hui Linhai¹, Zhang Lu¹, Li Hua¹, Wang Huijun¹, Wang Haichang², Chen Jianwen³, Zhu Yutian³

(1. China North Industries Group Corporation Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Engineering & Design Institute of Air Force Academy, Beijing 100068, China; 3. College of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

Abstract : Accompany with the rapid development of carbon fiber reinforced resin composites (CFRP), they also bring a large amount of waste, which limits the sustainable development of carbon fiber. Therefore, it is important to develop a practical method for recycling carbon fiber resin waste. The development status of CFRP and the serious environmental problems of resource waste caused by a large amount of CFRP waste were briefly introduces. Then, various recovery technologies of CFRP waste, including mechanical recovery, high-temperature pyrolysis, fluidized bed thermal decomposition and solvent recovery, were introduced. In addition, the recycling principles, technological process, research status and their respective advantages and disadvantages of different recycling technologies were summarized. Finally, an outlook for the further of the recycling of CFRP waste was presented.

Keywords : carbon fiber reinforced resin composite ; waste ; recycling method

碳纤维是一种既具有纺织纤维的柔软可加工性, 又具有碳材料本征特性的高强度高模量纤维, 是制造海上风电、航天航空等高技术器材的优良材料。碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 是 20 世纪 40 年代中期崛起的一种新型复合材料, 具有超轻、耐腐蚀、高强度、高模量、抗疲劳、耐高温高压、可设计性好等优异性能, 广泛应用在航天航空、通信卫星、汽车制造、风力发电及尖端武器装备等众多领域^[1-2]。随着航天航空、海上风电、汽车工业等的快速发展, CFRP 的需求量也日益增长。据估算, 全世界 CFRP 年产量接近 18 万 t^[3]。然而, 在 CFRP 的生产及成型加工过程中会产生大量的

废弃物, 如预浸料不合格品、边角料、过期料、不合格品、测试报废品等。与此同时, 过去使用的 CFRP 制品将陆续达到使用年限, 致使大批量的 CFRP 废弃物产生。例如, 近些年全球大量风电装机, 其使用寿命一般在 20~30 年, 将在 2030 前后年迎来退役高峰, 这些风力发电机预计将产生以 CFRP 为主要材料的叶片废弃物数万吨^[4]。此外, 据统计, 仅在民用客机领域, 到 2025 年全球将预计有超过 8 500 架飞机退役^[5], 其产生的 CFRP 废弃物如何处理将是一大难题。大量产生的 CFRP 废弃物造成了巨大的环境压力和碳纤维资源的浪费, 现已成为制约 CFRP 发展的突出问题。如何回收利

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目 (2018CXGC0406)

通讯作者: 惠林海, 研究员, 主要研究方向为功能材料 E-mail: ytzhu@hznu.edu.cn

收稿日期: 2020-05-12

引用格式: 惠林海, 张璐, 李华, 等. 碳纤维增强树脂复合材料废弃物回收技术研究现状 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8):149-152.

Hui linhai, Zhang Lu, Li Hua, et al. Research status of waste recovery technology of carbon fiber reinforced resin composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):149-152.

用废弃 CFRP 成为了学术界和产业界亟待解决的难题。笔者主要介绍了 CFRP 的分类,总结了其废弃物的各种回收技术、回收原理、工艺流程、研究现状以及各自的优缺点,并对 CFRP 废弃物回收再利用的未来发展进行了展望。

1 废弃物回收技术

根据基体树脂的不同类型,CFRP 可分为热塑性树脂复合材料和热固性树脂复合材料。目前大部分 CFRP 采用不饱和聚酯、环氧树脂等热固性树脂为基体,固化成型后形成具有三维交联网络结构的热固性复合材料。而热塑性树脂基体的熔融黏度较高,在共混过程中与碳纤维的亲性和较差、界面性能较弱^[6-7]。因此,热塑性树脂复合材料的需求量和使用量远不如热固性树脂复合材料。但是,热固性树脂复合材料不能通过熔融加工的方式进行二次成型,其回收利用一直是该领域公认的难点问题。

早期,CFRP 废弃物多采用填埋方式处理,该方法不仅占用大量土地、浪费资源,还对环境造成污染。随着各国环境保护意识的提高,填埋方式处理已被明确禁止。例如,欧盟已经立法明确禁止填埋处理 CFRP 废弃物,并且 2015 年开始要求汽车制造商必须确保汽车使用的复合材料中 95% 以上可以回收,重复使用率需在 85% 以上。在此同时,我国也多次提出大力发展绿色经济、低碳经济,提高资源循环利用率,因此 CFRP 回收利用具有重要经济意义及环保意义。目前,既可以用于回收热固性 CFRP 废弃物又可以用于回收热塑性 CFRP 废弃物的回收方法主要包括机械回收法、高温热解法、流化床热分解法、溶剂回收法等。

2 机械回收法

机械回收法是利用切割、碾压、研磨等机械力来粉碎 CFRP 废弃物,破坏碳纤维与树脂基体之间界面粘合力,从而使碳纤维从树脂基体中剥离,随后通过筛分得到富含树脂基体细粉末及短切碳纤维回收料^[8-10],流程如图 1 所示。例如,德国 ERCOM 公司和加拿大 Phoenix Fiberglass 公司将废弃 CFRP 粉碎成 14 μm 左右碎片,经过风力实现有效分离,分别获得富含树脂的粉末及富含碳纤维的纤维状产物^[8]。并将回收后的纤维状产物与新的长纤维混合使用,继续用于基体增强。

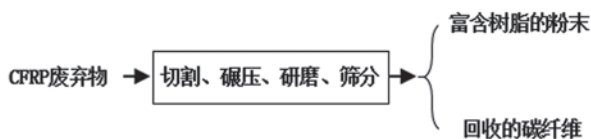


图1 机械法回收 CFRP 废弃物流程图

机械回收法简单易行,成本低,回收过程不产生新的污染,是一种高效绿色回收方法。机械回收法降解回收 CFRP

废弃物可以产生一些新的材料进行应用,例如,炼铁的还原剂、公路铺设的原材料等。但是,该方法只能得到短切碳纤维,且表面仍然有树脂残留,纤维性能损伤较大,回收产物价值显著减小。

3 高温热解法

高温热解法是一种在高温条件下将 CFRP 中的树脂基体分解为 H_2 、甲烷、碳氢化物及其它小分子化合物等,从而实现碳纤维回收利用的回收方法^[11-13],流程如图 2 所示。王凤奎等^[11]发明了一种玻璃钢高温热解回收 CFRP 的装置与工艺,该高温热解回收装置包括加热装置、反应釜和油气分离装置。他们将 CFRP 置于 300 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的无氧条件下进行降解回收,产生油气混合物,然后经油气分离装置分离,得到燃烧残渣和热解油。燃烧残渣可以作为水泥原料,而热解油可以作为燃料使用。K. Ushikoshi 等^[12]系统研究了 CFRP 在不同温度下惰性气体中的高温裂解过程。研究发现,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下,回收得到的碳纤维表面有明显的氧化,拉伸强度损失约 30%。L. O. Meyer 等^[13]研究发现在无氧高温热解过程中,树脂基体的降解率只和温度相关,而在空气氛围下,热解温度和时间均对树脂基体的降解率产生影响。



图2 高温热解法回收 CFRP 废弃物示意图

高温热解法比较适用于大批量回收处理,虽然回收纤维性能略有下降,但是还在可接受范围内,因此是目前唯一已实现产业化回收处理的方法。例如:日本已在福冈建立了一条年回收处理 60 t CFRP 废料的生产线。英国 Milled Carbon Fiber 公司设计了一套 37 m 的热分解设备,可年回收处理 2000 t CFRP 废弃物,其中年回收碳纤维 1200 t。美国 ATI 公司采用真空高温热解和催化裂解相结合的方法回收 CFRP,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,每小时可回收处理 23 kg 废料,树脂基体的降解率达到 99%,而纤维力学性能损伤仅为 5%。

4 流化床热解法

流化床工艺是指在流化床反应器内采用高温空气流对 CFRP 进行高温热解的分离方法。流化床工艺是由英国诺丁汉大学开发,工艺流程如图 3 所示。首先,将块状或片状的 CFRP 废弃物加入到流化床反应器中,利用热空气作为流化气体,在高温条件下,CFRP 废弃物反应一定时间后,其中的树脂基体将发生氧化分解(分解温度取决于 CFRP 的种类,通常在 450 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$),致使碳纤维与树脂基体分离并通过气

流送至碳纤维储蓄罐,得到回收的碳纤维。流化床热解方法中,流化温度、流化速度、流化时间对复合材料中树脂基体降解率及碳纤维性能影响较大^[14-16]。例如,H. L. Yip等^[16]在温度450℃、流化速度1 m/s、流化床上砂粒尺寸0.85 mm条件下对CFRP废弃物进行流化床热解,获得的碳纤维长度为5.9~9.5 mm。然而,测试表明碳纤维拉伸强度仅为原纤维的75%,降低比较明显,回收后的碳纤维只能降级使用。

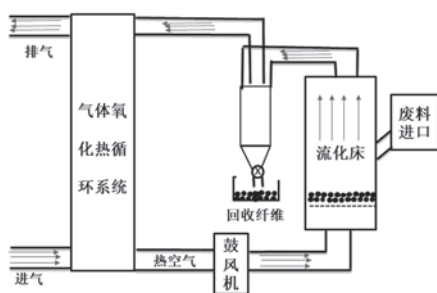


图3 流化床热解法回收CFRP废弃物流程图

流化床热解法适合用于回收含有其它混合物或污染物的CFRP废弃物,降解回收CFRP废弃物后可以得到较为纯净的回收碳纤维。然而,回收过程中由于碳纤维在高温环境下与沙粒及旋风分离器内壁剧烈摩擦,碳纤维表面损伤严重,导致纤维性能大幅下降,回收产物的经济价值下降,严重制约了这种方法的大规模使用。

5 溶剂回收法

溶剂回收法是在特定溶剂氛围下,通过化学反应将树脂分解成为小分子脱除,从而实现碳纤维回收^[17-32]。当采用溶剂回收法来降解回收CFRP时,反应温度、压强以及溶剂的种类对回收过程的耗时、树脂基体的降解率、回收碳纤维的微观性能和力学性能具有重要的影响。

常压溶剂解离法常用的溶剂有硝酸、甲醇、氨水等,可作为反应性溶剂破坏树脂中化学交联键,从而实现CFRP的降解回收^[17-19]。常压溶剂解离法一般较为简单,能够在常压下降解树脂,操作较为安全,回收得到的碳纤维拉伸强度损失一般在10%左右。具有交联网络结构的热固性树脂基体在常温常压下也可以进行化学降解,进而与碳纤维分离,然而,该回收方法耗时较长,而且使用的溶剂,如硝酸、氨水等,对环境污染严重,很难实现在工业上大规模产业应用。

低温低压下溶剂回收法是较为简便的方法,反应媒介通常为酸,例如,硝酸、乙酸。马金焕^[20]在低温低压条件下利用硝酸对CFRP进行降解回收,并研究了反应温度、溶剂浓度以及反应时间对以环氧树脂为基体的CFRP降解率的影响。研究发现,为了提高环氧树脂基体的降解率,CFRP需要在90℃条件下降解20 h以上,耗时较长。邹镇岳等^[22]将CFRP在体积分数为70%的乙酸水溶液中浸泡2 h后放

入丙酮和过氧化氢混合溶液中,在120℃、1.2 MPa条件下处理2 h,环氧树脂基体的降解率为87.15%,并且回收得到的碳纤维表面残留树脂为8.63%,纤维强度保留率为95%,具有良好的力学性能。

最近,超临界流体降解回收CFRP作为一种新方法,不仅能较好保持碳纤维性能,并且超临界流体作为一种新的反应介质,降低了溶剂对环境的影响,受到科研人员的广泛关注^[24-32]。例如,R. Piero-Hernanz等^[24]开发了超临界水分解法,回收的纤维强度为原始纤维强度的98%,以KOH作为催化剂时,树脂基体的降解率可达95%以上。黄海鸿等^[25]分别研究了水、正丁醇以及水/正丁醇混合流体对环氧树脂基体的降解能力,分析了反应温度、反应时间、KOH浓度以及混合流体的体积比对环氧树脂基体降解率的影响。研究发现,水/正丁醇混合流体对环氧树脂基体的降解能力显著优于正丁醇和水,并且水的含量越高,环氧树脂基体的降解率越高。此外,环氧树脂基体的降解率与KOH浓度、反应温度、反应时间呈正相关性。当混合流体中水含量为50%,环氧树脂基体在350℃/30 min条件下的降解率高达93.4%,回收碳纤维单丝的拉伸强度保持率在97%以上。I. Okajima等^[31]采用超临界丙酮流体为反应媒介对CFRP复合材料进行降解回收。研究发现,当反应温度为350℃、环境压强为2~14 MPa范围时,在反应开始的前60 min内,环氧树脂基体的降解率随着反应时间的增加而逐渐增大。然而,当反应时间继续延长时,由于降解后的环氧树脂发生碳化,环氧树脂基体的降解率又开始下降。此外,随着压强和丙酮流体浓度的增大,环氧树脂基体的降解率也增大。当反应温度为350℃、环境压强为14 MPa、丙酮流体的浓度为4.35 mol/L、反应时间为60 min时,环氧树脂基体的降解率高达95.6%。

与常压溶剂法比较,超临界流体降解回收法能够使得树脂降解完全,回收后获得的碳纤维洁净度高,力学性能损失小。然而,与常压溶剂法一样,该方法较为耗时,反应溶剂后处理成本较高,目前仍然没有实现产业化回收处理。

6 其它回收方法

无论是热塑性CFRP还是CFRP,以上四种回收方法均可用于降解树脂基体、回收碳纤维。对于热塑性CFRP,由于热塑性树脂可适用于熔融加工,在温度变化条件下可以实现由固态和液态的相互转变。因此,与热固性CFRP相比,热塑性CFRP可以通过熔融加工、重塑的方式进行二次成型,可回收性更强。常用于回收热塑性CFRP的方法主要有熔融注塑法、切片再塑法和逐层累加的3D打印法等。

7 结语与展望

CFRP作为一种新型功能复合材料,在航天航空、汽车、

风电及武器装备等领域大量使用,其回收再利用是碳纤维产业实现可持续性发展必须要解决的一个问题。然而,目前 CFRP 废弃物回收仍然面临较大挑战,至今没有一种经济环保的方案,既可以大规模回收树脂中的碳纤维材料,又能很好地保持碳纤维的优异性能。因此,必须从战略层面关注 CFRP 的回收再利用,针对我国 CFRP 发展现状,加强产业界与学术界相互合作研发,提升我国碳纤维材料循环利用的总体水平。

参考文献

- [1] 周传雷,等. 化学工程师,2010(8):42-43.
Zhou Chuanlei, et al. Chemical Engineer, 2010(8):42-43.
- [2] Kim K W, et al. J Environ Manage, 2017, 203(3):872-879.
- [3] Das M, et al. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 6(2):1564-1571.
- [4] 刘建叶,等. 化工新型材料, 2014, 42(8):216-218.
Liu Jianye, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(8):216-218.
- [5] 任彦. 新材料产业, 2014(8):19-22.
Ren Yan, et al. New Material Industry, 2014(8):19-22.
- [6] Bessa J, et al. Procedia Engineering, 2017, 200:465-471.
- [7] Wu G, et al. Mater Design, 2016, 89:1343-1349.
- [8] Pickering S J. Compos Part A—Appl S, 2006, 37(8):1206-1215.
- [9] Kouparitsas C E, et al. Polym Compos, 2002, 23(4):682-689.
- [10] Howarth J, et al. J Clean Prod, 2014, 81:46-50.
- [11] 王凤奎. CN200910087824[P]. 2009-06-26.
Wang Fengkui. CN200910087824[P]. 2009-06-26.
- [12] Ushikoshi K, et al. J Soc Mater Sci, 1995, 44:428-431.
- [13] Meyer L O, et al. J Compos Mater, 2009, 43(9):1121-1132.
- [14] Jiang G, et al. Alignment of recycled carbon fibre and its application as a reinforcement[C]. Dallas:38th SAMPE Fall Technical Conference:Global Advances in Materials and Process Engineering, 2006.
- [15] Jiang G, et al. Appl Surf Sci, 2008, 254(9):2588-2593.
- [16] Yip H L H, et al. Plast Rubber Compos, 2002, 31(6):278-282.
- [17] Liu Y, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94(5):1912-1916.
- [18] Lee S H, et al. Korean J Chem Eng, 2011, 28(2):449-454.
- [19] Dang W, et al. Polymer, 2002, 43(10):2953-2958.
- [20] 马金焕. 胺类固化环氧树脂的解聚机理及 CFRP 回收技术研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
Ma Jinhuan. Study on depolymerization mechanism and CFRP recovery technology of amine cured epoxy resin[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2010.
- [21] 刘影,等. 新型炭材料, 2014, 29(5):364-368.
Liu Ying, et al. New Carbon Materials, 2014, 29(5):364-368.
- [22] 邹镇岳,等. 热固性树脂, 2015, 30(3):36-40.
Zou Zhenyue, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(3):36-40.
- [23] Tomoko, et al. J Mater Sci, 2008, 43:2452-2456.
- [24] Piero-Hernanz R, et al. Compos Part A—Appl S, 2008, 39(3):454-461.
- [25] 黄海鸿,等. 材料科学与工程学报, 2019, 37(2):189-194.
Huang Haihong, et al. J Mater Sci Eng, 2019, 37(2):189-194.
- [26] Keith M J, et al. Polym Degrad Stab, 2019, 161:225-234.
- [27] Morin C, et al. J Supercrit Fluid, 2012, 66:232-240.
- [28] Kim Y N, et al. Compos Sci Technol, 2019, 173:66-72.
- [29] Knight C C, et al. Mater Chem Phys, 2015, 149-150:317-323.
- [30] Okajima I, et al. J Mater Cycles Waste, 2017, 19:15-20.
- [31] Okajima I, et al. Polym Degrad Stab, 2019, 163:1-6.
- [32] Okajima I, et al. J Supercrit Fluids, 2014, 91:68-76.
- [33] Li Yuanjian, et al. Energy Storage Mater, 2019, 23:261-268.
- [34] Ma Guoqiang, et al. Mater Chem A, 2016, 4(43):16968-16974.
- [35] Moon S, et al. J Electrochem Soc, 2017, 164(1):A6417-A6421.
- [36] Ma Guoqiang, et al. J Power Sources, 2014, 254:353-359.
- [37] Wang Aixiu, et al. Chem Electro Chem, 2017, 4(2):362-368.
- [38] Zhang Kai, et al. Appl Surf Sci, 2013, 285:900-906.
- [39] Ma G, et al. J Power Sources, 2014, 267:542-546.
- [40] Li Feng et al. Energy Storage Mater, 2018, 13:312-322.
- [41] Gao Hong, et al. Electrochim Acta, 2017, 232:414-421.
- [42] Milroy C, et al. Adv.Mater, 2016, 28(44):9744-9751.
- [43] Wang Zhihui, et al. J Mater Res, 2014, 29(9):1027-1033.
- [44] Yan L, et al. Sustain Energ Fuels, 2018, 2:1574-1581.
- [45] Pan Jin, et al. RSC Adv, 2016, 6:40650-40655.
- [46] Qiu Linlin, et al. Electrochim Acta, 2010, 55(15):4632-4636.
- [47] Ma Guoqiang, et al. RSC Adv, 2014, 4(41):21612-21618.
- [48] Qian Weiwei et al. Electrochim Acta, 2017, 235:32-41.
- [49] Zhang Kun, et al. J Mater Chem A, 2017, 5(16):7309-7315.
- [50] Xin Peiming, et al. Chem Electro Chem, 2017, 4(1):115-121.
- [51] Wang Xinwen, et al. Electrochim Acta, 2015, 155:54-60.
- [52] Tsao C H, et al. Electrochim Acta, 2018, 276:111-117.
- [53] Yan Jianhua, et al. Nano Energy, 2015, 18:245-252.
- [54] Zeng Shuaibo, et al. J Phys Chem C, 2017, 121(5):2495-2503.
- [55] Zeng Shuaibo, et al. Chem Sus Chem, 2017, 10(17):3378-3386.
- [56] Su Y S, et al. Chem Commun, 2012, 48(70):8817-8819.
- [57] Chang Chihao, et al. J Mater Chem A, 2015, 3(37):18829-18834.

(上接第148页)