

纤维增强树脂基复合材料的纤维回收方法研究进展

马彦涛^{1†}, 孙秦宇^{2†}, 张翔¹, 杜征宇¹, 杨宗阳³, 李华²

(1. 中国电力工程顾问集团中南电力设计院有限公司, 湖北 武汉 430071; 2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240; 3. 陆军装备部航空军事代表局驻上海地区航空军事代表室, 上海 200032)

摘要: 纤维增强树脂基复合材料(FRPCs)凭借轻质高强、耐蚀耐热等优点,在航空航天、交通运输等领域中得到广泛应用,且使用规模逐年扩大。然而,在碳中和与碳达峰政策背景下,大量退役和废弃的复合材料造成了日益严峻的资源浪费及堆积,同时还存在回收处理方式复杂及困难、回收产品附加值低等难题。目前,FRPCs纤维回收行业的主要需求在于更高效的回收方法来提高产业效率,以及更好地保留纤维性能以提升再利用价值方面。在FRPCs利用量持续增长的现状下,建立完善的废弃FRPCs纤维回收再利用方法体系对环境和经济效益具有重大的意义。聚焦机械破碎、热裂解、化学降解3种纤维回收方法,从技术原理、工艺路线等方面,分别分析及对比了各种方法的效率、环境效益及产物特性,结果表明:机械回收操作简便,但存在回收纤维性能差、污染大等问题;化学回收可实现纤维原态回收,但反应条件要求严格、适用范围窄,尚处于实验室探索阶段;热解回收具有规模大、能耗低、成熟度高等优点,成为了目前纤维回收的主流方法及研究重点。最后,对复合材料纤维高效回收的技术路线、回收装备、再生产品性能调控及其应用前景进行了总结与展望。

关键词: 纤维增强复合材料;纤维回收;复合材料回收;高值再生;力学性能;环境保护;复合材料再利用;碳中和

中图分类号:TQ323.5

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)04-0560-14

引文格式: 马彦涛,孙秦宇,张翔,等. 纤维增强树脂基复合材料的纤维回收方法研究进展[J]. 材料研究与应用,2024,18(4): 560-573.

MA Yantao, SUN Qinyu, ZHANG Xiang, et al. Research Progress on Fibre Recycling Methods of Fibre-Reinforced Polymer Composites[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 560-573.

0 引言

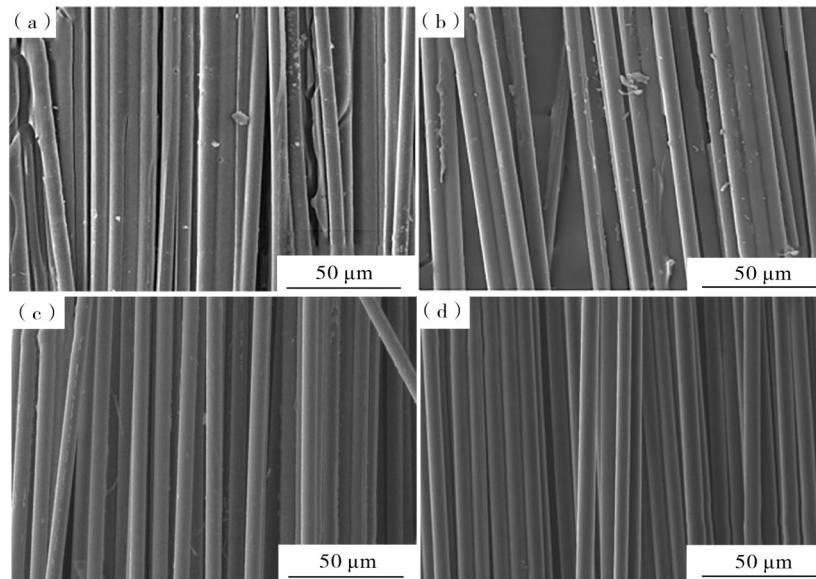
碳纤维/玻璃纤维是具有低密度、高力学强度特点的非金属材料,作为增强相应于复合材料中,并受到了广泛的关注^[1-2]。纤维增强树脂基复合材料(Fiber Reinforced Polymer Composites, FRPCs)是由作为基体的耐腐蚀和易加工成型的热固/热塑性树脂与作为增强相的纤维结合制成的一类复合工程材料,其兼具树脂和纤维的优点,同时凭借轻质、高强度、耐腐蚀、易加工等优异性能,作为航空航天器件的承力结构材料、风力发电机组叶片、汽车轻量化零部件、体育用品等材料得到广泛地应用^[3-8],已成为难以替代的轻质节能、长效服役的结构材料。

FRPCs具有的独特优势,使其在全球范围得到广泛应用。根据中国复合材料学会调查,2023年全球复合材料市场规模预计为910.9亿美元,年复合增长率7.5%,其中树脂基复合材料占比最大超过80%^[11]。由于FRPCs的使用寿命约为20年^[12],我国将逐渐迎来复合材料退役高峰期,预计2040年时来自退役风机叶片的废弃FRPCs将有 3.8×10^4 t;2050年亚洲、欧洲及美洲的废弃FRPCs材料将分别累计达到 10.25×10^4 、 14.47×10^4 和 16.21×10^4 t^[13-14]。届时,废弃FRPCs的处理和回收将面临着来自多方面的考验^[15-18]。图1为纤维增强树脂基复合材料的种类、力学性能及市场规模。

收稿日期:2023-10-27

基金项目:上海市科技创新行动计划项目(21XD1401400);中国能源建设股份有限公司重大科技项目(CEEC2021-ZDYF-03);生态环境专项项目(2022XYJG0001-01-01)

作者简介:马彦涛,博士,正高级工程师,研究方向为环境生态治理、固体废物资源化。E-mail:mayantao@csepdi.com。
孙秦宇,硕士研究生,研究方向为复合材料。E-mail:sunnyqy@sjtu.edu.cn。



(a)—机械回收;(b)—热解回收;(c)—化学回收;(d)—原纤维。
(a)—mechanical recycling;(b)—pyrolysis recycling;(c)—chemical recycling;
(d)—virgin carbon fibers.

图2 不同回收方法获得再生碳纤维的形貌对比^[22]

Figure 2 Comparison of morphology of recycled of carbon fibers by different methods

1.1 机械回收

纤维的机械回收方法是通过物理手段拆解和分割废弃FRPCs。首先将废弃复合材料切割或压碎成小尺寸的块体,然后将其中的粉末和纤维提取出来,最终获得机械回收的纤维和粉末。通过机械回收方法获得的粉末和纤维通常可用于建筑材料,如人造地板、沥青和水泥等^[12]。目前,对于机械回收方法的优化,主要集中于块体的尺寸和填料配比对再生纤维力学性能的影响探究。机械回收纤维的方法起步较早,是较为成熟的工艺。现阶段,对于废弃FRPCs的处理、回收纤维的收集及回收产物的下游应用都有相当程度的研究。Kouparitsas^[23]将机械回收所得的再生玻璃纤维和再生碳纤维与普通商用纤维按一定配比,重新制成纤维增强树脂基复合材料,

通过一系列力学性能测试后发现,在一定配比及良好分散的前提下,再生纤维同样能发挥较为理想的增强增韧效果。通过减少再生纤维中的杂质、提高纤维表面的洁净程度,可改善再利用产品的性能。Tölle^[24]通过调整机械回收碾碎环节中的转速、进料尺寸和筛选尺寸,探究机械回收过程中破碎的杂质粉尘对再生纤维制品的影响,结果表明转速的变化对粉尘的产生量有显著的影响,通过优化转速可有效减少有毒、有害粉尘的产生,并能减少纤维表面的磨损。Palmer^[25]通过新的气体筛分工艺(见图3),将长度良好、纯度较高的高质量再生玻璃纤维与粗糙、成分复杂的降级产物进行区分,将两者合理利用,取得了更好的循环回收效果。Shuaib^[26]通过建立模型(见图4),模拟机械回收中各个环节的能耗量,探究了在不同的粉碎机转速、送料速率下对机械

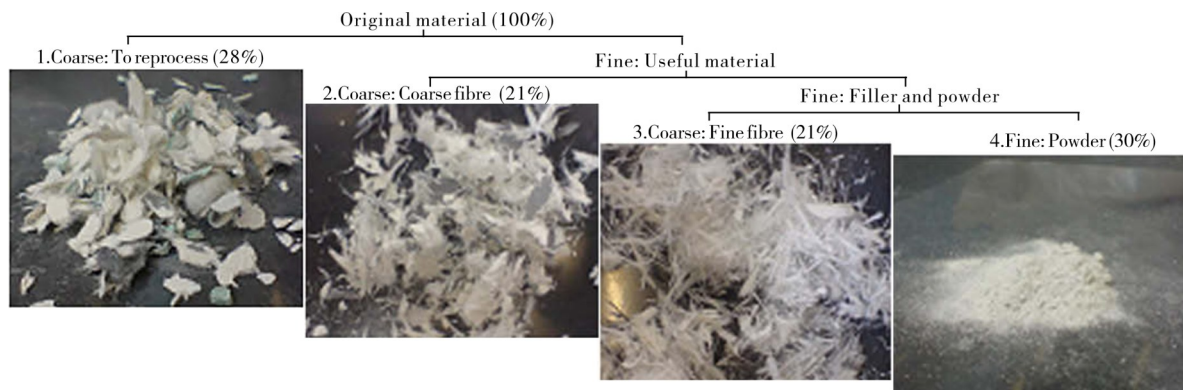
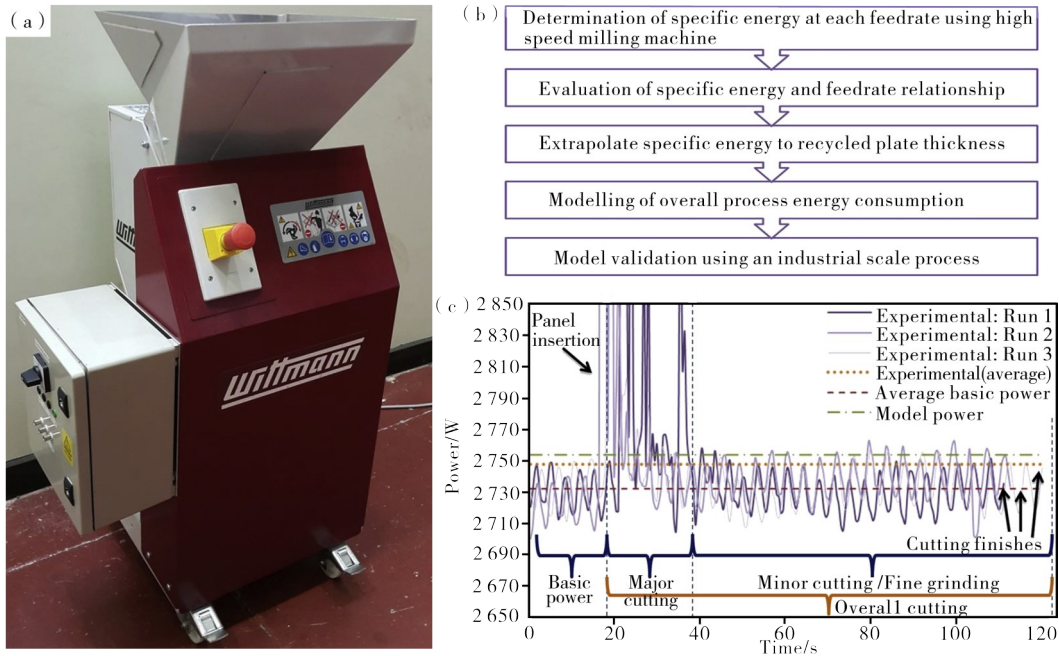


图3 再生玻璃纤维气流筛分流程图^[25]

Figure 3 Recycled glass fibers airflow screening flow chart

回收产物效果及能耗的影响,可为实际生产提供参考。



(a)—回收装置;(b)—模型研究方法;(c)—模型与实际对比。
(a)—mechanical recycling unit;(b)—procedures of the model;(c)—comparison between model and reality.

图4 纤维机械回收模型及研究方法^[26]

Figure 4 Recycling model and research methods

机械回收再生纤维作为建筑材料和注塑热压结构材料,具有良好的应用效果。轻质的再生碳纤维能够通过自身优异的力学性能传导和吸收材料中的应力,并对于水泥等建材常见的裂纹衍生和形变有一定的缓和能力,通过再生纤维的添加可使水泥的力学性能提高,如吸能可从1.2 J提升至33.3 J^[27],在不影响吸水性、耐久性的同时可进一步提高混凝土的抗压强度和弯折强度。Colucci^[28]探究了一种机械回收-注塑使用-再回收的循环利用方法(见图5),经过几次循环再利用的机械回收再生纤维仍然保持有符合要求的性能,可用于汽车结构减重。

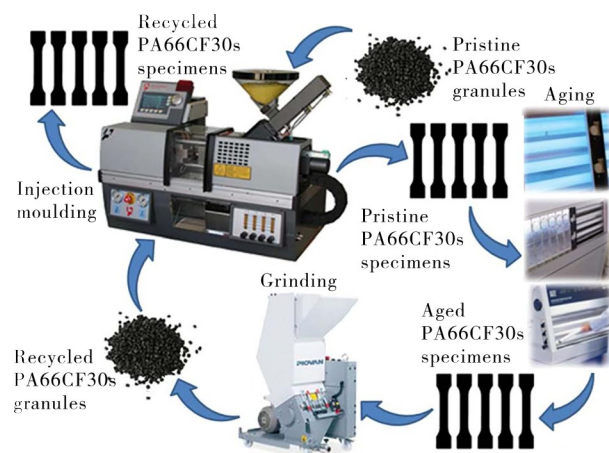
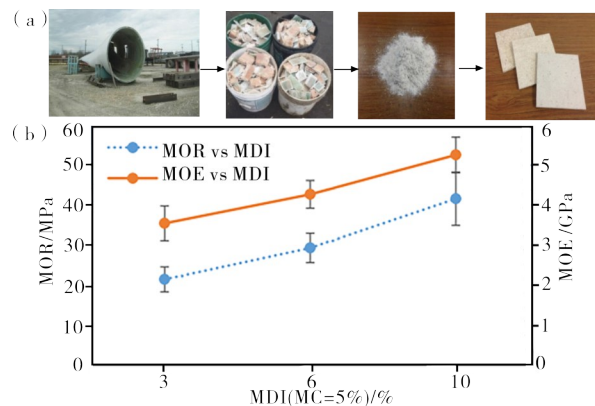


图5 机械回收再利用系统示意图^[28]

Figure 5 Schematic illustration of a mechanical recycling system

Seyed^[21]采用切割-粉碎-注塑工序,将废弃再生玻璃纤维增强复材重新制成产品,通过挑选合适长度的再生玻璃纤维和适宜比例的树脂基体,制成了再生玻璃纤维增强树脂基结构材料,在合适的树脂比例下再生玻璃纤维和树脂基体呈现良好的界面结合,其强度最高可达5 GPa以上(见图6)。



(a)—制备流程;(b)—力学性能。
(a)—the preparation process;(b)—mechanical properties.

图6 再生玻璃纤维增强复合材料制备流程及力学性能^[21]

Figure 6 Image of the preparation process and mechanical properties of recycled GFRPs

机械回收方法起步较早,在上世纪末已有相关的研究及生产,该法工艺简便易实行。但是,通过机械回收方法得到的再生纤维产品附加值偏低,再生纤维的长度、纯度对下游再生纤维产品的性能有着较大的影响^[12,21,27,29-30]。由于机械回收过程中不可

避免地会对废弃复合材料进行切割和磨碎,使再生纤维的长度和清洁程度均受到损耗,导致再生纤维复合材料的强度无法达到商业纤维的水平。Longana^[29]尝试通过 HiPerDiF (High Performance Discontinuous Fibre) 方式进行多轮循环再生纤维回收,将废弃复材以短切、高性能再生纤维的形式保留并重复,由于回收过程中纤维长度不断被剪短,使纤维力学性能损耗,重新热压又不断在纤维表面残留下未去除的树脂,从而造成新热压产品的整体性能不佳。Colucci^[28]对循环回收-注塑流程中的老化过程进行模拟(结果见表1)并发现,尽管机械回收本

身仅对纤维长度有较大影响,但经过长期使用的纤维本身也存在明显的老化,给再利用带来影响。这种性能的局限性使再生纤维的应用不得不从原本的领域降级,对于本身价格昂贵的碳纤维而言是较大的经济效益损失。虽然机械回收方法发展成熟,但更多用于玻璃纤维的回收,而再生玻璃纤维多用于建筑材料的制备等。此外,机械回收的研究大约出现在2005年至2015年期间,且研究多为设备的研发和工艺的优化,这些研究对再生纤维产品的附加值几乎没有明显的提升。表明,该方法相较于其他两种主流回收方式可提升的空间不大。

表1 机械回收玻璃纤维与老化玻璃纤维力学强度的变化^[28]

Table 1 Changes in mechanical strengths of recycled glass fibers and aged glass fibers

样品	弹性模量/GPa	拉伸强度/MPa	变形/%
原始纤维	23.5±0.6	236.4±3.8	1.7±0.1
老化纤维	20.2±0.2	198.5±4.6	2.0±0.1
机械回收纤维	20.5±0.7	188.2±1.3	1.7±0.1

1.2 热解回收

热解回收法是在高温下(通常指400—1 000 °C)将废弃FRPCs的树脂基体分解并保留再生纤维的回收方法^[12,31],核心流程包括高温分解和氧化两大步骤(见图7)。先将废弃FRPCs复合材料裁切成合适尺寸,当温度加热至树脂基体的分解温度时,在保护气氛中将树脂基体裂解为气/固/液形式的小分子

物质并去除,随后在相对低的温度下通入含适量氧气的气体,以消除残留在纤维表面的残碳,使纤维表面更光洁。Guo^[32]的团队在温度600 °C、热解30 min和温度450 °C、氧化15 min的处理条件下,对废弃的FRPCs进行热解回收,所得的再生碳纤维相较于未处理纤维可保持90%以上的力学强度和70%以上的导电性。

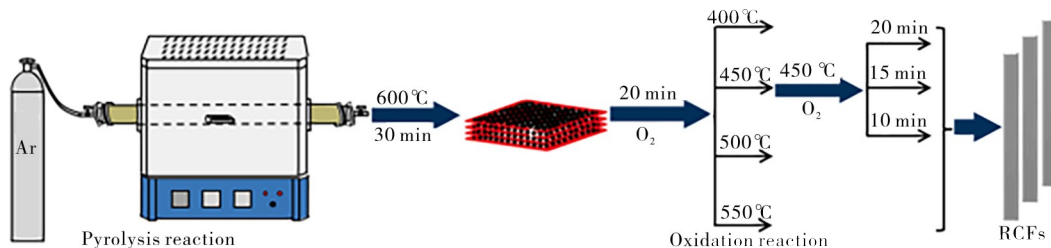
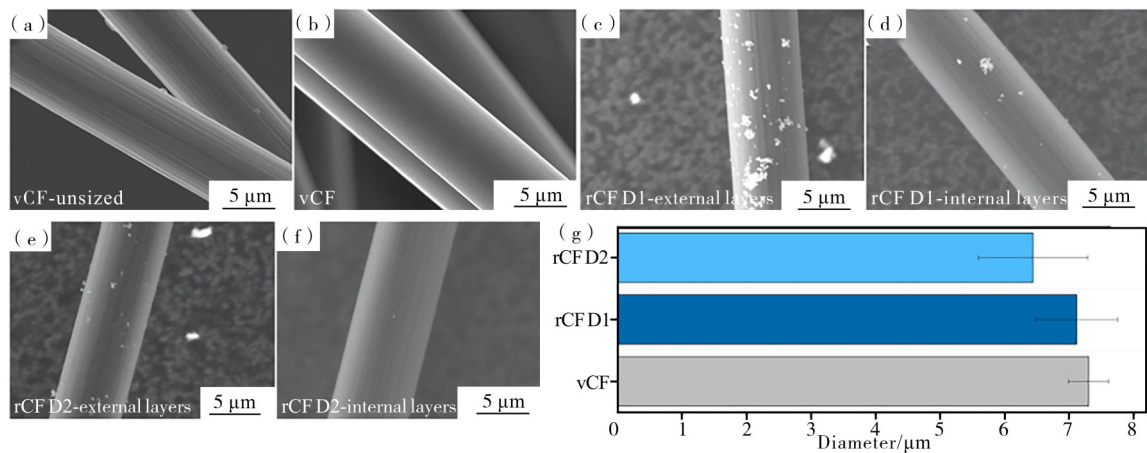


图7 热解回收再生纤维流程示意图^[32]

Figure 7 Schematic diagram of recycled fibers via pyrolysis

热解回收法主要聚焦于树脂基体分解去除的程度和纤维性能的保留。在热解回收法的两个主要步骤中,若高温分解步骤的温度过高会导致纤维的破坏^[33-35],过低则会引起树脂分解的不完全而导致纤维表面的残碳量增加;氧化步骤的引入可进一步氧化消除残碳,使纤维表面尽可能的光洁,但过多氧气的加入或过久的氧化也可能导致纤维表面官能团的变化,使表面特性受到影响^[20,36]。Ma^[37]在热处理实验中发现,分解温度越高纤维表面引入的缺陷往往会越多,导致纤维的性能明显下降。目前,对热解工艺的优化主要集中在热解条件的调控方面。Limburg^[38]在水蒸汽/二氧化碳保护气氛中高温下将CFRPCs废弃物进行热解,结果表明在热解温度750 °C以下时再生碳纤维未明显的被破坏,但在1 000 °C高温下会出现明显的变化,尽管部分机制没

有充分阐述,但为后续更多研究提供了理论参考。Hecker^[39]在废弃FRPCs的热重实验基础上选择合适的温度进行热解实验,并将再生纤维(rCF)与商用纤维(vCF)进行比较(见图8),得到的再生碳纤维最高可获得约94%的拉伸和弯曲性能保持率。树脂分解情况取决于温度,高温效果好于低温,但高温会导致纤维体积的收缩。Yang^[36]通过不同氧气浓度和氧化时间的调控,在5%氧气+95%氮气的氧化条件下,得到表面光洁及相较于原纤维保持80%拉伸强度和模量的再生纤维。这些实验室规模的热解结果,可为大规模热解回收提供丰富的理论指导。Mazzocchetti^[40]团队使用中试规模的反应装置,探究热解回收条件对再生纤维性能和特点的影响,最终获得清洁度和独特亲水性表面兼具的再生碳纤维,验证了热解回收工业化的可行性。



(a)–(f)—形貌;(g)—尺寸。
(a)–(f)—comparison morphology;(g)—size.

图8 rCF和vCF形貌和尺寸的对比

Figure 8 Comparison morphology and size of rCFs and vCFs

热解法凭借能耗、可操作性和纤维性能的优势,已在工业上取得一定的应用^[12,15,41]。工业化热解回收装置不仅具有高效大量处理废弃FRPCs的能力,在成本上也有较好的效益。Nunes^[42]对纤维开展了热解回收和高污染低成本填埋的生命周期评价,结果表明工业化热解回收避免了填埋带来的环境污染,同时还具有更好的经济效益。虽然该评价还未引入至其他方法中,但为不同方法的评估提供了新的思路。通过热力学装置的搭建和运行可以较大规模地将废弃FRPCs进行热解和纤维的收集,同时对树脂基体进行分解处理,该方式对于树脂基体的种类要求不高,可适用于较多种类的FRPCs材料。在已有的研究中,热解法获得的再生纤维可以达到

70%以上的性能保持率,制成的再生纤维产品有较为可观的表现^[43]。Ye^[44]对半工业化热解回收进行详细的正交实验探究,并将实验室研究拓展延伸至生产线上,对热解回收生产线优化提供了助推。热解法流程中树脂分解后的产物,被研究证明可用于燃料的副产物^[41,45-46]。Torres^[41]将不同热解温度下获得的副产物进行了元素和燃烧热值方面的表征(见表2),结果表明产物以碳氢化物为主且具有燃烧热,虽然燃烧热值相对于传统燃料竞争力小,但可为热解流程自身使用,并带来可观的节能效果。对于回收生产能耗高、污染程度高的碳纤维,热解回收方法可大量节省能耗和降低成本^[12]。

表2 热解液态副产物的元素组成、氢碳比及总热值^[41]

Table 2 Elemental composition, H/C atomic ratio and gross calorific value of the pyrolysis liquid by-products

项目		热值/(MJ·kg ⁻¹)				
		300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
元素	C	75.5	81.9	82.0	82.2	82.1
	H	8.0	7.8	7.6	7.6	7.9
	O	16.5	10.3	10.4	10.2	10.0
氢碳比(H/C)		1.3	1.1	1.1	1.1	1.1
GCV		33.9	36.7	37.1	37.0	37.2

除了传统的热解回收生产线外,流化床等反应装置的引入可使热解纤维回收的效率和产量进一步提高^[47-49]。Meng^[48]通过流化床装置(见图9)对纤维回收方法进行检验和评估,结果表明该方法具有良好的节能效果,并且纤维的产量和回收自动化程度有所提高。过热蒸汽法等热解回收工艺,则是通过将热解或氧化流程中的气氛替换为其他类型(如水蒸气、二氧化碳等),以改变热解回收的传热^[50]、官能团变化^[51]等,进一步优化热解过程。Ma^[37]等在反应

器中(见图10)进行了热解试验,同时还研究了不同气氛下的热解效率及反应器热解效果,结果表明氧化步骤中适当提高氧气浓度可改善残余树脂的去除程度,过热蒸汽介质则可在热解过程中更好地保护纤维表面并高效地移除热解产物。Kim^[51]在固定床装置中进行过热蒸汽热解调控,在最佳工艺条件下再生纤维力学性能的保持率可高达90%以上,热解效果与气流速率、温度和时长的关系也具有参考价值。

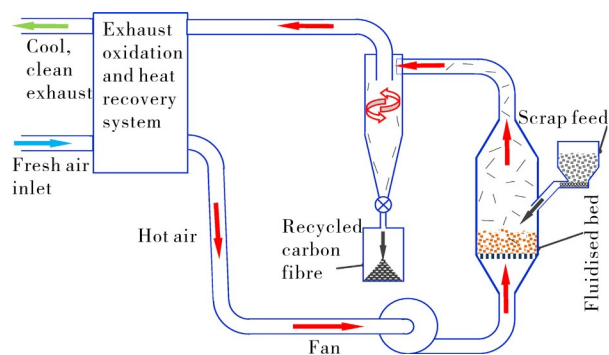
图9 流化床纤维回收流程示意图^[48]

Figure 9 Schematic diagram of the fluidised bed fiber recycling process

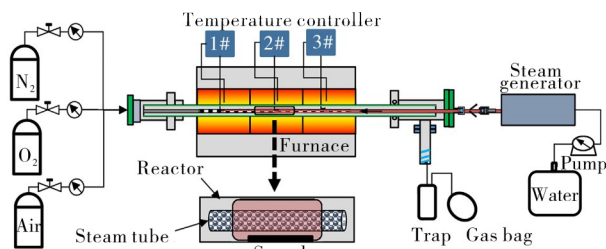
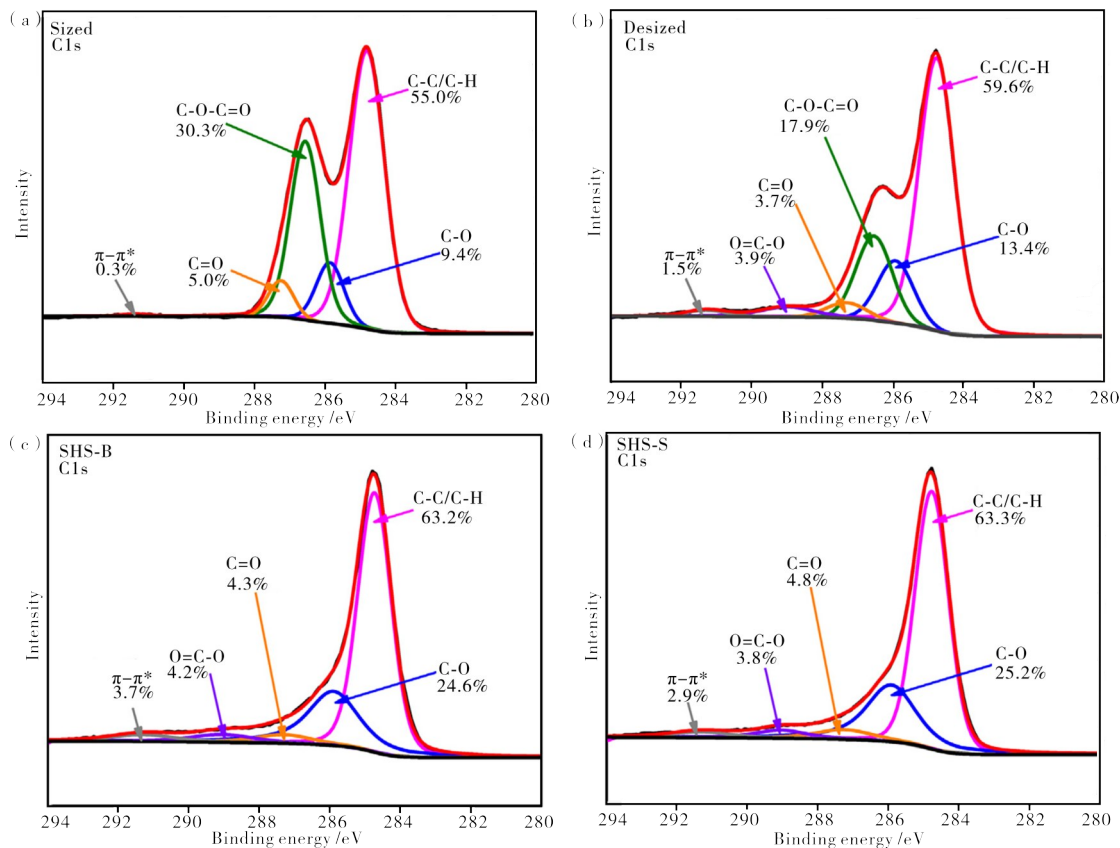
图10 热解反应器示意图^[37]

Figure 10 Schematic diagram of the reactor system

目前,热解回收再生碳纤维的生产规模及应用范围已逐渐扩大。热解回收再生纤维的主要特征,在于表面官能团在热处理和氧化过程中产生的变化(见图11)。从图11可见,XPS谱图中C—O—C=O峰的消失表征了上浆剂的去除,O=C—O峰的出现表明热解氧化过程中含氧官能团在纤维表面的形成^[52]。在这种表面变化的基础上,热解再生纤维中的再生碳纤维为研究者提供了独特的再利用思路。Kim^[22]等对3种方法回收的再生碳纤维注塑后发现,热解再生碳纤维裸露、增加的亲水官能团对纤维和树脂的吸附有较好的提升,部分样品的力学性能甚至可超过回收前的碳纤维。热解回收的再生碳纤维力学性能良好,且成本、污染物排放远低于碳纤维的生产,使其应用于电极、电容器等功能材料中具有可行性^[53-55]。Savignac^[53]等利用热解再生碳纤维制备了磷酸铁锂电池的自支撑电极(见图12),在满足电化学指标的同时,通过碳纤维自身的优异力学特性可减轻结构件负担,有利于总重的降低。



(a)—上浆;(b)—脱浆;(c)—SHS-B;(d)—SHS-A。

(a)—sized;(b)—desized;(c)—SHS-B;(d)—SHS-A。

图11 热解纤维表面XPS谱图^[52]

Figure 11 C1s spectra of the carbon fibers

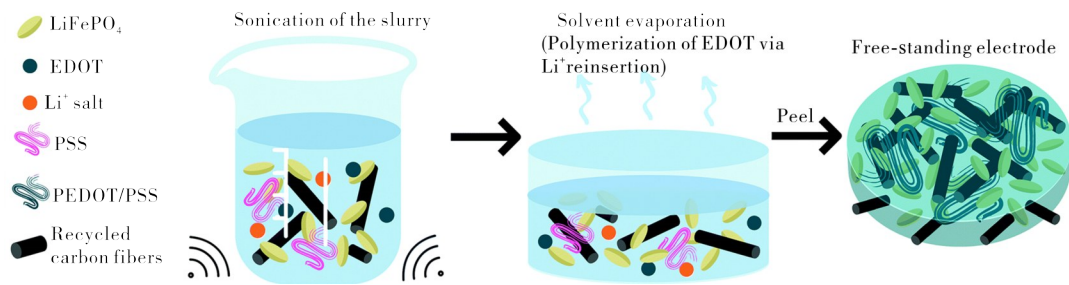


图 12 自支撑再生碳纤维电极的制备

Figure 12 Preparation of the free-standing electrode with rCF

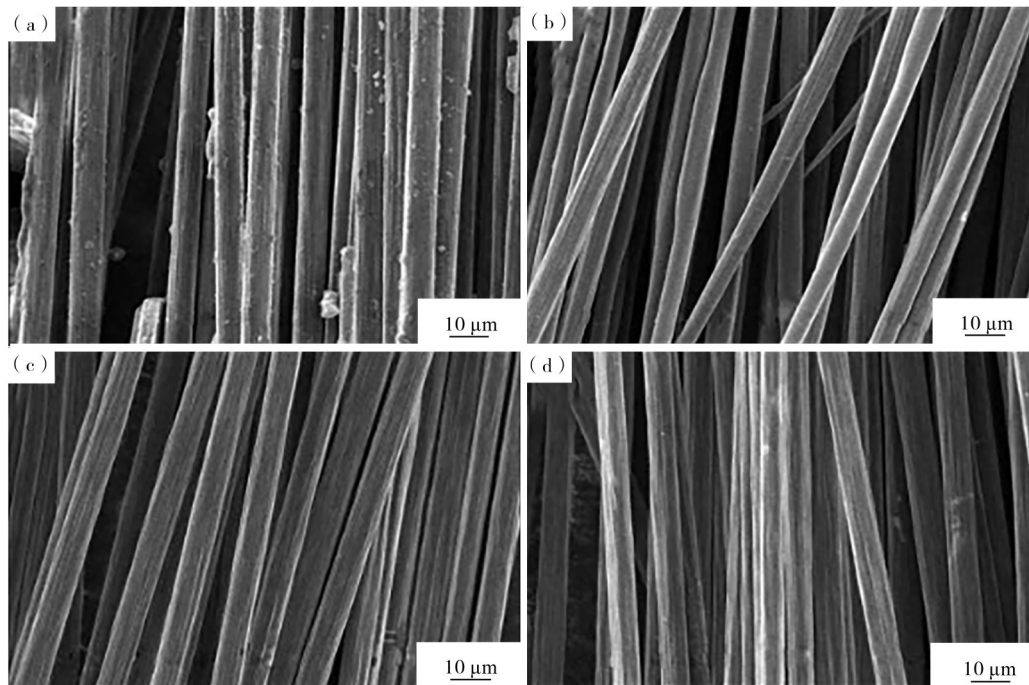
热解回收过程中的高温和氧化是再生纤维缺陷和性能降低的主要原因。合适的热解温度尽管可以使大部分树脂基体分解,但仍然会有残碳的存在,以及缺陷的产生,在后续的氧化流程中可进一步造成官能团的改变^[20,36,43],残碳和缺陷的存在很有可能造成再利用时界面结合的不稳定。对于玻璃纤维,500 °C 以上的热解温度可使力学性能显著下降,尽管树脂包覆下的玻璃纤维受高温影响减少,但仍然存在一定的损耗^[33-34]。虽然 FRPCs 热解回收的规模在扩大,但仅是将得到的再生纤维以一定比例替代商用纤维,再生纤维作为独立产品输出下游的场景仍有待提升^[31,56]。总体来说,热解回收是一种高效、大规模且低能耗的回收方法,但高温、氧化的条件引入也不得不在洁净程度和性能方面做出选择^[31],在未来仍具有进一步优化的空间。

1.3 化学回收

化学回收法是利用特殊溶剂将树脂基体分解为

小分子/单体的回收方法。相较于前两种方法,化学回收法的纤维在回收过程中受到溶剂和处理条件的影响较小,因此能获得性能较好的再生纤维^[12,57]。化学回收常使用的溶剂包括超临界溶剂及强酸性/碱性溶剂等^[57]。

超临界溶剂是通过高温/高压条件,将常用溶剂(包括水、乙醇等)提高到临界点以上形成的超临界流体,在该条件下溶剂具有低黏度、高扩散系数的特点,使材料物质交换容易产生^[58-59]。Yan^[60]通过配置一种含有 KOH(质量分数 1%)的正丙醇超临界溶剂进行再生碳纤维的回收,随着分解温度的提高和时间的延长,碳纤维表面的残余树脂减少,表面沟槽逐渐清晰(见图 13),表明树脂基体分解的彻底和碳纤维表面洁净程度的提高。Chaabani^[61]采用超临界溶剂法回收再生纤维,在温度 280—600 °C、压力 25 MPa 条件下对废弃的 FRPCs 进行不同时长的处理,并对再生纤维的性能进行了探究,结果表明:在



(a)—310 °C; (b)—320 °C; (c)—330 °C; (d)—340 °C。

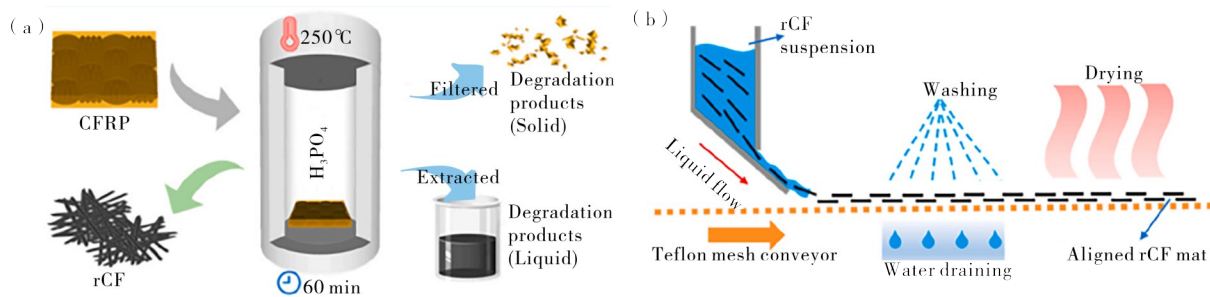
图 13 超临界溶剂回收再生碳纤维形貌^[60]

Figure 13 SEM images of the recycled carbon fibers after the supercritical degradation

280 °C下分解 30 min后可去除质量分数 98.95% 的树脂,而在 400 °C下只需 15 min;在力学性能方面,回收的再生纤维的力学性能与未处理纤维的接近;Raman 测试结果表明,高温、长时间处理会导致纤维缺陷增加。

超临界溶剂法去除树脂效果较好,但维持超临界的高温高压对能耗和设备要求较高,因此选择另一种去除溶剂(酸溶剂)对废弃 FRPCs 进行处理^[12,57]。Huan^[62]使用磷酸溶剂加热方法处理废弃

FRPCs(见图 14),经过化学回收处理的再生碳纤维具有洁净的表面,并且保留了完整的原石墨化结构(保留率 97.1%)及优异的拉伸性能(保留率 99.5%),再生碳纤维可制成规整的碳布,作为高附加值碳纤维材料使用。Jiang^[63]使用硝酸预分解废弃 FRPCs,再将其置于聚乙二醇中,在 160 °C下继续分解回收,减少了硝酸的使用量及降低了温度,验证了高性能纤维绿色化学回收的可行性。



(a)—磷酸化学回收流程;(b)—再生纤维毡制备。

(a)—chemical recycling process of carbon fiber under phosphoric acid solvent;(b)—remanufacturing of rCF mat.

图 14 磷酸溶剂化学回收碳纤维流程^[62]

Figure 14 Chemical recycling process of carbon fiber under phosphoric acid solvent

化学回收方法虽然可获得高性能保持率的再生纤维,但由于高温高压的装置条件、溶剂的污染和高成本,目前大多停留在实验室使用阶段^[57,63]。目前,对于化学回收的进一步研究包括高效的催化剂及更精确有效的断键机理^[64-67]。催化剂的引入,可减少树脂分解的能垒使反应在较低温度下进行;更精确的断键机理,则可以在交联的高分子中选择合适的位点进行切断,使树脂基体分解更为彻底。

Ahrens^[66]详细探究了一种过渡金属催化剂对于树脂基体 C—O 键的断键效果,总结出不同单体对 C—O 键断键能垒的影响,并使用该催化剂对多种不同单体树脂基体进行分解。Huang^[64]使用酸催化、可见光条件工艺实现 C—H 键脱氢,进而使 C—C 链断裂(见图 15),在温和条件下实现聚苯乙烯的催化分解,成功分离出聚苯乙烯单体。

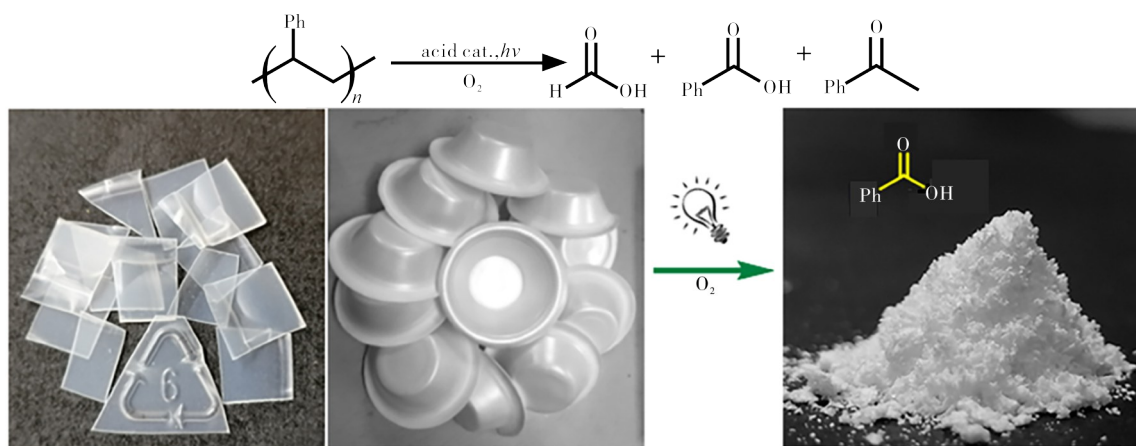


图 15 可见光下选择性酸催化分解聚苯乙烯^[64]

Figure 15 Chemical recycling of polystyrene to valuable chemicals via selective acid-catalyzed aerobic oxidation under visible light

总体来说,在实验室探究层面,3种主流方法横向相比,化学回收法的再生纤维在性能保留方面表现最好,部分研究对树脂基体的分解及再利用有更

好的前景。虽然化学回收法(超临界溶剂法等)起步较早,但高温高压带来的成本高问题,使其研究始终处于实验室小规模阶段。本世纪初开始出现并发展

的催化剂催化断键研究方法在能耗、分解能力上具有较好的成效,但对于FRPCs复杂的原料体系仍然需要更多的研究,其较高的成本在工业化可行程度上也远低于前两种主要方法,但其在未来的发展潜力和再生纤维价值上仍然是不容忽视,值得深入研究。

2 回收方法比较

对上述3种主流回收技术的产物特性与优缺点进行分析,结果列于表3。机械回收法作为一种起步较早的成熟方法简单易行,但对于高价值纤维的性能保留能力差,使再生纤维降级使用,产品附加值

低,尤其是生产成本极高的碳纤维收益较低,其发展空间和经济效益不及热解回收和化学回收;热解回收法的工业应用成熟、能耗低、产量规模大,在经过一系列条件优化和反应器设计后已有大量中试和投产案例,较特殊的再生纤维,其表面特性也为再利用开拓了新的思路,是低碳可行的主流研究方法,但对温度和气氛的调控仍有待进一步优化;化学回收法对再生纤维的性能保持率良好,在新的催化剂辅助体系下有望实现低能耗、高保持率的回收效益,有极高的发展潜力和研究价值,但如何设计可用于复杂树脂及原料体系的催化剂仍然是一大难题。

表3 回收方法综合比较

Table 3 Comprehensive comparisons of three recycling methods

回收方法	产物特点	优势	缺点
机械破碎	非连续短纤、粉末状纤维/树脂复合材料	技术门槛低、易于操作,商业化模式成熟	纤维长度、性能损失严重,环境、粉尘、噪音等污染大,纤维降级使用,经济效益低
热解回收	再生纤维、裂解气/油等碳氢小分子	纤维性能保持率较高,热解能量可循环使用,具备工业化回收基础	纤维表面存在残碳和缺陷,纤维状态与热解工艺参量相关,纤维性能仍有少量损失
化学回收	高性能再生纤维、部分树脂单体	纤维性能保持率高,可回收部分树脂单体,反应条件较温和	设备对温度与压力要求严苛,低效、溶剂体系复杂,回收覆盖面窄成本高

3 结语

本文针对3种纤维增强树脂基复合材料的纤维回收方法,从技术原理、工艺路线、产物特性等方面进行全面分析。在国家双碳政策背景下,回收纤维及其增强复合材料有望在建筑结构、交通运输、航空航天等领域中发挥更大作用,但同时也对其高效、绿色回收技术、及其高值利用提出了更高要求。

(1) 发展高效率、低能耗和清洁化回收技术。需对裂解与氧化过程的能量演化行为进行优化,结合热力学传输模型与树脂分子裂解机制,对分解工艺关键参数进行调控,解决能量利用效率较低、分解气收集与再利用路径单一等问题。

(2) 建立再生纤维产物表面与性能精确控制技术。需对纤维再生工艺进行优化,实现纤维表面残碳的高效去除与微观结构维持,并同时调控且增强其综合性能,据此实现再生纤维及其复合材料制品在下游领域中高值再利用。

(3) 建立复合材料拆解-回收-再生一体化技术与商业模式。根据废弃复合材料构件与下游再生产品产业特点,结合地区优势及政策支撑作用,综合考虑资源调配等综合成本因素,建立拆解-回收-再生复合材料回收与再利用综合解决方案。据此推动经济市场发展与技术升级,最终实现多方共赢局面。

参考文献:

- [1] 冯志海,李俊宁,田跃龙,等. 航天先进复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9):9.
- [2] YU H, LI K, LU J. Study on the mechanical properties of C/C composites reinforced by different types of carbon fibers [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 5696-5706.
- [3] KIM M, SUNG D H, KONG K, et al. Characterization of resistive heating and thermoelectric behavior of discontinuous carbon fiber-epoxy composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 90: 37-44.
- [4] YAMAMOTO T, UEMATSU K, IRISAWA T, et al. Controlling of the interfacial shear strength between thermoplastic resin and carbon fiber by adsorbing polymer particles on carbon fiber using electrophoresis [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 88: 75-78.
- [5] DHIEB H, BUIJNSTERS J G, ELLEUCH K, et al. Effect of relative humidity and full immersion in water on friction, wear and debonding of unidirectional carbon fiber reinforced epoxy under reciprocating sliding [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 88: 240-252.
- [6] CHOWDHURY N M, CHIU W K, WANG J, et al. Experimental and finite element studies of bolted, bonded and hybrid step lap joints of thick carbon fibre/

- epoxy panels used in aircraft structures[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 100: 68-77.
- [7] YAO S S, JIN F L, RHEE K Y, et al. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 142: 241-250.
- [8] MORAMPUDI P, NAMALA K K, GAJJELA Y K, et al. Review on glass fiber reinforced polymer composites [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 43: 314-319.
- [9] MAHENDRAN A R, GÜNTER W, LAMMERH, et al. *Thermosetting natural fibre based composites* [M]. Elsevier: Woodhead, 2021.
- [10] MOTA DOS SANTOS JUNIOR P S, GONÇALVES MALCHER DA SILVA A, CARVALHO DE OLIVEIRA D R. CFRP laminate as punching shear reinforcement [J]. *Engineering Structures*, 2021, 237: 112072.
- [11] 中国复合材料学会. 多工艺发展齐头并进, 树脂基复合材料迎来大发展[J/OL]. *复合材料资讯*, 2022. https://m.thepaper.cn/baijiahao_20587649.
- [12] RANI M, CHOUDHARY P, KRISHNAN V, et al. A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 215: 108768.
- [13] LEFEUVRE A, GARNIER S, JACQUEMIN L, et al. Anticipating in-use stocks of carbon fiber reinforced polymers and related waste flows generated by the commercial aeronautical sector until 2050 [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, 125: 264-272.
- [14] LEFEUVRE A, GARNIER S, JACQUEMIN L, et al. Anticipating in-use stocks of carbon fibre reinforced polymers and related waste generated by the wind power sector until 2050 [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 141: 30-39.
- [15] WITIK R A, TEUSCHER R, MICHAUD V, et al. Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 49: 89-99.
- [16] COUSINS D S, SUZUKI Y, MURRAY R E, et al. Recycling glass fiber thermoplastic composites from wind turbine blades [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209: 1252-1263.
- [17] DUFLOU J R, DENG Y, VAN ACKER K, et al. Do fiber-reinforced polymer composites provide environmentally benign alternatives? A life-cycle-assessment-based study [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37(4): 374-382.
- [18] LIU P, MENG F, BARLOW C Y. Wind turbine blade end-of-life options: An economic comparison [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 180: 106202.
- [19] PICKERING S J. Recycling technologies for thermoset composite materials [J]. *Advanced Polymer Composites for Structural Applications in Construction*, 2004, 37: 392-399.
- [20] 成焕波, 郭立军, 周金虎, 等. 再生碳纤维回收利用及其增材制造复合材料性能评价 [J]. *机械工程学报*, 2023, 59(7): 375-388.
- [21] MAMANPUSH S H, LI H, ENGLUND K, et al. Recycled wind turbine blades as a feedstock for second generation composites [J]. *Waste Management*, 2018, 76: 708-714.
- [22] KIM K W, KIM D K, HAN W, et al. Comparison of the characteristics of recycled carbon fibers/polymer composites by different recycling techniques [J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5663.
- [23] KOUPARITSAS C E, KARTALIS C N, VARELIDIS P C, et al. Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites [J]. *Polymer Composites*, 2002, 23(4): 682-689.
- [24] TÖLLE L, HOPP M. Influence of process parameters on the formation of inhalable fiber dust during shredding for mechanical recycling of fiber-reinforced organo sheets [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(29): e52646.
- [25] PALMER J, GHITA O R, SAVAGE L, et al. Successful closed-loop recycling of thermoset composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(4): 490-498.
- [26] SHUAIB N A, MATIVENGA P T. Energy demand in mechanical recycling of glass fibre reinforced thermoset plastic composites [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 120: 198-206.
- [27] YAZDANBAKHSH A, BANK L C, RIEDER K A, et al. Concrete with discrete slender elements from mechanically recycled wind turbine blades [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 128: 11-21.
- [28] COLUCCI G, OSTROVSKAYA O, FRACHE A, et al. The effect of mechanical recycling on the microstructure and properties of PA66 composites reinforced with carbon fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(29): 42275.
- [29] LONGANA M L, ONG N, YU H, et al. Multiple closed loop recycling of carbon fibre composites with the HiPerDiF (high performance discontinuous fibre)

- method [J]. *Composite Structures*, 2016, 153: 271-277.
- [30] GARCÍA D, VEGAS I, CACHO I. Mechanical recycling of GFRP waste as short-fiber reinforcements in microconcrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 64: 293-300.
- [31] NAQVI S R, PRABHAKARA H M, BRAMER E A, et al. A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 136: 118-129.
- [32] GUO L, XU L, REN Y, et al. Research on a two-step pyrolysis-oxidation process of carbon fiber-reinforced epoxy resin-based composites and analysis of product properties [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107510.
- [33] THOMASON J L, KAO C C, URE J, et al. The strength of glass fibre reinforcement after exposure to elevated composite processing temperatures [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(1): 153-162.
- [34] THOMASON J L, YANG L, MEIER R. The properties of glass fibres after conditioning at composite recycling temperatures [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 61: 201-208.
- [35] JENKINS P G, YANG L, LIGGAT J J, et al. Investigation of the strength loss of glass fibre after thermal conditioning [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(3): 1050-1057.
- [36] YANG J, LIU J, LIU W, et al. Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen-oxygen atmosphere [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 112: 253-261.
- [37] MA C, SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ D, KAMO T. Influence of thermal treatment on the properties of carbon fiber reinforced plastics under various conditions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178: 109199.
- [38] LIMBURG M, STOCKSCHLÄDER J, QUICKER P. Thermal treatment of carbon fibre reinforced polymers (Part 1: Recycling) [J]. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2019, 37(1 suppl): 73-82.
- [39] HECKER M D, LONGANA M L, ELOI J C, et al. Recycling end-of-life sails by carbon fibre reclamation and composite remanufacture using the HiPerDiF fibre alignment technology [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 173: 107651.
- [40] MAZZOCCHETTI L, BENELLI T, D'ANGELO E, et al. Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: The influence of oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 504-514.
- [41] TORRES A, MARCO I D, CABALLERO B M. Recycling by pyrolysis of thermoset composites: Characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained [J]. *Fuel*, 2000, 79(8): 897-902.
- [42] NUNES A O, VIANA L R, GUINEHEUC P M, et al. Life cycle assessment of a steam thermolysis process to recover carbon fibers from carbon fiber-reinforced polymer waste [J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2018, 23(9): 1825-1838.
- [43] ONWUDILI J A, MISKOLCZI N, NAGY T, et al. Recovery of glass fibre and carbon fibres from reinforced thermosets by batch pyrolysis and investigation of fibre re-using as reinforcement in LDPE matrix [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 91: 154-161.
- [44] YE S Y, BOUNACEUR A, SOUDAIS Y, et al. Parameter optimization of the steam thermolysis: A process to recover carbon fibers from polymer-matrix composites [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2013, 4(1): 73-86.
- [45] SHI J, WADA S, KEMMOCHI K, et al. Development of recycling system for fiber-reinforced plastics by superheated steam [J]. *Key Engineering Materials*, 2011, 464: 414-418.
- [46] CUNLIFFE A M, WILLIAMS P T. Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis ☆ [J]. *Fuel*, 2003, 82(18): 2223-2230.
- [47] ARENA U, DI GREGORIO F, AMORESE C, et al. A techno-economic comparison of fluidized bed gasification of two mixed plastic wastes [J]. *Waste Management*, 2011, 31(7): 1494-1504.
- [48] MENG F, MCKECHNIE J, TURNER T A, et al. Energy and environmental assessment and reuse of fluidised bed recycled carbon fibres [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100: 206-214.
- [49] MASTELLONE M L, PERUGINI F, PONTE M, et al. Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76(3): 479-487.
- [50] SHI J, BAO L. Optimum decomposition conditions for

- glass fiber reinforced plastic recycling by superheated steam[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, 50(1S1): 01AJ01.
- [51] KIM K W, LEE H M, AN J H, et al. Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel superheated-steam method [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203: 872-879.
- [52] CAI G, WADA M, OHSAWA I, et al. Interfacial adhesion of recycled carbon fibers to polypropylene resin: Effect of superheated steam on the surface chemical state of carbon fiber[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 120: 33-40.
- [53] SAVIGNAC L, DANIS A S, CHARBONNEAU M, et al. Valorization of carbon fiber waste from the aeronautics sector: An application in Li-ion batteries [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(6): 2464-2470.
- [54] ZHOU Y, ZHU Z, ZHAO C, et al. Reclaimed carbon fiber-based 2.4 V aqueous symmetric supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5095-5102.
- [55] RODRIGUES V E, COSTA H M D S, FONSECA B C D S, et al. Reciclagem de fibras de carbono oriundas de compósitos estruturais de matriz epóxi por processo térmico de pirólise e aplicação como materiais de eletrodo em supercapacitores [J]. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2021, 26(2): e12970.
- [56] CHEN D, YIN L, WANG H, et al. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review [J]. *Waste Management*, 2014, 34(12): 2466-2486.
- [57] TIAN Z S, WANG Y Q, HOU X L. Review of chemical recycling and reuse of carbon fiber reinforced epoxy resin composites [J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(6): 1021-1041.
- [58] KIM Y N, KIM Y O, KIM S Y, et al. Application of supercritical water for green recycling of epoxy-based carbon fiber reinforced plastic [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 173: 66-72.
- [59] JUNG Y C, CHO J W. Crystallization and molecular relaxation of poly(ethylene terephthalate) annealed in supercritical carbon dioxide [J]. *Fibers and Polymers*, 2005, 6(4): 284-288.
- [60] YAN H, LU C X, JING D Q, et al. Recycling of carbon fibers in epoxy resin composites using supercritical 1-propanol [J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(1): 46-54.
- [61] CHAABANI C, WEISS-HORTALA E, SOUDAIS Y. Impact of solvolysis process on both depolymerization kinetics of nylon 6 and recycling carbon fibers from waste composite [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(8): 2853-2865.
- [62] HUAN X, WU T, YAN J, et al. Phosphoric acid derived efficient reclamation of carbon fibre for re-manufacturing high performance epoxy composites reinforced by highly-aligned mat with optimized layout [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 211: 108656.
- [63] JIANG J, DENG G, CHEN X, et al. On the successful chemical recycling of carbon fiber/epoxy resin composites under the mild condition [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 243-251.
- [64] HUANG Z, SHANMUGAM M, LIU Z, et al. Chemical recycling of polystyrene to valuable chemicals via selective acid-catalyzed aerobic oxidation under visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6532-6542.
- [65] GAUSAS L, KRISTENSEN S K, SUN H, et al. Catalytic hydrogenation of polyurethanes to base chemicals: From model systems to commercial and end-of-life polyurethane materials [J]. *JACS Au*, 2021, 1(4): 517-524.
- [66] AHRENS A, BONDE A, SUN H, et al. Catalytic disconnection of C—O bonds in epoxy resins and composites [J]. *Nature*, 2023, 617(7962): 730-737.
- [67] YANG R, XU G, DONG B, et al. A “polymer to polymer” chemical recycling of PLA plastics by the “DE-RE polymerization” strategy [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(5): 1726-1735.

Research Progress on Fibre Recycling Methods of Fibre-Reinforced Polymer Composites

MA Yantao^{1†}, SUN Qinyu^{2†}, ZHANG Xiang¹, DU Zhengyu¹, YANG Zongyang³, LI Hua²

(1. China Electric Power Engineering Consulting Group Zhongnan Electric Power Design Institute Co., Ltd., Wuhan 430071, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 3. Aviation Military Representative Office of the Army Ament Department Aviation Military Representative Bureau in Shanghai, Shanghai 200032, China)

Abstract: Fiber reinforced polymer composites (FRPCs) have been widely used in aerospace, transportation and other fields due to their advantages of lightweight, high strength, corrosion resistance and heat resistance, and the scale of use is expanding year by year. However, under the background of carbon neutral and carbon peak policy, a large number of decommissioned and discarded composites have resulted in an increasingly serious waste and accumulation of resources and there are problems such as complexity and difficulty of recycling and processing and low value-added of recycled products. The main demand for the FRPCs fiber recycling industry lies in the need for more efficient recycling methods to improve industrial efficiency and better retention of fiber performance to enhance its reuse values. Under the current situation of continuous growth of FRPCs utilization, it is of great environmental and economic benefits to establish a perfect method system for recycling and reusing waste FRPCs fibers. This paper focuses on three fibre recycling methods, namely mechanical recycling, pyrolysis recycling and chemical recycling, the efficiency, environmental benefits and products of various methods were analyzed and compared from the aspects of technical principle, process route and product characteristics. Among them, mechanical recycling is easy to operate, but there are problems such as poor performance of recycled fibres and high pollution; chemical recycling can achieve in-situ recovery of fibres, but it is still in the stage of laboratory exploration due to strict requirements on reaction conditions and narrow applicability; pyrolysis recycling has the advantages of large scale, low energy consumption and high maturity, and it has become the mainstream method of fibre recycling and the focus of the research at present. In recent years, the research on fiber recovery methods has been developed and scale to a certain extent, and the demand will continue in the future. Finally, the technical route, recycling equipment, performance regulation of recycled products and their application prospects for efficient recycling of composite fibres are summarized and prospected.

Keywords: fiber reinforced composites; fiber recycling; CFRP recycling; high value recycling; mechanical properties; environment protection; CFRP recycling; carbon neutrality

(学术编辑:常成)