

毛主席语录

社会主义不仅从旧社会解放了劳动者和生产资料，也解放了旧社会所无法利用的广大的自然界。



有机玻璃废料的复制利用

有机玻璃废料的复制利用

上海南市区废旧物资公司

新光塑料复制厂

在伟大领袖毛主席提出的“备战、备荒、为人民”的战略方针指引下，我厂广大革命职工以毛泽东思想为统帅，狠批叛徒、内奸、工贼刘少奇的反革命修正主义，大搞综合利用，不断地向生产的深度和广度进军，继聚氯乙烯废料复制利用后，又搞成了对有机玻璃废料的复制利用，为社会主义建设作出了新的贡献。

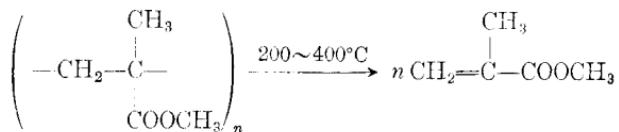
有机玻璃是塑料工业中的一项重要产品，生产工艺较为复杂，要使有机玻璃废料复制利用，确实是存在不少困难的。广大革命职工反复学习毛主席关于“破除迷信，解放思想”的伟大教导，明知征途有艰险，越是艰险越向前，在设备缺少的情况下，就“土”法上马，在几间破旧的棚屋里，利用一台实验室用的旧的真空蒸馏器、几只烧瓶作为生产设备，因陋就简的开展了有机玻璃废料的加工复制。通过实践，不断改进生产设备和工艺操作，使有机玻璃复制数量不断增加，质量逐步稳定，目前年产量180吨，还增加了工艺操作较为复杂的珠光有机玻璃的生产。

一、有机玻璃废料的复制原理

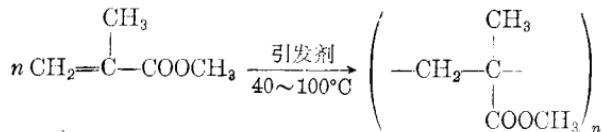
有机玻璃的化学名称是聚甲基丙烯酸甲脂($C_5H_8O_2$)，是以甲基丙烯酸甲脂经聚合而成的高分子聚合物，属于热塑性塑料，具有可熔性，在一定压力和温度下呈现可塑性及流动性。我们对有机玻璃废料可以采用干馏回收法，通过高温，使这种高分子量的聚合物裂解成为裂化体，然后通过水汽蒸发粗馏，真空减压

精馏等一系列提纯过程，使之成为甲基丙烯酸甲脂纯单体，再经板体聚合法重新聚合成为聚甲基丙烯酸甲脂，即有机玻璃。

(一) 有机玻璃解聚反应



(二) 提纯后聚合反应



采用干馏回收法所制得的复制有机玻璃，由于回收甲基丙烯酸甲脂单体，因含有解聚时生成的还原性杂质，因此预聚合时诱导期较长，制成白色透明有机玻璃，洁白度差于新料，适宜于制作彩色料及珠光料。

二、复 制 工 艺

有机玻璃废料复制工艺操作分四个阶段进行：(1) 干馏解聚；(2) 蒸馏提纯；(3) 板状聚合；(4) 裁切包装。具体工艺流程见图 1。

(一) 干馏解聚

有机玻璃废料在高温下受热裂解，产生解聚反应，解聚反应是聚合反应的逆过程。当有机玻璃废料加热到 200℃ 以上，即有单体生成，馏出裂化体，同时还有少量的二聚物、三聚物。通过解聚反应，使大量的有机玻璃单体得以回收。有机玻璃废料解聚为裂化体的得量，角料为 85~95%，刨花屑为 75~85%，得量的高低还与废料质量的好坏、加工设备、操作方法有关。

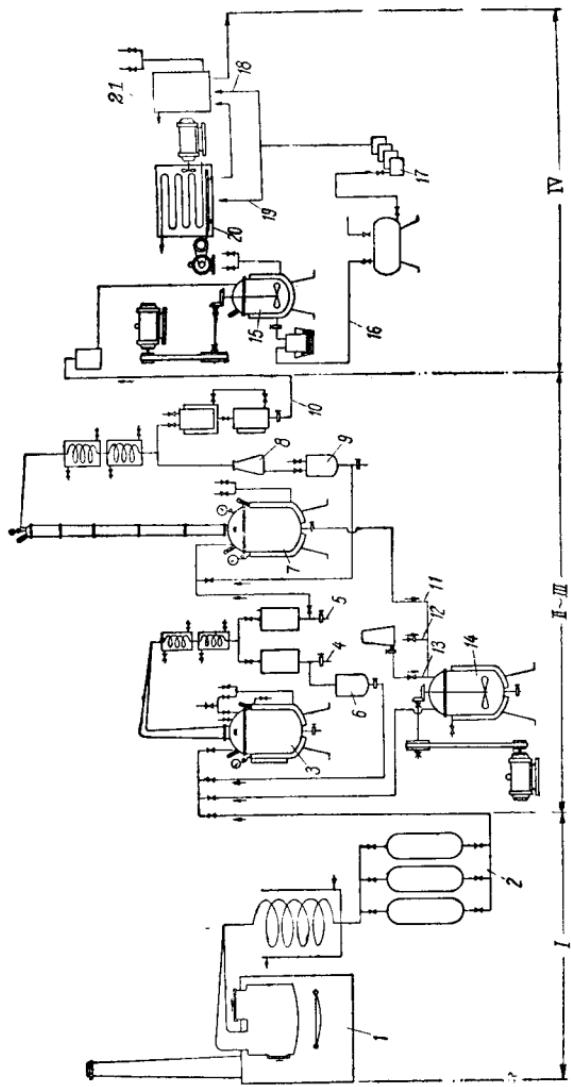


图 1
 I—裂解； II—提纯； III—聚合； IV—裁切包装
 1—干馏解聚； 2—裂化体； 3—水汽蒸馏； 4—初末期粗单体； 5—中期粗单体； 6—盐析；
 7—减压精馏； 8—初末期单体； 9—初末期单体盐析； 10—中期精单体； 11—残液；
 12—盐水； 13—硫酸； 14—酸洗； 15—预聚合； 16—聚合； 17—灌模； 18—透明料；
 19—珠光体； 20—光体； 21—烘房加热。

1. 干馏解聚的流程 有机玻璃废料通过高温加热产生解聚反应，生成含有甲基丙烯酸甲脂单体的气体，由出料的空气冷凝管逸出，经水池中的沉浸式冷凝器冷却成液状的裂化体流入贮槽中。

2. 操作方法

(1) 废料析选：为了保证生产安全和提高甲基丙烯酸甲脂单体纯度，确保复制料的质量，在有机玻璃废料干馏裂解前，必须对废料进行析选，剔除与有机玻璃相异的塑料及各种杂质。因为随着塑料工业的飞速发展，塑料新品种越来越多，不少品种与有机玻璃外观相似，很容易混淆，如不剔除会影响裂化体纯度，增加提纯困难，所以投产前对废料的析选更显得重要。

有机玻璃的一般特征：外表如普通玻璃，有透明和不透明、有色和无色及珠光等品种，质地坚硬不易碎，体轻，分平板与压塑两种，不易燃，点燃后无烟，发出吱吱声，离火不熄，吹熄后，嗅其味有酸性，压塑熟料起细泡，能拉出丝，平板生料不起泡，不能拉出丝。

有机玻璃与其他塑料外观相似，容易混淆，一般可用燃烧等方法加以鉴别，具体见表 1。

(2) 投料：将析选好的有机玻璃废料从干馏锅顶加料口投入，并均匀分布在锅内，然后用石棉漆封闭锅盖。石棉漆的配比：石棉泥灰色厚漆 20:80，如漏气时用石棉漆加石棉绒拌在一起，在漏气处补加石棉绒漆。根据我厂的干馏锅容积，每锅一次投入有机玻璃废料量为 100~120 公斤，其中角料含量为 40~50%，其余为刨花屑料。如纯角料每锅可投料 150~200 公斤，纯刨花屑每锅可投料 60~80 公斤。

(3) 加热：有机玻璃废料干馏系用煤加热，产生解聚反应，在操作上大体上可以分初、中、末三个阶段进行。

表 1

品 名	燃 烧 法			观看表面法
	易燃程度	燃 烧 时 特 征	燃 熄 后 特 征	
聚甲基丙烯酸甲脂 (有机玻璃)	不易燃	点燃后无烟，浅蓝色火焰，焰顶白色，有吱吱声，离火不熄。有机玻璃压塑料燃烧处起泡泡	燃熄后嗅其味有酸性，燃烧处不能拉出丝。压塑料能拉出丝，燃烧处色泽不变	质坚韧、透明度好，制品色泽光洁，用刀剪易碎
聚苯乙烯	不易燃	点燃后黄白色火焰，冒浓烟，离火不熄	熄后味香，燃烧处能拉出丝	质硬脆，能断不能弯，断口处呈现闪光色，用刀剪发脆
醋酸纤维	不易燃	点燃后有烟，黄绿色边缘，火焰中有火花，燃烧处起泡泡，有较小的吱吱声，离火不熄	燃烧后味清香，燃烧处能拉出丝	质软而韧，光洁度差，拗折能弯曲，用刀剪带韧性
硝酸纤维	易 燃	明亮白色火焰，燃烧迅速（属于易燃品，注意安全）	燃烧后全部成灰	质韧，透明平板料，透明度差，略带黄色，制品光洁度差
硬质聚氯乙烯	难 燃	点燃后冒浓烟，火焰根部有绿色区域，离火即熄	燃烧后，味触鼻难嗅，燃烧后略能拉出丝	质坚硬，不易断，光洁度差，拗折后弯曲处反白色。白透明料带淡青色，刀剪韧性大，刀口处变白色

〔初期干馏〕 炉火要低些(指连续生产),当锅内温度升高到200℃以上时,锅内有机玻璃废料开始裂解,即有单体生成,并逐步蒸发为气体,向锅子出料口逸出,经冷却成茶褐色液状,这时馏出的裂化体含有低沸点杂质较多,馏出量亦少,料的色泽较为混浊,约半小时后,随着炉温的升高,锅内温度达到250℃以上时,解聚反应进入了中期,这时馏出来的裂化体含有其他杂质较少,馏出量也较多。

〔中期干馏〕 炉火要旺而均匀,锅内温度宜控制在250~300℃,锅底四角火力也要均匀,约经3.5~4小时后,料管中馏出来的裂化体量逐渐减少,解聚反应已进入末期。

〔末期干馏〕 为了使锅内残存有机玻璃废料能全部裂解,即应升高炉内火力,15~30分钟后,再降低炉温,使末期裂化体能全部馏出,末期料高沸点杂质较多。

当出料口已无裂化体馏出,连接锅子的空气冷凝出料管已经冷却,证明锅内料已出完,即可用煤屑将炉内火力压下去,迅速降低炉温,并为下一锅干馏作准备,每锅废料全部干馏时间约需7~7.5小时。

(4) 清除废渣: 在干馏完毕后,先拆除锅盖上的拉马轧头,然后用铁棒把锅盖取下,让锅内气体全部散发后再行清除废渣。但由于锅内大量气体一时不易散发,增加清除废渣的困难,影响及时投料,所以在打开锅盖后,如锅内冒出气体没有引起自燃,即可用明火将气体点燃使锅内残存废渣迅速炭化,待燃熄后,操作人员就可用铁棒、铁铲等工具从加料口或锅壁出灰口把锅内炭化物取出,并迅速的把有机玻璃废料投入锅内并封好加料口及出灰口。

3. 干馏解聚设备 包括干馏炉、干馏锅、冷凝器、冷却水池、裂化体贮槽。

我厂目前使用的干馏炉炉体，系用普通砖头和耐火砖砌成，可安装六只干馏锅；干馏锅用钢板焊接而成的方形体，体积为 $1000 \times 1000 \times 800$ 毫米，锅子厚度8毫米，锅顶有出气阀，加料口 $\phi 400$ 毫米，锅顶出料口连接空气冷凝出料管 $\phi 165 \rightarrow \phi 80 \rightarrow \phi 50$ 毫米。冷凝器系铜质蛇形沉淀式冷凝管，冷却池用水泥砖头砌成的长方体 $9 \times 1.3 \times 1.3$ 米，池内可放沉淀式蛇形冷凝器六只，裂化体贮槽三只，每只容积为200升，干馏解聚设备的示意图见图2。

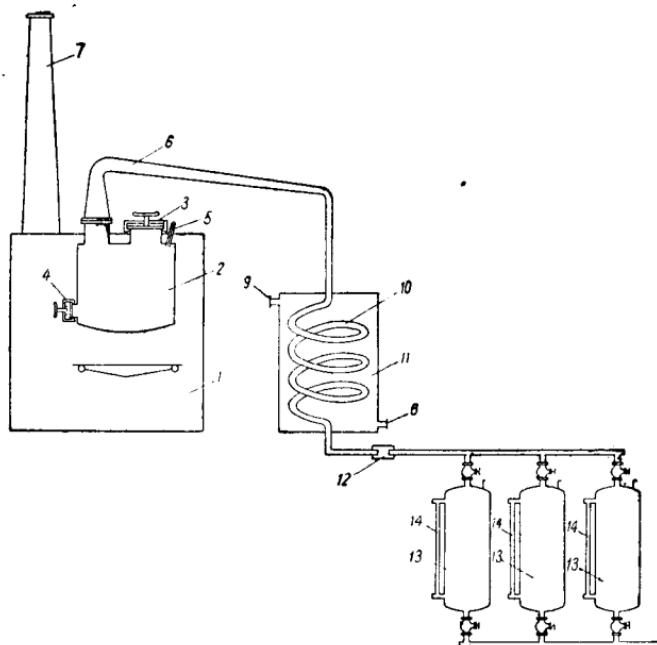


图 2

1—裂化炉； 2—干馏锅； 3—原料进口； 4—残料出口； 5—干馏锅温度表； 6—空气冷却管； 7—烟囱； 8—冷却水进口； 9—冷却水出口； 10—蛇形冷凝管； 11—冷却水池； 12—观察池； 13—裂化体贮槽； 14—液面管

4. 高温解聚应注意的问题

(1) 在加热过程中，炉子火力要均匀，不能忽高忽低，应注意锅底四周的火力，温度不匀会造成局部过热使料炭化，影响料的质量和单体的得量，炉底也容易损坏。在出中期料时，如发现料的颜色发黑或豆腐化状，料的出口处有白烟冒出，这是由于火力偏高，应迅速压低火力（用打开炉门办法）。出料时炉温过低或火力不匀，亦会造成锅内部分废料受热低而成僵状，影响单体得量以及延长加热解聚时间。用煤加热温度不易控制，最好利用煤气或电加热。

(2) 操作时要注意安全，裂化体极易燃烧，在投料后锅盖上的轧头要旋紧，不让锅内气体外溢，发现漏气时应及时补封，在加热反应结束清除废渣时，一打开锅盖，要注意由于空气对流作用而引起的燃烧，故操作人员一打开锅盖，即应迅速离开，操作时应戴防护面罩。锅内有机玻璃废料如未全部被裂化蒸发，其残渣燃烧时火势更猛，容易灼伤皮肤，要十分注意安全生产。

(3) 为了使解聚反应所生成的裂化气体，保证得到充分冷却成为液状的裂化体，就应注意水池的水温，水温高容易造成由于冷却不良，使裂化气体由料口外溢散发影响单体得量。水温一般在 20°C 以下。

(二) 蒸馏提纯

聚甲基丙烯酸甲脂(有机玻璃)废料经过干馏解聚生成裂化体，由于有机玻璃是以甲基丙烯酸甲脂和其他化合物经聚合而成的，加上废料中难免混和着各种杂料，故裂化体中除含大量甲基丙烯酸甲脂外，也还含有许多其他物质，如有机玻璃中含有苯二甲酸二丁脂，经高温后就分解成苯二甲酸酐水及丁烯，部分二丁脂也会随着单体挥发出来，其他如染料、赛璐珞等分解产物更为复杂，可生成醛类二氧化碳、烯烃、氮等，因而裂解单体必须经

过仔细的提纯。

裂化体提纯首先要经过水汽蒸馏，然后再行减压精馏，由于裂化体中含有大量的高沸点杂质，若直接用减压精馏，势必使精馏锅温度升高，这样不仅会使甲基丙烯酸甲酯溶于高沸点物质中，使单体不能全部分馏出来，影响收得率，同时可以造成精馏时聚合产生管道堵塞现象，所以必须在常温下先进行水汽蒸馏，使大部分高沸点物质与单体分离，使单体在较低温度下馏出。

但经常压下水汽蒸馏所获得的甲基丙烯酸甲脂粗单体还含有少量甲醇、甲基丙烯酸及其他杂质，尚需通过减压精馏进行提纯，甲基丙烯酸甲脂在高温下容易聚合，在常压下甲脂沸点为100.3°C；当压力下降到560毫米汞柱时沸点为61°C，此时只要加入适量的阻聚剂，一般就不会发生聚合而阻塞管道，而且还可以用自来水做冷却水。通过减压精馏以获得纯度较高的单体。

1. 水汽蒸馏

(1) 水汽蒸馏流程：具体见图3。

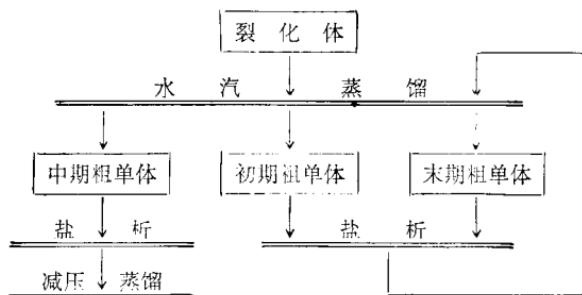


图 3

(2) 水汽蒸馏设备：水汽蒸馏的设备包括蒸馏锅、冷凝器、粗单体贮槽(图4)。蒸馏锅尺寸为 $\phi 720 \times 780$ 毫米，容积250升，用铁板焊接而成，锅旁装有液面管、出水管、锅底有残液出

料口，蒸汽锅上端中心装有出气管道，使气体由管道通向冷凝器。冷凝器装在蒸馏锅的右上端，重迭二只冷却桶，桶内装有蛇形冷凝管，在冷凝器下端有二只耐酸的陶瓷缸，每只容积150升，一只用于盛放初末期粗单体，另一只用于盛放中期粗单体，陶瓷缸底装有透明的玻璃活塞，便于盐析分馏时观察。

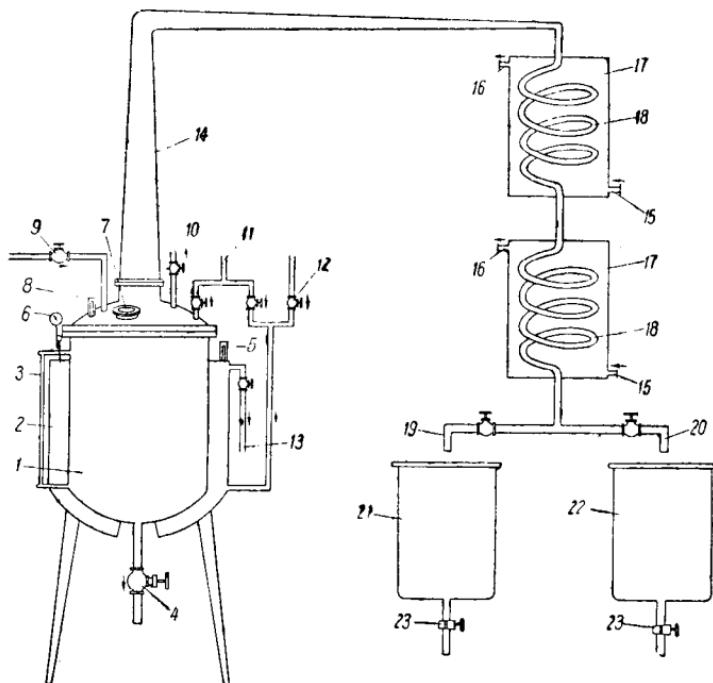


图 4

- 1—水汽蒸馏锅； 2—加热夹套； 3—液面管； 4—残液出料阀； 5—夹套水汽温度表； 6—夹套水汽压力表； 7—观察孔； 8—蒸馏锅温度表；
- 9—裂化体进料阀； 10—联接真空泵； 11—进气阀； 12—进水阀；
- 13—夹套水汽出口； 14—空气冷却管； 15—冷却水进口； 16—冷却水出口； 17—冷却水桶； 18—蛇形冷凝管； 19—初末期粗单体出口；
- 20—中期粗单体出口； 21—初末期粗单体贮槽； 22—中期粗单体贮槽； 23—分液阀

(3) 工艺操作：水汽蒸馏在常压下分三个阶段进行收集：

〔初期粗单体的收集〕 通过真空泵将裂化体从贮槽中抽入蒸馏锅内，一次吸收量为 250 公斤，为了防止裂化体在加热过程中聚合，可在裂化体中加入阻聚剂对苯二酚 0.006%，从另一个进料口吸入到锅内，然后开启蒸汽阀，初末期出料口、冷却水阀门。蒸汽通入锅外夹套，锅内温度逐渐上升到 60℃，外壳压力达到 0.5 公斤/厘米²时，锅内裂化体开始沸腾，蒸发的汽体由出气管道经冷凝器冷却分馏出甲基丙烯酸甲脂粗单体 3~5 公斤左右，把它贮存在初末期的陶瓷缸内，初期料低沸点杂质较多。

〔中期粗单体的收集〕 在收集初期料的时候，操作人员应不时观察分馏出来单体的颜色，当单体色泽逐渐转白色，就可转入收集中期料的阶段，中期料开始时色白不透明（单体含水份较多），以后逐渐转入白色透明。

收集中期料操作方法，首先把初期料出料阀门关闭，然后开启中期出料口阀门，锅内由于逐渐受热，温度逐步上升由 70℃ 开始上升到 95℃，外壳压力也相应上升到 1 公斤/厘米²以上，这个温度下分馏出来的粗单体较为净纯，一般经过三个半小时的分馏，可以收集到中期粗单体 160~165 公斤，贮存在中期料的陶瓷缸内。

〔末期粗单体的收集〕 当出料逐渐缓慢和分馏出来的液体色泽变黄的情况下，水汽蒸馏已进入末期阶段，这个时候必须升高锅内温度，才能使锅内裂化体继续分馏，收集末期料操作方法，关闭外壳蒸汽阀门，开启内壳蒸汽管道，直接将蒸汽通入锅内加强汽化，关闭中期料出口气阀，开启末期料出口气阀，使锅内温度由 95℃ 上升到 100~105℃，并将分馏出的末期料收集在初末期料贮存缸内，末期料含有大量高沸点物质及水份，粗单体含量较少，这个收集过程，一直到分馏出来的液体全部是水份

为止，末期料分馏的时间为 1.5 小时左右。末期料一般可收集 25~30 公斤。

水汽蒸馏结束后，锅内剩余残液，从锅底废液出料口放出，这些残液颜色发黑带有油类性，目前尚未开拓利用，暂作燃料处理。

通过水汽蒸馏的单体，为了进一步提高纯度，还必须通过以下办法处理：对中期的粗单体经盐析处理，用食盐和水混和成饱和盐水，溶解度达到比重 25 度，取其 13 公斤放入贮存中期料 160 公斤的陶瓷缸内，进行盐析，用手工搅拌，使粗单体和盐水混和，待静置沉淀约半小时开启缸底出料的玻璃活塞，仔细观察放去盐水，以同样的方法经过三次盐析，把中期粗单体中含有水份及其他杂质析去。盐析后的中期料经过化验，纯度达 $\geq 94\%$ ，酸度 $\leq 0.25\%$ ，即可交由减压精馏工序，如不符合这一要求，必须重新复蒸。

对初末期粗单体的处理，饱和盐水 10 公斤放入贮存初末期料 30 公斤的陶瓷缸内，搅拌后静置并沉淀半小时，放去盐水，然后把经过盐析的初末期料放入到水汽蒸发锅内和裂化体混和一起，再次蒸发提纯。

(4) 注意问题：

1) 开启蒸汽后，当锅内裂化体将要沸腾时，要注意由于过急沸腾可能造成裂化体从锅内直接冲入出气管，经蒸馏管流入收集粗单体的贮存缸内，这样失去了蒸发的效用。蒸馏锅内裂化体放得过多，更容易造成这一现象。如发现冲料情况，应关闭蒸汽阀门，待平定后，再开启蒸汽阀门。

2) 收集中期料时，锅内温度要保持逐步上升，如温度上升过急，可能将高沸点物质大量分馏出来，影响中期料的纯度，操作人员必须注意蒸汽的调节。

3) 投料前必须检查残液出口阀门有否关闭, 管道是否阻塞。

4) 操作时要经常从锅内盖上观察孔洞, 观察裂化体的沸腾情况, 裂化体在锅内应保持平稳的沸腾状态, 如发现暴沸浪形忽高忽低, 忽左忽右, 这是温度过高而引起的, 必须降低温度, 使蒸发正常进行。

5) 水汽蒸馏过程中要经常注意冷却水的流通, 如遇水压低、水流不畅时, 冷却水温升高, 就应经常调换冷却水, 以保持充分冷却。

6) 甲基丙烯酸甲脂单体, 是挥发性很强的液体, 引火点低至10°C, 所以极易燃烧, 因此单体在水汽蒸馏、减压蒸馏、预聚合等各道工序中要注意安全, 尽可能避免使用直接明火。

2. 减压精馏

(1) 工艺流程: 具体见图5。

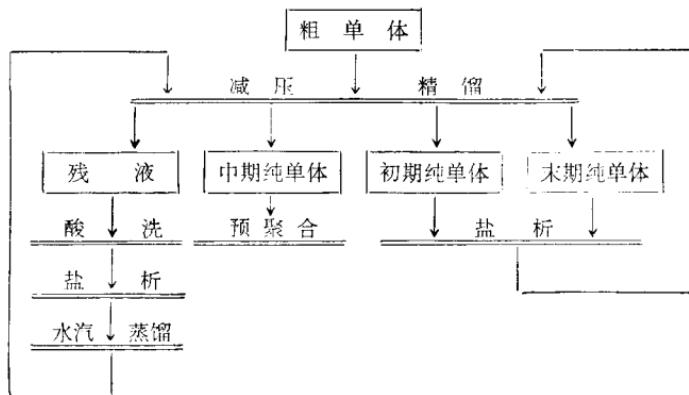


图 5

(2) 减压精馏的设备: 减压精馏设备包括蒸馏锅、分馏塔、冷凝器及单体贮槽、真空泵等(图6)。

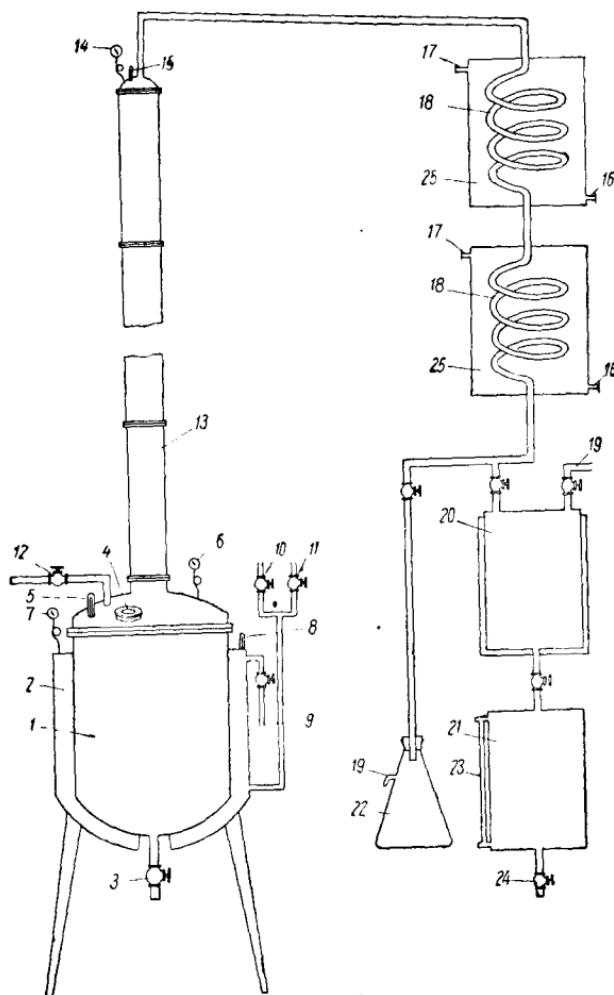


图 6

1—精馏锅； 2—加热夹套； 3—残液出料阀； 4—观察孔； 5—精馏锅温度表；
 6—精馏锅真空表； 7—夹套水汽压力表； 8—夹套水汽温度表； 9—夹套水汽
 出口； 10—进气阀； 11—进水阀； 12—中期单体进料阀； 13—真空精馏塔；
 14—塔顶真空表； 15—塔顶温度计； 16—冷却水进口； 17—冷却水出口； 18—蛇
 形冷凝器； 19—接真空泵； 20—中期单体贮槽； 21—中期单体计量槽； 22—初
 形单体接收瓶； 23—液面管； 24—纯单体出料阀； 25—冷却水桶
 末期单体接收瓶

蒸馏锅用铁板焊接而成，锅外有加热夹套，锅盖上有液料观察孔、温度计、压力计、进料口，锅底有残液出料口。蒸馏锅容积150升($\phi 600 \times 650$ 毫米)；分馏塔有五节，连接高6米，内装有6分瓷环填料、塔顶装有真空表温度计。冷凝器系用钢桶制成，上下二只重迭，冷却桶内有铜质蛇形冷凝管。单体贮槽用铝制成，可容150升，真空泵排气量为3200升。

(3) 工艺操作：减压精馏分为三个阶段进行收集：

[初期单体的收集] 用真空泵减压办法，把粗单体吸入精馏锅内，一次投料150公斤左右，加料不能过多，一般锅内液面离上顶约20厘米左右，并在粗单体中加入阻聚剂—对苯二酚40克，加料后开启蒸汽管，使蒸汽通入夹套内加热，同时开启真空泵，把真空泵橡皮管通入初单体接收瓶内，约半小时，塔顶温度到达60°C，塔顶真空度为560毫米汞柱，锅内粗单体开始沸腾、气化，气体经分馏塔、冷凝器，冷却分馏出初期纯单体。初期料含有水份、低沸点杂质较多，色泽较为混浊，初期纯单体约25公斤，在塔顶温度上升到70°C左右塔顶真空度460毫米汞柱时，分馏出来的液料色泽由混浊转洁白透明，这时初期分馏已告结束。

[中期纯单体的收集] 把真空泵橡皮管改接在贮藏中期纯单体铝桶中去。根据我厂所采用的设备，收集中期料的塔顶温度，一般控制在70~75°C，在这个温度下分馏出来的纯单体符合规格的要求，如塔顶温度超过75°C时，应立即关闭蒸汽管，降低温度，不然会使高沸点物质与单体一起馏出。收集中期料时间约2~2.5小时，可分馏出110公斤左右。

收集中期纯单体结束后，先经取样化验，如纯度>96%，酸度<0.05%，初、末馏点96.5~103.5°C，即可作为合格纯单体。在100公斤纯单体中放入无水硫酸钠1%（用纱布包起来），经

静置8小时吸去水份后，交预聚合工序使用。

[末期纯单体的收集] 当塔顶温度下降，气流减少，分馏缓慢，此时已进入末期。由于粗单体中含有高沸点杂质，如不采取升温办法，锅内余料将停止分馏。这时应把真空泵橡皮管改接在末期纯单体接收瓶上，塔顶温度控制在75~80°C，使之继续分馏，直至无液体流出。末期纯单体色泽较黄，含高沸点杂质较多。末期纯单体一般可分馏出10公斤左右。

最后剩下黑色状残液，从锅底残液出口处放出贮存起来，再作酸洗处理。

初、末期纯单体，因含有水份及高沸点、低沸点杂质，必须经过一次盐析处理：把初末期料放入玻璃分离瓶内，加入饱和盐水，用人工搅拌，待静置沉淀约15分钟，放出沉淀物，然后混和在粗单体中进行复蒸。

(4) 注意问题：

1) 减压精馏进入中期料收集时，必须经常通过锅上液料观察孔，注意锅内单体沸腾情况，如发现暴沸或忽高忽低，应及时关闭气阀，调节温度；锅底出料管漏气或未关紧，亦会发生类似的情况，应立即修复或关紧。

2) 操作人员应经常注意真空泵在运转过程中的情况，往往因吸入单体发生聚合而使机件失灵，影响真空效用。

3) 减压蒸馏过程中，要经常注意冷却水的流通，如水源不流畅，冷却桶内水温升高，就应经常调换冷却水，降低水温，必要时可加入冰块，以保证冷却需要。

(5) 精馏残液酸洗：减压精馏下来的残液，因其中尚含有甲基丙烯酸甲酯的单体，但又含有大量高沸点、着色剂等有机物质，为了不使单体流失，提高收得率，对精馏残液采用浓硫酸进行酸洗，使部分杂质与硫酸作用变为水溶性物质，再经过盐析加