

废旧油墨的再生处理与利用的研究

方燕, 朱克永, 黄文均, 姚瑞玲

(四川工商职业技术学院, 都江堰 611830)

摘要: 目前废弃的油墨越来越多,对废弃物大多采取焚烧和掩埋的方式进行处理,对环境造成了极大的污染。采用对废旧油墨进行共沸蒸馏的方法,去除废弃油墨中大量的溶剂和水(润版液),经研磨、调色等加工处理,使废弃的油墨变为黑色油墨,进行再利用,并减少废弃物对环境的污染。

关键词: 废弃油墨; 共沸蒸馏; 再生; 环保

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0137-05

Research on Recycling and Utilization of Waste Ink

FANG Yan, ZHU Ke-yong, HUANG Wen-jun, YAO Rui-ling

(Sichuan Technology and Business College, Dujiangyan 611830, China)

Abstract: With the development of printing industry, more and more waste ink appears. Currently, most wastes were treated by incineration or landfill, which brought great pollutions to the environment. Solvent and water in waste ink was removed by azeotropic distillation method. The treated waste ink was grinded and toned to regenerate black ink for reuse, which reduces environmental pollutions from the wastes.

Key words: waste ink; azeotropic distillation; regenerations treatment; environmental protection

随着印刷行业不断发展,其清洗印刷机的废液和废墨不断增加,每年由油墨引起的全球污染排放量已达几十万吨,对环境的污染越来越严重。目前国内还没有好的处理方法,大多采取焚烧和掩埋处理,对环境造成了极大的污染。本方法基于对清洗废液和废墨的再生处理与利用,既可减少对环境的污染,又可废物利用。可将废墨调成黑色油墨,用于产品的印刷。

在印刷厂收集废弃的胶印油墨,含有大量的油墨皮和块状物,颗粒较粗,里面含有大量的清洗剂(有机溶剂)和部分的水(润版液),而且油墨产生了严重乳

化。由于油墨的颗粒较粗,采取2种方法进行处理:(1)采用轧墨机对油墨进行处理,由于轧墨机的压力和速度差,对油墨有挤压和研磨的作用,对油墨进行反复碾轧处理;(2)在共沸蒸馏处理中,加入无水乙醇溶剂,用搅拌器进行搅拌,使油墨的颗粒变细。

1.2.1 共沸蒸馏方法^[1]

由于废弃的油墨里含有大量的有机溶剂(清洗剂)和部分的水(润版液),使油墨产生了乳化,采取共沸蒸馏的方式可以去除油墨中的水分和部分有机溶剂(清洗剂)。

共沸蒸馏法是一种使用与水共沸的共沸剂(如无水乙醇),对试样中含有的水和有机溶剂混合物进行蒸馏的方法,此方法可以将试样中的水和部分有机溶剂蒸馏分离为单独组分。

其方法包含下列步骤:(1)在比大气压更高的压力和有机溶剂存在情况下,将待蒸馏的含有水和有机溶剂的混合物进行蒸馏,从而将混合物分离成含有机溶剂的回收馏分和含有水的馏出物馏分;(2)冷凝,得到的塔顶馏出物主要是有机溶剂,可将馏出物回

1 实验

1.1 仪器及试剂

仪器及试剂:三颈瓶、水浴锅、冷凝管、扎墨机、搅拌机、无水乙醇、补色剂、密度计。

1.2 过程

收集废弃油墨,先去除油墨中较大的块状物和油

收稿日期: 2012-07-19

作者简介: 方燕(1963-),女,四川遂宁人,四川工商职业技术学院副教授,主要研究方向为印刷材料。

收、分离或利用,得到的塔底馏出物主要是水分,可以去除,见图1。

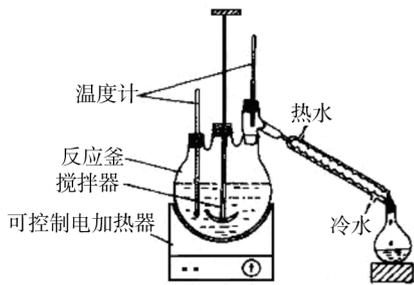


图1 蒸馏装置

Fig. 1 Experimental distillation device

1.2.2 共沸蒸馏的步骤^[2]

(1)将试样里的结块和油墨皮去除后,取200 g废油墨样品加入反应釜中,再加入无水乙醇100 mL。(2)安装好仪器,接口处用胶带和绝缘硅胶密封,以防漏气。(3)打开加热搅拌器。控制转速60 r/min,温度75.95℃,蒸馏。(4)待无明显水分馏出时,蒸馏结束。

2 结果与分析

2.1 馏出物分析

废油墨中含有一定的水和一定量的有机溶剂,通过加入无水乙醇,让水和乙醇形成共沸物,见图2,在

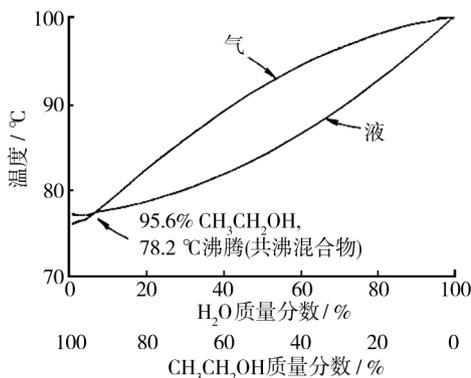


图2 乙醇和水的气-液相图

Fig. 2 Gas-liquid phase diagram of ethanol and water

78.2℃下,加热蒸馏,水-乙醇共沸物被蒸馏出来,从而除去水分和部分有机溶剂,以利于废油墨的调配。

蒸馏完毕,冷却,最后试样的质量大约为150 g。水分馏出物约10 g,有机溶剂馏出物约40 g。通过试验,最后蒸馏出的水量约占总量的5%~6%左右,蒸

馏出的有机溶剂约占20%。

2.2 蒸馏后的试样测试及分析

蒸馏完毕,取下试样冷却,此时试样质量大约为150 g。制作样张后,用密度计测定油墨密度,分别用R,G,B滤色片测定,密度分别为0.39,0.94,0.95。

从所测数据来看,油墨呈现中性灰偏红,而且密度不够,不能用于印刷。

2.3 对试样调色处理后的结果与分析

由于蒸馏后的试样偏红色,且密度不足,所以需要纠正油墨的色偏及增加油墨的密度。按照补色原理^[3],在试样中应加入碳黑(增加密度)及蓝紫色颜料(纠正色偏)。经过多次测试,最后加入约10 g的碳黑、3 g的酞青兰及2.5 g射光兰膏,再加约10 mL的干燥剂,在轧墨机里反复进行碾轧,最后加入调墨油调制均匀。

将调制均匀的油墨制作样张,并将其与用标样黑墨制作的样张在密度方面进行对比,试样样张和标样样张的外观见图3。用密度计测定100%实地样张密

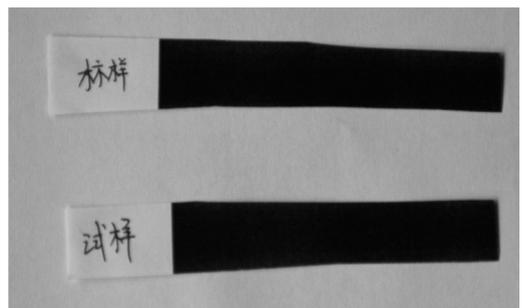


图3 标样样张和试样样张

Fig. 3 Standard proof and sample proof

度^[4],与标准黑墨的密度进行对照(在同样的纸张和相同的墨层厚度的条件下测试),结果见表1。

表1 标准黑墨与试样黑墨的密度对比

Tab. 1 Density comparison between standard black ink and sample black ink

密度	滤色片		
	R	G	B
标准黑墨密度	1.23	1.31	1.35
试样黑墨密度	1.17	1.20	1.23

从表1可知,通过蒸馏和补色,调试后试样的密度基本和标准黑墨的密度相近,能够满足实际印刷时黑墨实地密度的要求。

3 试样黑墨的印刷性能测定

3.1 色差测定

检测标准黑墨及试样黑墨在色彩之间的差别^[5],使用 X-Rite 色差分析仪——色差计,测定自然光下 100% 实地的 2 种黑墨在同种纸张上印刷的标记之间的色差。可得到标准黑墨和试样黑墨的 L, a, b 值,分别设为 L_1, a_1, b_1 和 L_2, a_2, b_2 , 计算相应的 $\Delta L, \Delta a, \Delta b$ 的值,进而得出色差 ΔE 。其中 L 代表明度, a, b 代表色度, ΔL 表示明度的差值, $\Delta a, \Delta b$ 代表色度的差值, ΔL 为正值说明颜色偏浅,为负值说明颜色偏深; Δa 为正值代表颜色偏红,为负值代表颜色偏绿; Δb 为正值代表颜色偏黄,为负值代表颜色偏蓝。 ΔE 表示色差值, ΔE 越小, 色差越小, 颜色越是接近, 反之色差越大, 颜色越偏离。其中油墨颜色在 Lab 空间中符合下式:

$$\begin{aligned}\Delta L &= L_2 - L_1 \\ \Delta a &= a_2 - a_1 \\ \Delta b &= b_2 - b_1 \\ \Delta E &= [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}\end{aligned}\quad (1)$$

根据所得结果和在印刷时色差对人眼刺激而导致的感性认识之间的关系,可以得出 2 种油墨在印刷过程中的适用性。色差与人眼的感觉之间的关系见表 2。

表 2 色差的感性认识

Tab. 2 Perceptual knowledge of chromatic aberration

色差 ΔE	人眼的感觉
小于 0.1	不可分辨
0.10.2	专家可分辨
0.20.4	一般人可分辨
0.40.8	一些部位严格控制的色彩范围
0.81.5	常用控制色差范围
1.53.0	分开似乎是相同颜色
大于 3.0	明显色差
大于 12	不同颜色名称

3.2 颜色检验^[6]

将试样黑墨与标样黑墨以并列刮样方法进行对比,检测试样油墨是否符合标准墨的质量标准。将试样与标样用玻璃棒调匀,然后取标样少许,滴于垫好橡皮垫并已经将上端固定好了的 LDPE 薄膜的左上方,再次取试样少量滴于右上方,两者相邻但不相连;用丝棒自上而下用力将墨在 LDPE 膜上刮成薄层;效

果检视时,涂布有墨量的 LDPE 膜的下方需衬有 150 g/m^2 的铜版纸;检验试样与标样的面色是否一致,若试样与标样面色有明显差别,可将试样进行重复多次在相同位置刮样,直到两者颜色感觉一致,记下对试样进行刮涂的次数。

3.3 细度的测定

细度是指油墨中颜料、填料等固体粉末在连接料中分散的程度,又称为散度,它表明了油墨中固体颗粒的大小及颗粒在连接料中分布的均匀程度,单位为 μm 。油墨的细度好说明固体粒子细微,油墨中固体粒子的分别均匀。细度的检测使用刮板细度仪测定^[7]。

1) 将刮板细度仪及刮刀擦拭干净,并使用玻璃棒将受试墨调匀。

2) 用玻璃棒取少量油墨,置入刮板细度仪 50 μm 处,油墨量以能充满沟槽而略有多余为宜。

3) 双手持刮刀,将刮刀垂直横竖在磨光平板上端,在 3 s 内将刮刀由沟槽深的部位向浅的部位拉,使墨样充满沟槽,而平板上不留余墨,刮刀拉过后,立即观察沟槽中颗粒集中点(不超过 10 个颗粒),记下读数。

4) 观察时视线应与沟槽成 $15^\circ \sim 30^\circ$ 角,并在 5 s 之内迅速准确读出集中点数,读数时应精确到最小刻度值。

5) 为得到更加精确的检测结果,检测应平行进行 3 次,结果取 2 次相近读数的算术平均数,2 次误差不应大于仪器的最小刻度值。

4 试样黑墨印刷性能的测定结果与分析

4.1 色差的测定结果与分析

在纸张和墨层厚度相同的条件下测试,所得色差结果见表 3。

表 3 标准黑墨与试样黑墨的色差 ΔE

Tab. 3 ΔE between standard black ink and sample black ink

油墨	颜色值					
	L	a	b	ΔL	Δa	Δb
标准黑墨	20.22	2.52	6.57	3.38	-0.04	0.39
试样的黑墨	23.16	2.48	6.96			
ΔE	2.97					

表 3 中的 ΔL 为正值,表明试样黑墨较标准油墨

颜色浅,这可能是由于试样油墨在回收之前已被严重乳化所致,油墨乳化严重,则其分散性较差,从而导致油墨饱和度的降低。 Δa 为负值则说明试样黑墨经色偏校正以后,偏红现象有所缓解,2种黑墨的色差值 ΔE 为 2.97,而由表 2 可知,2种黑墨分开印刷时可具有相同颜色感觉。故所配制的再生油墨完全可用于一般单黑产品的印刷。

在实际的油墨处理过程中,由于收集处理的油墨不一样,颜色也不同,所以在调色处理过程中所加补色剂的种类和量的多少不一样,应按照补色基本原理,通过实际操作,调整补色剂的种类和数量,使其颜色和密度与标准色一致,以满足印刷的要求。

4.2 颜色检验结果与分析

通过刮样测定,可得试样与标样分别对人眼的刺激结果,见表 4。

表 4 颜色测定结果

Tab.4 Color measurement result

颜色测定	标样	1次 涂布	2次 涂布	3次 涂布	4次 涂布	5次 涂布
与标样比/%	100	85	90	95	96	96

由表 4 可知,经过一次涂布的试样黑墨与标样相比,颜色差距较大,这可能是由于油墨乳化的原因,乳化后的油墨颜料粒子的分散性较差,色彩较为浑浊,与标样的色相差别明显。随着涂布次数的增多,试样黑墨与标样黑墨之间的颜色差别逐渐减小,当试样油墨的涂布次数为 4 次时,与标样相比得到的结果为 96,而随着涂布次数的继续增加,与标样差别不再减小。故可知,经严重乳化的油墨难以达到与标准油墨精确一致的颜色感觉。

4.3 细度的测定结果与分析

使用刮板细度仪对油墨细度进行测定,取相近结果的平均数作为油墨的细度值。3次测定结果见表 5。

表 5 油墨细度测定结果

Tab.5 Measurement results of ink fineness

细度测定 实验	标样 细度	试样 第 1 次测定	试样 第 2 次测定	试样 第 3 次测定
测定结果	16	20	22	19
细度值/ μm	16	18.5	18.5	18.5

由表 5 可知,试样的细度比标样的细度稍大,这也可能是油墨被乳化的原因。油墨的细度关系到油

墨的流变性、流动度及稳定性等印刷适性,油墨的细度差,颗粒粗,在印刷中会引起堆版现象,而且由于颜料的分散性不均匀,油墨颜色的强度不能得到充分发挥,影响油墨的着色力及干燥后墨膜的光亮程度。

5 总结

方法的关键是对试样进行共沸蒸馏时所加入无水乙醇的量,应控制在样品量的 1/3,有利于蒸馏操作,温度在 $75^{\circ}\sim 95^{\circ}$ 左右为好。温度过高,蒸馏效果差,水分除去不完全,温度过低,蒸馏时间太长。试验证明,此方法的优点在于将剩余的废旧油墨集中回收、加工、利用,既可节约成本,又可以减少环境的污染,但小批量的处理成本过高。可进行大批量的处理,一般处理的最基本的量是 50 kg。通过对回收处理后的试样黑墨的印刷性能的检测,可知经严重乳化的油墨在颜色、细度及色差等方面,与标准油墨有一定的差距,但是当用于单色产品的印刷时,可以得到相同的颜色感觉。

参考文献:

- [1] 彭飞. 共沸蒸馏技术在氯苯废水处理中的应用[J]. 河南化工, 1999(7): 38-39.
PENG Fei. Application of Azeotropic Distillation Method in the Treatment of Wastewater Containing Chlorobenzene[J]. Henan Chemical Industry, 1999(7): 38-39.
- [2] 刘志奎, 殷康. 共沸蒸馏治理苯胺废水技术示范[J]. 化工矿物与加工, 2003(3): 33-35.
LIU Zhi-kui, YIN Kang. A Case of Treating Aniline Wastewater by Co-boiling Distillation Method[J]. Industrial Minerals & Processing, 2003(3): 33-35.
- [3] 朱天明. 设计印刷标准色谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 27.
ZHU Tian-ming. The Standard Color Spectrum for Design and Printing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 27.
- [4] 凌云星. 实用油墨技术指南[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2007: 90.
LING Yun-xing. The Guide of Practical Ink Technical[M]. Beijing: Graphic Communications Press, 2007: 90.
- [5] 熊祥玉. 油墨色彩及色差的数据测量(一)[J]. 丝网印刷, 2001: 25-30.
XIONG Xiang-yu. Data Measurement of Ink Color and Chro-

- matic Aberration(1)[J]. Screen Printing, 2001; 25-30.
- [6] 朱也莉. 上转换发光纳米 ZrO_2 的制备及在红外防伪油墨中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- ZHU Ye-li. Studies on Preparation of Nano-zro with Upconversion Luminescence and Its Application in Infrared Stealth Falsification Resistant Ink [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [7] 陈正伟. 印刷包装材料与适性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 147.
- CHEN Zheng-wei. Printing and Packaging Materials and Eligibility [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 29.
- [8] 钱军浩. 印刷油墨的应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 29.
- QIAN Jun-hao. Technology of Ink Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [9] 严美芳, 徐敏. 纸张的色相与印刷品色彩再现研究[J]. 包装工程, 2012, 33(21): 103-106.
- YAN Mei-fang, XU Min. Research on Paper Hue and Print Color Reproduction [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 103-106.

(上接第 82 页)

- [5] 许林成. 包装机械原理与设计[M]. 上海: 上海科技出版社, 1988.
- XU Lin-cheng. Principle and Design of Packaging Machinery [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988.
- [6] 贺小明, 曾钊钊. Pro/E 行为建模技术在机械设计中的应用[J]. 机械设计与制造, 2005(5): 48-40.
- HE Xiao-ming, ZENG Nu-po. Design of Machine Based on Pro/E Behavioral Modeling [J]. Machinery Design & Manufacture, 2005(5): 48-40.
- [7] 白晶, 陶春生, 马松柏. 基于 Pro/E 的食品包装机械四杆机构优化设计[J]. 北京工商大学学报, 2011, 29(4): 58-60.
- BAI Qiao, TAO Chun-sheng, MA Song-bai. Optimal Design of Linkage Mechanism in Food Packaging Machinery Based on Pro/E [J]. Journal of Beijing Technology and Business University, 2011, 2(4): 58-60.

(上接第 119 页)

- [7] 蔡栋宇, 项尚林, 陈贤益, 等. 以聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液为连结料的塑料凹版水性油墨的研制[J]. 包装工程, 2005, 26(3): 22-25.
- CAI Dong-yu, XIANG Shang-lin, CHEN Xian-yi, et al. Study on Synthesis of Water-based Gravure Printing for Plastic with Polyurethane-Acrylate Emulsion as Vehicle [J]. Packaging Engineering, 2005, 26(3): 22-25.
- [8] 任先艳, 田恐虎, 刘才林, 等. 醇酸交联型丙烯酸酯乳液的制备研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(2): 1-4.
- REN Xian-yan, TIAN Kong-hu, LIU Cai-lin, et al. Study on the Synthesis of Alkyd-Acrylate Emulsion [J]. China Adhesive, 2011, 20(2): 1-4.
- [9] 徐淑皎, 常军, 牟世辉. 乳化剂对丙烯酸酯乳液增稠剂影响研究[J]. 当代化工, 2011, 40(2): 118-120.
- XU Shu-jiao, CHANG Jun, MOU Shi-hui. Study on Influence of Emulsifier on Acrylate Emulsion Thickener [J]. Contemporary Industry, 2011, 40(2): 118-120.
- [10] 蒋晨. 自交联水性防腐涂料的制备与性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2010.
- JIANG Chen. Study on Preparation and Properties of Self-crosslink Waterborne Anticorrosive Coatings [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2010.
- [11] 胡高平, 沈玲, 袁婷婷, 等. 反应型乳化剂对丙烯酸酯乳液稳定性和粘度的影响[J]. 化学试剂, 2012, 34(4): 353-357.
- HU Gao-ping, SHEN Ling, YUAN Ting-ting, et al. Influence of Reactive Emulsifier on Stability and Viscosity of Acrylate Emulsion [J]. Chemical Reagent, 2012, 34(4): 353-357.
- [12] 王晓明, 王经文, 李晴, 等. 水性丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 化学工程师, 2012(3): 1-8.
- WANG Xiao-ming, WANG Jing-wen, LI Qing, et al. Study on Synthesis and Properties of Water-borne Acrylate Emulsion [J]. Chemical Engineer, 2012(3): 1-8.
- [13] 卢杰宏, 王锋, 胡剑青, 等. 酮肼交联对涂料印花用聚丙烯酸酯乳液的影响[J]. 涂料工业, 2012, 42(1): 20-23.
- LU Jie-hong, WANG Feng, HU Jian-qing, et al. The Influence of Ketone and Hydrazine Crosslink on Acrylate Emulsion for Printing [J]. Paint Industry, 2012, 42(1): 20-23.