

餐饮废油的回收处理及制皂工艺

李琛¹, 张云², 薛瑞¹, 杨猛¹, 张济祥¹, 胡栋宝¹

(1. 玉溪师范学院 化学生物与环境学院, 云南 玉溪 653100; 2. 苏州绿叶日用品有限公司, 江苏 苏州 215000)

摘要:以回收油脂的酸值和过氧化值为指标, 采用单因素试验和响应面试验优化餐饮废油回收工艺。将回收处理后的餐饮废油进行皂化反应制备透明皂, 以透明度为指标优化透明皂的制备工艺, 并对制备的透明皂进行综合感官评价。结果表明, 餐饮废油的最佳回收工艺条件为: 反应温度 106.64 °C, 搅拌时间 25 min, 质量分数为 3.5% 的过氧化氢溶液用量 9.16 mL, 吸附剂用量 53.27%, 活性炭与活性白土质量比值 40%。在最佳回收工艺条件下, 回收油脂的酸值(KOH)为 2.15 mg/g, 过氧化值为 4.50 mmol/kg, 符合菜籽原油国家标准。透明皂的最佳制备条件为搅拌速度 70 r/min、皂化温度 80 °C、质量分数为 30% 的氢氧化钠用量 12 mL、皂化时间 45 min, 在此条件下透明皂的透明度为 58.2%, 综合感官评价结果良好。

关键词: 餐饮废油; 回收利用; 酸值; 过氧化值; 透明皂

中图分类号: TQ645; TS209

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)10-0065-05

Recovery and soap making process of waste cooking oil

LI Chen¹, ZHANG Yun², XUE Rui¹, YANG Meng¹,
ZHANG Jixiang¹, HU Dongbao¹

(1. School of Chemistry, Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, Yunnan, China;
2. Suzhou Green Leaf Daily Necessities Co., Ltd., Suzhou 215000, Jiangsu, China)

Abstract: The recovery process of waste cooking oil was optimized by single factor experiment and response surface methodology with acid value and peroxide value of recovered oil as indexes. Transparent soap was prepared by saponification of the recovered waste cooking oil, and the preparation conditions were optimized with transparency as the index, a comprehensive sensory evaluation of the transparent soap was also conducted. The results showed that the optimal recovery conditions of waste cooking oil were obtained as follows: reaction temperature 106.64 °C, stirring time 25 min, dosage of hydrogen peroxide with mass fraction of 3.5% 9.16 mL, adsorbent dosage 53.27%, ratio value of activated carbon to activated clay 40%. Under these conditions, the acid value of recovered oil was 2.15 mgKOH/g, and the peroxide value was 4.50 mmol/kg, which were in line with the national standard for crude rapeseed oil. The optimal preparation conditions of transparent soap were obtained as follows: stirring speed 70 r/min, saponification temperature 80 °C, dosage of sodium hydroxide with mass fraction of 30% 12 mL and saponification time 45 min. Under these conditions, the transparency of transparent soap was 58.2% with good comprehensive sensory evaluation feedback.

Key words: waste cooking oil; recovery; acid value; peroxide value; transparent soap

收稿日期: 2020-07-20; 修回日期: 2021-08-09

基金项目: 云南省科技厅科技计划项目(2018FD091); 国家自然科学基金地区科学基金项目(21765023); 云南省高校特色植物化学评价及应用科技创新团队支持计划

作者简介: 李琛(1988), 女, 讲师, 博士, 研究方向为天然产物和高分子材料(E-mail) Chenli@yxnu.edu.cn.

通信作者: 胡栋宝, 副教授(E-mail) lh@yxnu.edu.cn.

随着我国经济的发展, 餐饮业越来越繁荣, 餐饮行业在生产过程中产生的不可再食用的动植物油脂即餐饮废油也越来越多^[1]。据调查, 我国每年都会产生大量的餐饮废油^[2], 餐饮废油含有较多的致癌因子, 有不法分子将其制成地沟油二次销售, 严重影响人们的身体健康^[3-4]; 若将其直接丢弃, 排入水中

会漂浮于水面,排入土壤会破坏土壤结构,造成环境污染^[5]。因此,将餐饮废油进行回收处理和再利用,不仅可以减轻环境污染的问题,也可以促进经济和社会的可持续发展^[6]。研究表明,餐饮废油可以作为原料生产生物柴油、表面活性剂、脱模剂等化工产品^[7-9]。餐饮废油的主要成分为甘油三酯和游离脂肪酸,它们能与碱发生皂化反应制备透明皂,废油中的黄曲霉素等有害成分在强碱反应条件下也能迅速分解,应用前景较好^[10-12]。本文以餐饮废油为原料,对其进行回收,采用单因素试验和响应面试验优化回收工艺,并对回收油脂与氢氧化钠进行皂化反应制备透明皂的条件进行探讨,以期为餐饮废油的回收利用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

餐饮废油,收集于玉溪师范学院品味苑食堂;椰子油、蓖麻籽油、蔗糖、甘油均为工业级,上海羽飞阳化工有限公司;过氧化氢、氢氧化钠、氢氧化钾、乙醇、酚酞、邻苯二甲酸氢钾、碘、三氯甲烷、冰醋酸、淀粉等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器;AR1140型分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;SHZ-D(III)型真空泵;H21-HST2106型电陶炉;721型可见分光光度计;DN-B型白度仪。

1.2 试验方法

1.2.1 餐饮废油的回收处理

将收集的餐饮废油加热使之完全熔化为液体,

趁热过滤除掉残渣,继续加热至沸腾,直至无气泡冒出。冷却至室温后,称取20 g餐饮废油,在50℃下加入质量分数为3.5%的过氧化氢溶液,搅拌30 min后,加入活性炭和活性白土的混合吸附剂,升温,在一定温度下搅拌反应一定时间后,趁热过滤,得回收油脂。

1.2.2 油脂理化指标的测定

过氧化值参照GB 5009.227—2016进行测定;酸值参照GB 5009.229—2016进行测定;气味参照GB/T 5525—2008进行评价;水分及挥发物含量参照GB 5009.236—2016进行测定。

1.2.3 透明皂的制备

精确称取回收油脂10 g、椰子油10 g,水浴加热,搅拌均匀,直至油脂清澈透明。再加入蓖麻籽油7 g混匀后,依次加入质量分数为30%的氢氧化钠溶液、7.6 mL 95%的乙醇溶液和12 mL丙二醇,在恒温 and 恒定搅拌速度下进行皂化反应,反应完成后,加入预热到80℃的甘油3.5 g、蔗糖10 g和蒸馏水10 mL,搅拌均匀,待温度降至50℃后倒入模具中冷却,室温下置于干燥室中72 h,取出得透明皂。

1.2.4 透明皂透明度的测定

透明度参照QB/T 2485—2008进行测定。

1.2.5 透明皂的感官综合评价

随机抽取经培训的20名同学(男生5人,女生15人),对最佳条件下制得的透明皂硬度、肤感、气味和外观进行综合评分,评分标准见表1。评分结果取平均值。

表1 透明皂感官综合评价的评分标准

分值	硬度	肤感	气味	外观
4~5分	较硬,手不能捏变形	使用时无刺激感,洗后无紧绷感	具有油脂固有的气味	外观平整、干燥
3~4分	稍硬,边角可以捏变形	使用时无刺激感,洗后稍有紧绷感	无异味	外观平整,有少量油脂渗出
2~3分	稍软,局部可以捏变形	使用时无刺激感,洗后紧绷感较强	有异常气味,稍有油脂酸败味	外观稍有歪斜,有少量油脂渗出
1~2分	很软,手捏后整体有些许变形	使用时有刺激感,洗后紧绷感较强	有异常气味,油脂酸败味明显	外观歪斜,有较多油脂渗出
0~1分	非常软,手捏后整体变形严重	使用时有刺痛感、洗后紧绷感较强	有异常气味,油脂酸败味严重	外观歪斜严重,有大量油脂渗出

2 结果与讨论

2.1 餐饮废油回收工艺的单因素试验

以回收油脂的酸值和过氧化值为指标,采用逐步优化的方法进行单因素试验,考察反应温度、搅拌时间、过氧化氢用量、吸附剂用量和活性炭与活性白土质量比值对餐饮废油回收处理的影响。初始反应条件:搅拌时间30 min,过氧化氢溶液用量10 mL,

吸附剂用量44%,活性炭与活性白土的质量比值40%。结果如图1所示。由图1(A)可以看出,随反应温度的升高,回收油脂的酸值和过氧化值先降低,在反应温度110℃时达到最低值,然后又随着反应温度的升高而增加。这可能是因为温度较低时,随着温度的升高,油脂中脂肪氧化酶的活性降低甚至失活,造成体系中过氧化物的含量减少,水解酸败速

率下降,酸值和过氧化值降低;而当温度继续升高,加剧了油脂的氧化反应,水解酸败速率也随之增大,造成酸值和过氧化值升高。因此,确定最佳反应温度为 110 ℃。

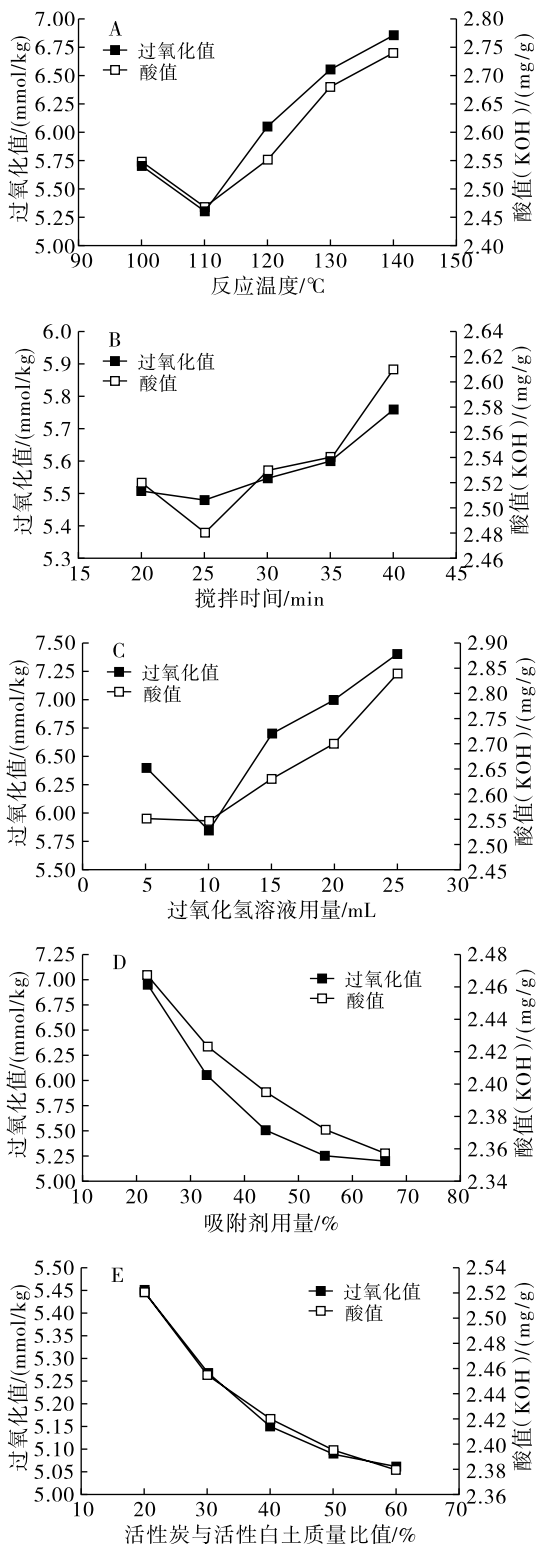


图1 5种单因素对回收油脂的酸值和过氧化值的影响

由图1(B)可以看出,随搅拌时间延长,回收油脂的酸值和过氧化值先降低,在搅拌时间 25 min 时达到最低值,然后又随着搅拌时间的延长而增加。

这可能是因为在开始吸附剂的吸附能力未达到饱和,可以吸附油脂中某些可以催化反应的物质,使得回收油脂的过氧化值和酸值降低。但是,随着搅拌时间的延长,吸附剂吸附完全,此时继续搅拌会加速油脂的氧化和酸败反应,造成回收油脂的过氧化值和酸值不断升高。因此,确定最佳搅拌时间为 25 min。由图1(C)可以看出,随过氧化氢溶液用量增加,回收油脂的酸值和过氧化值先降低,在过氧化氢溶液用量为 10 mL 时,回收油脂的酸值和过氧化值达到最低,然后又随着过氧化氢溶液用量的增加而增加。这可能是因为在加入少量的过氧化氢会抑制水解酶的活性并除去体系中的过氧化物等有害物质,而加入过多的过氧化氢会加剧体系的氧化反应。因此,确定最佳过氧化氢溶液用量为 10 mL。由图1(D)可以看出,随着吸附剂用量的增加,回收油脂的酸值和过氧化值呈现持续下降的趋势。这可能是因为在吸附剂可以吸附体系中的色素、氧化物、金属离子等有害物质,从而导致回收油脂的酸值和过氧化值持续下降。但是,当吸附剂用量大于等于 55% 时,油脂的酸值和过氧化值下降缓慢且不容易过滤。因此,确定最佳吸附剂用量为 44%。由图1(E)可以看出,随着活性炭与活性白土质量比值的增大,回收油脂的酸值和过氧化值逐渐减小。这可能是因为在活性炭的吸附效果比活性白土好,活性炭含量越高,回收油脂的酸值和过氧化值越低。但是,过多的活性炭会降低油脂的透明度。综合考虑,确定最佳活性炭与活性白土质量比值为 40%。

2.2 餐饮废油回收工艺的响应面实验

2.2.1 响应面优化的试验设计与结果

根据单因素试验结果,经综合分析,选取对回收油脂的酸值和过氧化值影响最显著的 3 个因素,即反应温度、过氧化氢溶液用量和吸附剂用量,进行餐饮废油回收的工艺优化试验。固定搅拌时间 25 min、活性炭与活性白土质量比值 40%,探究反应温度(A)、过氧化氢溶液用量(B)和吸附剂用量(C)对回收油脂酸值(R_1)和过氧化值(R_2)的影响,采用 Design - Expert 系统 Box - Behnken 试验设计,响应面实验因素水平见表 2,响应面实验设计与结果见表 3。

表2 响应面实验因素水平

水平	A/°C	B/mL	C/%
-1	100	5	44
0	110	10	55
1	120	15	66

采用 Design Expert 8.0.6.0 软件对表 3 中数据进行多元回归拟合,获得二次多项回归模型方程:

$$R_1 = 2.29 + 0.14A + 0.076B + 0.084C + 0.022AB + 7.500E - 003AC + 0.12BC + 0.20A^2 + 0.13B^2 + 0.16C^2; R_2 = 4.74 + 0.29A + 0.14B + 0.17C + 1.000E - 002AB - 0.022AC + 0.29BC + 0.45A^2 + 0.31B^2 + 0.46C^2。$$

表3 响应面正交试验设计与结果

试验号	A	B	C	R_1 (KOH)/ (mg/g)	R_2 / (mmol/kg)
1	-1	0	-1	2.51	5.39
2	1	0	1	2.80	5.86
3	-1	1	0	2.46	5.18
4	0	0	0	2.21	4.62
5	0	0	0	2.30	4.73
6	-1	-1	0	2.33	4.84
7	0	0	0	2.29	4.70
8	1	1	0	2.94	6.18
9	0	-1	-1	2.55	5.51
10	0	0	0	2.36	4.98
11	1	-1	0	2.72	5.80
12	0	-1	1	2.47	5.31
13	-1	0	1	2.66	5.71
14	0	0	0	2.28	4.69
15	1	0	-1	2.62	5.63
16	0	1	-1	2.43	5.12
17	0	1	1	2.85	6.09

2.2.2 响应面回归模型方程的方差分析

为了检验回归模型方程的有效性,进一步确定3个因素对回收油脂的酸值和过氧化值的影响,根据回归模型进行方差分析,结果分别见表4和表5。

由表4可知,酸值回归模型的 F 值为9.05, P 小于0.01,模型极显著,失拟项的 P 为0.0630,大于0.05,失拟不显著;由表5可知,过氧化值回归模型的 F 值为7.25, P 小于0.01,模型极显著,失拟项的 P 为0.0623,大于0.05,失拟不显著,表明这两种模型拟合度均较好,可靠性高,回归模型能较好地分析3个因素与响应值之间的关系,试验方法具有可行性。根据表4的 F 值可知,酸值回归模型各因素对回收油脂酸值的影响顺序为反应温度>吸附剂用量>过氧化氢溶液用量。此外,酸值回归模型方程中, A 、 A^2 和 C^2 对回收油脂酸值的影响极显著($P < 0.01$), C 、 BC 、 B^2 对回收油脂酸值的影响显著($P < 0.05$),其余项影响不显著。根据表5的 F 值可知,过氧化值回归模型各因素对回收油脂过氧化值的影响顺序为反应温度>吸附剂用量>过氧化氢溶液用量。此外,过氧化值回归模型方程中 A^2 和 C^2 对回收油脂过氧化值的影响极显著($P < 0.01$), A 、 BC 、 B^2 对回收油脂过氧化值的影响显著($P < 0.05$),其

余项影响不显著。

表4 酸值回归模型方程的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	0.700	9	0.078	9.05	0.0042**
A	0.160	1	0.160	18.13	0.0038**
B	0.047	1	0.047	5.38	0.0535
C	0.056	1	0.056	6.49	0.0383*
AB	2.025E-003	1	2.025E-003	0.23	0.6433
AC	2.250E-004	1	2.250E-004	0.03	0.8764
BC	0.062	1	0.062	7.22	0.0312*
A^2	0.170	1	0.170	19.18	0.0032**
B^2	0.067	1	0.067	7.73	0.0273*
C^2	0.110	1	0.110	12.62	0.0093**
残差	0.061	7	8.714E-003		
失拟项	0.049	3	0.016	5.70	0.0630
纯误差	0.011	4	2.750E-003		
总和	0.760	16			

注:*为差异显著($P < 0.05$);**为差异极显著($P < 0.01$)。下同

表5 过氧化值回归模型方程的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	3.76	9	0.42	7.25	0.0080**
A	0.69	1	0.69	11.96	0.0106*
B	0.15	1	0.15	2.67	0.1463
C	0.22	1	0.22	3.77	0.0931
AB	4.00E-004	1	4.00E-004	6.93E-003	0.9360
AC	2.02E-003	1	2.02E-003	0.04	0.8567
BC	0.34	1	0.34	5.93	0.0451*
A^2	0.85	1	0.85	14.65	0.0065**
B^2	0.40	1	0.40	6.92	0.0339*
C^2	0.87	1	0.87	15.14	0.0060**
残差	0.40	7	0.06		
失拟项	0.33	3	0.11	5.74	0.0623
纯误差	0.08	4	0.02		
总和	4.17	16			

通过响应面正交试验优化得到餐饮废油的最佳回收工艺条件为反应温度106.64℃、过氧化氢溶液用量9.16 mL、吸附剂用量53.27%。按照最佳工艺条件进行餐饮废油的回收试验,回收油脂的酸值(KOH)为2.15 mg/g,过氧化值为4.50 mmol/kg,水分及挥发物含量为0.16%,均符合国家菜籽原油质量指标(GB 1536—2004),如表6所示。

表6 菜籽原油、餐饮废油和回收油脂的理化特性

项目	菜籽原油	餐饮废油	回收油脂
气味	无异味	热糊味	无异味
颜色		深褐色	浅黄色
水分及挥发物/%	≤0.20	1.32	0.16
酸值(KOH)/(mg/g)	≤4.0	≥10.0	2.15
过氧化值/(mmol/kg)	≤7.5	≥20.0	4.50

2.3 透明皂的制备

2.3.1 制皂工艺的单因素试验

以回收油脂为原料,采用逐步优化的方法进行单因素试验,考察搅拌速度、皂化温度、氢氧化钠用量和皂化时间对透明皂透明度的影响。初始反应条件:皂化温度 75℃,氢氧化钠溶液用量 10 mL,皂化时间 30 min。结果如图 2 所示。

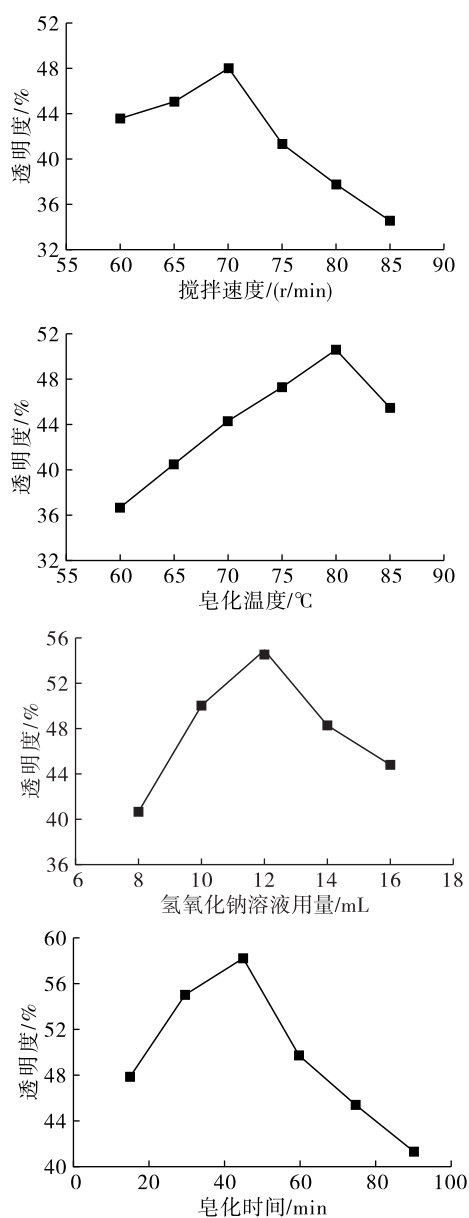


图 2 4种单因素对透明皂透明度的影响

由图 2 可以看出,在单因素试验中,搅拌速度、皂化温度、氢氧化钠溶液用量和皂化时间对透明皂透明度都有不同程度的影响,4 个因素的最佳反应条件分别为搅拌速度 70 r/min、皂化温度 80℃、氢氧化钠溶液用量 12 mL 和皂化时间 45 min,在此条件下制得的透明皂外形规整、透明度高,达到 58.2%。

2.3.2 透明皂的感官综合评价

按照 1.2.5 方法对透明皂进行感官综合评价,

结果表明,回收油脂制得的透明皂的外观评分最高,为 4.75,气味的评分最低,为 4.00,硬度和肤感的评分分别为 4.30 和 4.20,评价反馈良好。

3 结论

通过单因素试验得到餐饮废油回收处理中各单因素的最佳反应条件,其中反应温度、过氧化氢溶液用量和吸附剂用量的影响最大。通过响应面试验进一步优化,得到餐饮废油的最佳回收工艺条件为反应温度 106.64℃、搅拌时间 25 min、质量分数为 3.5% 的过氧化氢溶液用量 9.16 mL、吸附剂用量 53.27%、活性炭与活性白土质量比值 40%,在此条件下回收油脂的酸值 (KOH) 为 2.15 mg/g,过氧化值为 4.50 mmol/kg,达到菜籽原油国家标准。以回收油脂为原料,通过单因素试验得到透明皂的最佳制备条件为搅拌速度 70 r/min、皂化温度 80℃、质量分数为 30% 的氢氧化钠溶液用量 12 mL、皂化时间 45 min,在此条件下透明皂的透明度为 58.2%,综合感官评价结果良好。

参考文献:

- [1] 祝媛媛,李琴. 餐饮废油制备透明肥皂的研究[J]. 日用化学品科学, 2015, 38(4): 26-28,32.
- [2] 马洪霞,张妍. 餐饮废油回收制备肥皂工艺研究[J]. 广东化工, 2014, 41(19): 70-71.
- [3] ALI R F M, EI ANANY A M. Recovery of used frying sunflower oil with sugar cane industry waste and hot water [J]. J Food Sci Technol, 2014, 51(11): 3002-3013.
- [4] 季祥,张少敏,蔡禄. 地沟油脱色工艺条件优化[J]. 内蒙古科技大学学报, 2012, 31(2): 185-188.
- [5] 沈卫林. 餐饮废油污染危害及原因探析[J]. 绿色科技, 2017(6): 95,97.
- [6] 郑鑫,张延龙,梁陶婕,等. 家庭餐厨废油资源化处理方式的现状[J]. 今日财富, 2019(10): 197-198.
- [7] 马洪霞. 餐饮废油的回收利用进展[J]. 科技资讯, 2014(12): 212-213.
- [8] 葛蕴珊,李晓,吴思进,等. 餐饮废油制生物柴油的排放特性[J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(4): 290-293.
- [9] 吴建东,林生佐,钱伟,等. 餐饮收集废油的重利用技术研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2019, 12: 29-32.
- [10] 肃立. 废油制皂是节约资源与环保之选[J]. 能源研究与利用, 2012(2): 51-52.
- [11] YAAKOB Z, MOHAMMAD M, ALHERBAWI M, et al. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil[J]. Renew Sust Energ Rev, 2013, 18: 184-193.
- [12] 曹静. 正交试验法探究制备透明皂的最佳条件[J]. 中学化学教学参考, 2009(6): 54-55.