

项目编号： 201601

合肥学院硕士研究生项目学习

结项报告书

项目名称： 动植物油脂去除方法的探讨

项目来源： 合肥宏润环保科技有限公司

所属专业： 环境工程

学 分： 平均 4 学分 / 人

项目完成人： 曹真真

指导教师： 赵 欢

所属系（部）： 生物与环境工程系

项目负责人联系电话： 18005690280

项目负责人电子邮箱： 380675740@qq.com

研究起止时间： 2016.8.1 — 2016.8.28

合肥学院研究生处制

二〇一六年八月

表格填写说明

- 1、请保持表格的完整性，一级标题用黑体小四号，二级标题用宋体五号加粗，正文用宋体五号字，1.5倍行距填写；
- 2、表名用黑体五号字，图名用宋体小五号字加粗；
- 3、表格用三线表；
- 4、表格双面打印。

一、开题工作小结

(开题时间、地点, 参与人员, 项目实施计划, 导师指导意见等)

餐饮废水是一种高浓度有机废水, 其成分极其复杂, 主要有植物纤维、淀粉、糖、蛋白质、维生素、动植物油脂和表面活性剂等。与生活污水相比, 该类废水具有 BOD5 和 COD 值高、含油量较大, 有一定色度和气味, 水质水量变化较大, 排放量相对较少的特点。据 1996 年对上海市 100 多家餐饮单位总排放口废水取样调查, 结果表明 1121:COD 为 300~2 000 mg/L, SS 为 3.5-568 mg/L, NHrN 为 6.4~9.2 mg/L, 动植物油脂为 174~421mg/L, 其中 BODs、COD 和 SS 远远高于餐饮废水排放的三级标准。可见, 动植物油脂、有机物和悬浮物的去除是餐饮废水治理的主要方向。

废弃食用油脂中含有大量脂肪酸等有机物, 是生产生物柴油、脂肪酸、脂肪醇、表面活性剂、蔗糖聚酯、丙二醇等精细化学品和大宗化工产品的重要原料, 同时还可以作为生产生物表面活性剂的有机碳源。这些技术的开发和应用不仅可以部分替代我国有限的油气资源, 而且所生产的产品附加值高、可生物降解、环境友好, 同时为解决废油脂对环境和社会的危害也找到了有效的出路。

开题时间: 2016 年 8 月 1 日至 2016 年 8 月 28 日

项目地点: 合肥宏润环保科技有限公司

参与人员: 曹真真

项目实施计划:

2016.8.1~2016.8.9 查阅文献并收集相关资料, 熟悉了解目前动植物油脂的一般处理技术。

2016.8.10~2016.8.17 请教和询问校外指导老师, 和他们探讨设备除油去油的一些方法。

2016.8.18~2016.8.28 研究分析油脂的去除效果得到最适宜的反应温度、反应时间、微波功率等等工艺条件。研究温度、时间、转速等等对动植物油脂中的去除效果的影响。

学生签名:

年 月 日

指导教师意见:

该项目对学生的专业知识以及技能素养都有很大的锻炼与提高, 同意开题。

校内外指导教师签名:

年 月 日

二、中期检查与指导

中期工作小结：

1、废弃油脂现状

废弃食用油脂是指人类在食用天然植物油和动物脂肪，以及油脂深加工过程中产生的一系列失去食用价值的油脂废弃物，俗称地沟油、泔水油、泔水油等。据专家计算，这些废弃食用油脂的量占食用油消费总量的 20%~30%。以我国年均消费食用油量 $2100 \times 10^4 \text{ t}$ 计，则每年产生废油 $400 \times 10^4 \sim 800 \times 10^4 \text{ t}$ 。能够收集起来作为资源的废弃油脂的量在 $400 \times 10^4 \text{ t}$ 左右。废弃油脂中含大量有机物，具有污染环境和回收利用的双重性。这是一笔很重要的替代石油资源。

目前，我国废弃食用油脂没有得到合理利用。相反，废弃食用油脂已成为一种环境污染物，并冲击食品安全。在全球面临能源危机及环境污染日益严重的情况下，对废弃食用油脂进行合理回收利用，替代石油资源作为生产表面活性剂、化工原料、生物柴油等的原料，实现变废为宝，对于改善生态环境、缓解能源危机、促进经济可持续发展等方面都将起到推动作用。

当前我国餐饮行业和居民日常生活中产生了大量的餐饮废油，餐饮废油无害化处理的一条重要途径是用于生产生物柴油。而我国又迫切需要用生物柴油补充石油消费，因此把餐饮废油通过能源转化实现无害处理，并提高生物柴油的产量水平既有必要性又有可行性。但是当前餐饮废油中很大一部分通过非法途径回流到餐桌，只有少量用于生产生物柴油，这既对食品安全形成较大威胁，又限制了生物柴油的发展规模。要消除餐饮废油的潜在危害并扩大生物柴油的生产能力，必须采取有效举措切断其回流餐桌的途径。

2、废弃食用油脂的分类

废弃食用油脂据其来源与组成可分为以下 3 类。

(1) 餐饮过程中产生的废油，也称餐饮废油。餐饮废油与新鲜食用油脂的脂肪酸组成基本一致，主要都含有油酸(C18 1)及亚油酸(C18 2)，但脂肪酸类物质的比例发生了较大变化。Kock 等认为废弃煎炸油比新鲜食用油脂多了约 30%的极性化合物。游离脂肪酸含量等性质的变化与总的极性化合物含量呈线性关系，这些变化使得皂化值与酸价都变大，碘值变小。

(2) 食品加工过程中产生的含油皂脚，它是精炼各种植物油脂时产生的一种副产品，产生量为油脂生产总量的 2%~3%，其组成和性质由原料中的脂肪酸决定。同餐饮废油相比，皂脚也主要含有油酸和亚油酸，但同时还含有少量的棕榈酸(C16 1)、亚麻酸(C18 3) 以及其他脂肪酸。此外，皂脚中还含有大量的碳水化合物，如棉籽油皂脚中脂肪酸以及碳水化合物的含量约占其干重的 60%。

(3) 各种含油废水，如橄榄油污水等，含有糖、氮化合物、有机酸、残留的橄榄油及有毒物质。

3、废弃食用油脂的危害

食用油脂经高温加热，营养价值会降低，原因是高温加热会使油脂中的维生素 A、胡萝卜素、维生素 E 等营养成分被破坏。经高温加热的油脂，其供热量只有未经高温加热油脂的 1/3 左右，不仅不易被机体吸收，而且还妨碍对同时进食的其他食物的吸收。餐饮业废油的形成和精炼过程经长时间反复多次高温加热，不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸等营养成分被破坏殆尽，但酚类、酮类和短碳链的游离脂肪酸、脂肪酸聚合物、黄曲霉毒素等多种有毒有害成分却大大增加，其中多环芳烃等致癌物质也开始形成。人们食用掺兑餐饮业废油的食用油时，最初会出现头晕、恶心、呕吐、腹泻等中毒症状。如长期食用，轻者会使人体营养缺乏，重者内脏严重受损甚至致癌。瑞士科学家发现，炸土豆条中含有较高的致癌物质——聚丙烯酰胺。餐饮废油如直接用于养猪业，会导致泔水猪问题，易引起间接人畜感染；如直接将其排入下水道，不仅会造成资源浪费，而且还严重污染环境。

废弃食用油脂中含有大量脂肪酸等有机物，是生产生物柴油、脂肪酸、脂肪醇、表面活性剂、蔗糖聚酯、丙二醇等精细化学品和大宗化工产品的重要原料，同时还可以作为生产生物表面活性剂的有机碳源。这些技术的开发和应用不仅可以部分替代我国有限的油气资源，而且所生产的产品附加值高、可生物降解、环境友好，同时为解决废油脂对环境和社会的危害也找到了有效的出路。

4、废弃食用油脂的预处理

为了保证稳定的生产工艺和得到合格的产品，必须对废油脂进行预处理。

(1) 除杂除水：将废油脂(若常温下是固态，先用水浴加热融化)静置，使较大的杂质颗粒沉淀，然后经过滤或离心去除细小颗粒，以免杂质在生物柴油的制备过程中发生反应或滞留在最终产品中。去除废油脂中水分常规的方法是加热法，将废油脂加热至 100℃ 以上，直到没有水蒸气冒出。也有人采用无水硫酸镁和无水碳酸钠等脱出油脂中的水分。

(2) 脱酸脱色：废油脂的酸值极高(有的甚至超过 100 mgKOH/g)，碱催化时易发生皂化反应，造成催化剂量的减少和副产物的生成。因此，必须把废油脂中游离脂肪酸的含量降低到一定水平。目前常用的油脂脱酸方法有碱炼中和、加入过量的催化剂、有机溶剂萃取、蒸馏精炼和酸催化预酯化等。其中，前 4 种方法容易造成产品损失，酸催化预酯化是比较理想的方法。废油脂脱色是保证生物柴油外观品质的前提条件之一，常用活性白土、膨润土等脱色剂脱除油脂的色泽，也有人使用合成硅胶镁和活性炭，但价格较昂贵。

(3) 降低黏度 新鲜的动植物油脂黏度较低，但是经反复高温烹饪、煎炸，油脂分子发生聚合生成醚类聚合物，使得黏度大大增加，约是石化柴油黏度的 3~7.5 倍。因此，降低黏度是制备生物柴油的关键。王延耀等分别用无机陶瓷膜过滤和超声波处理，对废油脂进行了降黏研究，发现两种处理方法都能起到降黏作用，经超声波处理的降黏效果更好。

除了上述的预处理步骤外，油脂下脚料和一些没有经过精制的油脂，在预处理步骤中还要经过水化脱胶和真空脱臭等处理，以免油脂中的磷脂等成分对生物柴油的制备过程及品质造成影响。

5、油脂的破乳方法

5.1 化学破乳法

化学破乳主要利用化学剂改变油水界面性质或膜强度来实现破乳，该法应用最广。由于破乳剂选择性较强，化学破乳法的研究主要集中在开发不同种类和结构的破乳剂以及破乳剂与其他试剂的复配等以适应各种复杂的乳液。但由于原油和污水等乳液等采用化学法破乳后在分离后的水相或油相中引入了新的化学试剂，为后续处理增加了难度，此外，由于破乳剂自身具有一定的毒性，或是破乳剂在生产或使用过程中需要加入某些有毒有害的溶剂，会对人体和环境造成危害，因此采用化学破乳法时，除了考虑破乳剂的效果外，还需考虑破乳剂的生产、使用以及使用后处理的技术可行性、经济合理性以及环境友好性等因素。

5.2 生物破乳法

该法主要是利用微生物细胞破乳或者利用微生物代谢过程产生的表面活性破乳。生物破乳剂因破乳高效环保等优点在油水分离等领域具有较好的应用前景，已经成为破乳剂研究的热点之一。近年来该领域研究主要集中在微生物的筛选以及影响其破乳能力的因素考察等方面，除寻求具有高效破乳能力的微生物菌种外，还通过微生物与化学破乳剂复配以及不同微生物之间的复配以提高微生物破乳剂的效率及效果。由于对生物破乳剂中有效成分的认识还不够清楚，因此将生物破乳剂用于实际生产还需要进一步探索。徐暘等发现菌体在发酵过程中产生的具有 PEG 结构小分子胶团具有破乳活性，认为破乳菌通过发酵过程中产生的这种小分子物质胶团和疏水性蛋白的共同作用实现破乳。

5.3 物理破乳法

该法主要是采用物理的方法破坏乳液界面膜破坏而实现破乳。目前的研究一方面是对已有破乳方法的改进或将已有的方法进行组合，另一方面是开发新的破乳方法。物理破乳的方法较多，可以分成以下几种：

(1) 通过对乳状液施加一定的外力实现油水分离，如离心破乳法、过滤破乳法、重力沉降破乳法、振动破乳法、研磨破乳法、膜润湿聚结破乳法、膜破乳法、过滤破乳等。这类方法一般适用于结构和化学组成较简单的乳状液破乳，而且往往与其他方法联合使用。目前研究较多的是膜破乳法，该方法主要通过过滤作用实现破乳，虽然其通用性较强，分离效率较高，但膜容易被污染，废弃膜难降解也难回收，导致成本高，且产生环境污染问题。

(2) 通过调节温度来改变乳液性状从而实现破乳，如热处理破乳法、冷冻解冻法破乳等，其中冷

冻解冻法破乳研究较多。冷冻解冻法对 O / W 型和 W / O 型乳状液都具有较好的破乳效果，但对两种体系破乳的机理不同，往往是几种破乳机理同时作用，产生协同破乳作用。冷冻解冻法对高黏度乳状液具有较好的破乳能力，对 W / O 型 Pickering 乳液和石化污水处理厂与润滑油精炼厂油泥具有较好的破乳作用。

(3) 利用波的能量破坏乳液界面实现破乳，如超声波破乳法和微波破乳法等。其中超声波破乳法是利用超声波自身具有的机械振动及热作用进行破乳，而微波破乳是利用其热效应和非热效应破乳。目前的研究主要集中在破乳条件的探索和优化。虽然两类破乳方法具有破乳率高、加热均匀和节能环保等优点，但其工业应用还有许多理论和技术问题需要解决。

(4) 利用电学和磁学原理使液滴聚结从而达到油水分离的目的，常见的有电解质破乳法和电破乳法等。

通过查阅大量文献资料，了解到不同的油脂处理工艺技术，拓展了自己的知识面，在思想上取得很大的进步。

学生签名：

年 月 日

指导教师评价与指导：

校内外指导教师签名：

年 月 日

三、项目学习总结

(项目学习过程描述、取得的成果以及存在的问题等。)

1 项目学习过程描述

餐饮废水是指饭店、餐厅及集体食堂等场所废弃的剩菜剩饭,其产生量巨大,据不完全统计,国内 100 多个大中型城市每天产生的餐饮废水达 300 多万 t。餐饮废水中含有大量油脂极易腐化变质滋生有毒有害物质,危害人类健康、污染环境,对餐饮废水后续的资源化利用存在不利影响;另一方面,若将油脂合理回收利用则是一种资源,可用作多种化工和能源产品的原料,也可用作碳源制备生物表面活性剂。而在餐饮废水油脂资源化利用过程中,油脂分离是关键步骤。餐饮废水中油脂类物质有多种存在形式,如可浮油、分散油、乳化油等。可浮油较易分离;分散油可经过一段时间静置形成可浮油得到分离;乳化油是油与水形成了稳定的液-液乳化体系,需要借助外力破乳后方可形成可浮油而被分离。因此,乳化油的破乳分离成为提高油脂分离效果的关键因素。

乳化油的破乳方法诸多,微波破乳是近年来兴起的一种方法,目前国内外微波破乳的研究与应用主要和含油污水集中在石油化工行业的原油乳化液,应用于餐饮废水油水乳化液的破乳分离技术则鲜见报道。此外,破乳后的油脂类物质需要进一步分离收集,传统的重力沉降法耗时长、效果。因此,针对模拟餐饮废水油水乳化液,本项目采用微波-离心法对其进行分离,研究其分离效果及规律。

1.1 实验部分

1.1.1 实验材料

试剂:四氯化碳(分析纯),无水硫酸钠(分析纯,上海化学试剂有限公司),大豆油(中粮食品营销有限公司),去离子水。

(1) 模拟餐饮泔水油水乳化液的制备

取 70 mL 大豆油移入 1 000 mL 烧杯中,加入 700 mL 去离子水,然后用分散均质机搅动 6 min,转速为 8 000 r/min,静置 1 h 制得稳定的乳化液,随即用于实验。

(2) 微波破乳实验

取 75 mL 乳化液样品于 150 mL 烧杯中用超声微波组合系统进行微波破乳实验。微波破乳后静置 1 h,按照 HJ 637—2012《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》测定混合液下层油浓度。

(3) 除油率计算参见式(a):

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (\text{a})$$

式中： η 为除油率，%； c_0 为处理前乳化液油浓度，mg/L； c_1 为处理后乳化液油浓度，mg/L。

(4) 离心分离实验

取破乳后下层混合液进行离心分离实验。分离效果评价以除油率为表征指标。

1.2 微波功率对破乳效果的影响

考察了 200, 400, 600, 800, 1 000 W 5 个功率条件下餐饮泔水油水乳化液除油率的变化趋势，结果见图 1。

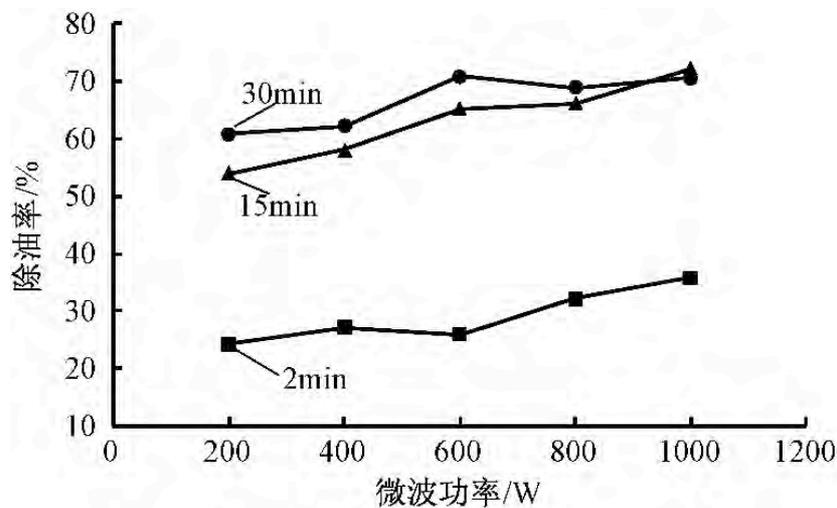


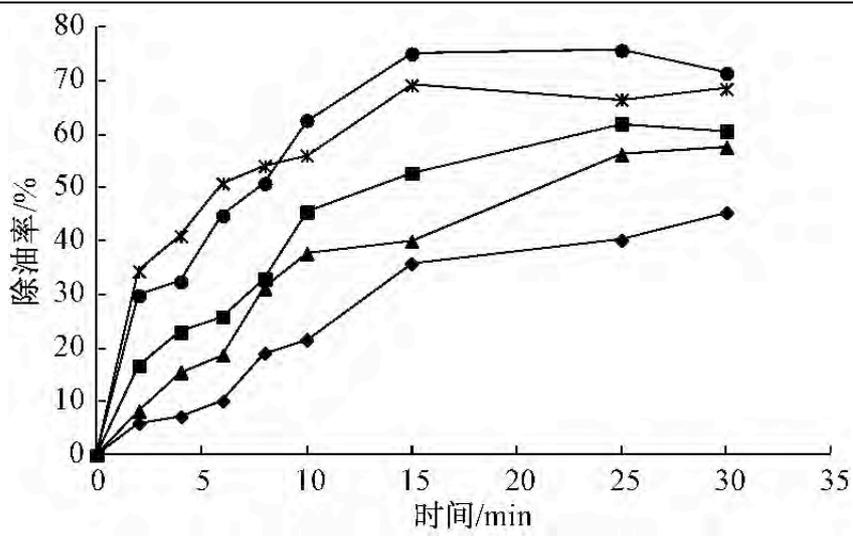
图 1 油水乳化液除油率随微波功率的变化

由图 1 可见：微波作用 2 min 时，各功率条件下的除油率均不高，随着功率的增加，除油率呈现上升趋势；微波作用 15 min 时，除油率较高，1 000 W 条件下除油率达到最大值 72.2%，且除油率随着功率的增加呈现明显的上升趋势；微波作用 30 min，除油率相较 15 min 上升不明显。

综上，微波作用一定时间内，随着功率的增加，除油率呈现明显上升趋势；进一步增加功率，除油率上升不明显；考虑到能耗等因素，认为 800 W 是较为适宜的微波作用功率。

1.3 作用时间和温度对破乳效果的影响

餐饮废水油水乳化液微波破乳时，作用时间在 0 ~ 30 min 较为有效设定微波功率 800 W 条件下，考察 2, 4, 6, 8, 10, 15, 25, 30 min 作用时间下，温度为 40, 50, 60, 70, 80 ℃ 时微波破乳效果，结果见图 2。



—◆—40 °C ; —▲—50 °C ; —■—60 °C ; —●—70 °C ; —×—80 °C 。

图 2各温度下水乳乳液除油率随微波作用时间的变化

可见：各温度下，油水乳液除油率随时间的延长呈现先增后趋于平缓的趋势，15 min 内各温度的除油率增长均较快，15 min 后除油率增幅则不明显。此外，低温破乳效果没有高温破乳好，温度达到 70 °C 后，温度继续升高破乳效果增长不明显，这是因为温度过高容易造成乳液系统内部的水汽化使破乳效果受到影响；此外，温度过高，分子运动过于剧烈也会破坏分散相的凝聚，从而影响破乳效果。

综上所述，作用时间和温度对油水乳液破乳效果影响较为显著，随着时间的延长，除油率先升高后平稳，温度过高或过低都不利于破乳，较为适宜的微波作用条件是温度为 70 °C ，作用时间为 15 min。

1.4 离心分离研究

采用前述的适宜破乳条件（微波功率 800 W，作用温度 70 °C ，作用时间 15 min）对油水乳液破乳，取下层混合液进行离心分离实验，考察离心时间为 2, 4, 6, 8, 10 min，离心机转速为 500, 2 000, 4 000, 8000, 10 000 r/min 条件下混合液的除油率，结果见图 5。

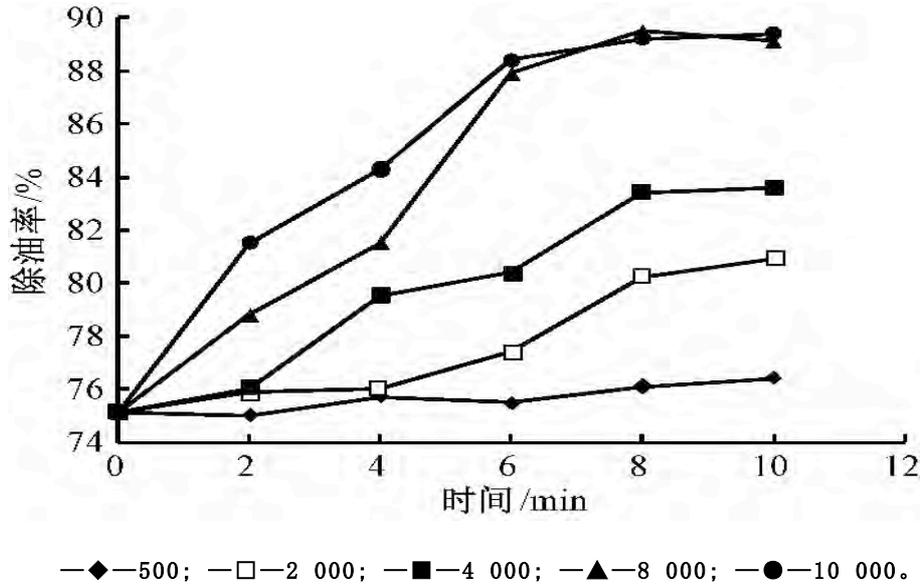


图 5 除油率随离心时间的变化

由图 5 可以看出：随着离心时间的增加，混合液除油率呈上升趋势，6 min 之前除油率增长较快，6 min 以后增长放缓，10 min 时基本达到平稳。最大除油率(89.5%) 出现在离心时间为 8 min 时 (转速为 8 000 r / min 时) 。

这主要是因为离心分离过程中水滴受离心力作用大，向外运动速度快，相对于油滴向外运动，到达离心管壁后沿管壁下落；同时水滴在运动的过程中受到离心力作用不断发生聚并，由小颗粒变为大颗粒。而油滴受到的离心力较水滴小，向外移动速度慢，相对于水滴向内运动，运动的过程中也会由小颗粒聚并为大颗粒，最后由于水滴的顶托作用开始上浮。

由于水滴与油滴移动、聚并、下落、上浮均需一定时间，因此随着离心时间的延长，水相中含油率逐渐降低，除油率不断上升。经过一段时间后，相对移动、上浮、下落基本完成，水相含油率趋于恒定，除油率也基本保持稳定。

离心机的转速对混合液除油率影响显著。由图 5 可知：相同的离心时间点，除油率随转速的增加呈上升趋势。离心 2 min 时，除油率随转速的增加上升幅度较小，除油率从 75.0% 增加到 81.5% ；离心 8 min 时，除油率随转速的增加增幅较大，除油率从 76.1% 上升到 89.5% 。达到 8 000 r / min 后除油率上升开始变缓。

这是因为水滴在离心机转速较低时受到的离心力较小，水滴由小颗粒聚并为大颗粒的速度缓慢；随着离心机转速增加，产生的离心力增大，使水滴迅速聚并为大颗粒，向外移动的相对速度也增大。油滴情况与水滴类似，随转速增加聚并速度变快，相对于水滴，油滴向内运动速度加快，最终受水滴的顶托上浮。但转速增加到一定值后，再增加转速对水滴或油滴的聚并速度，相对运动的速度以及上浮、下沉的速度提升不明显，因此转速达到 8 000 r / min 之后再提升转速，则分

离效果提升不明显。

综上所述：混合液较为适宜的离心分离条件为离心时间为 8 min，离心机转速 8 000 r/min。

1.5 油脂的资源化利用

1.5.1 碱催化法制备生物柴油

碱催化法具有工艺简单、成本相对低廉、生产周期短等优点，适合于以精炼油脂为原料，制备生物柴油，但对于高酸值的餐饮废油脂却不太适合，必须将其酸值降到小于 1.0 mg(KOH)/g、水分降到小于 0.3%的水平，才能用于酯交换反应。马传国等将泔水油经离心除杂、水化脱胶、真空干燥和吸附脱色等一系列工艺进行预处理，用甲醇钠和 HCl，甲醇两步催化酯化反应，制备脂肪酸甲酯，确定了最佳的工艺参数，并对终产物进行了薄层色谱分析，发现只有脂肪酸甲酯和游离脂肪酸两条谱带，证明了用泔水油制备脂肪酸甲酯在理论研究上的可行性。李积华等对“地沟油”进行离心除杂、中温脱胶、中温碱炼、水洗和干燥等工艺处理后，将地沟油的酸值降低至 0.47 mg(KOH)/g，然后用 NaOH 催化制备生物柴油，结果在醇油物质的量比为 6、催化剂质量分数为 1%、反应温度 65 °C、反应时间 45 min 的最优条件下，生物柴油产率达 90%以上。经气相色谱分析表明，产品的主要组分为棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯。王延耀等先将废食用油进行静置沉淀、滤芯式过滤器过滤、脱水、脱臭等处理，然后在优化条件下（1.0%NaOH 催化剂、醇油物质的量比为 6、反应温度 70 °C、反应 20~30 min），生物柴油产率在 90%以上。煎炸油作为餐饮业废油脂的一种，其杂质含量相对较少，成分相对单一，一些研究者对不经预处理的煎炸油直接制备生物柴油进行了研究。孟凡清等以 KOH 为催化剂，用精制大豆油和其煎炸废油为原料，酯交换制取生物柴油。

结果发现，可能因为煎炸废油中混有食物残渣，不利于反应进行，煎炸废油的酯交换反应时间较用精制大豆油的时间长，且随着催化剂和甲醇用量的增多，甘油的产量几乎不变。说明精制大豆油经高温煎炸后，甘油三酸酯的基本结构未发生变化。Pedro Felizardo 等以废煎炸油(WFOs)和甲醇为原料，用 NaOH 为催化剂，研究了酯交换反应的最佳条件。他们又对生物柴油的理化指标进行了测定，结果完全符合 EN14214 标准；同时发现碱法催化酯交换反应要求原料油的酸值应小于 1mgKOH/g，所有的原材料必须无水(水分低于 0.3%)。此外，Dorado 等对碱法制得废橄榄油生物柴油在柴油机中的排放燃烧特性，进行了试验研究，发现制得的生物柴油具有与传统柴油同样的燃烧效果，与传统柴油的相比较，CO、CO₂、NO 和 SO₂ 的排放量分别减少 58.9%、8.6%、37.5%和 57.7%，而 NO₂ 的排放量却增加 81%，刹车的能耗增加 8.5%。

上述为均相催化反应，即催化剂与反应物同处于均匀的物相中的催化反应。尽管均相碱催化

具有反应速率快、操作工艺简单的优点，但是存在对设备腐蚀严重、副反应多、后处理复杂和环境污染严重等问题。因此，研制新型非均相固体碱催化剂将成为碱催化法制备生物柴油的发展趋势。

1.5.2 酸催化法制备生物柴油

国内外有关以新鲜植物油为原料，经酸催化制备生物柴油的报道比较少。因为酸催化存在反应时间长(一般 1~8 h)、反应温度高(200~300 °C)、产率低(一般 60%~70%)和反应可逆等缺点。但是，酸催化酯交换法，受原料水分和游离脂肪酸影响小，省去了原料油脂预处理降酸工艺，因而吸引了一些研究者对用酸催化废油脂制备生物柴油的研究进行了尝试。文献报道，以废棕榈油和乙醇为原料，比较了不同浓度的酸性催化剂浓 H_2SO_4 和 HCl 的催化效果。发现在催化剂浓度为 2.25 mol/L 时， H_2SO_4 的催化效果较 HCl 的好；在乙醇 100%过量情况下可以显著缩短反应时间。Zheng 等研究了在甲醇过量情况下，煎炸废油脂酸催化制备脂肪酸甲酯的反应动力学，考察了搅拌速率、原料组成(油、甲醇和酸之间物质的量比)、反应温度 3 个因素，结果发现，搅拌速率在 100~600 r/min 范围内变化，对脂肪酸酯的产量没有显著影响，油、甲醇和酸之间物质的量比和反应温度对脂肪酸甲酯产量有显著影响；在反应温度 70 °C、油甲醇酸物质的量比为 1/245/3.8、反应温度 80 °C、油甲醇酸物质的量比为 (1/74/1.9) ~ (1/245/3.8) 的范围内，酯交换反应是拟一阶反应；在甲醇远远过量情况下，废油脂中的游离脂肪酸可迅速地转化为相应的脂肪酸酯，在反应过程中没有检测到单甘酯和二甘酯。

一些研究者也对经过预处理的废油脂酸催化制备生物柴油进行了研究。谢国剑将高酸值的泔水油经沉淀除杂、酸化脱胶、水蒸气蒸煮脱臭和真空脱水的预处理工艺得到原料油，然后采用“边通甲醇蒸气、边蒸馏回收甲醇”浓 H_2SO_4 催化酯交换的工艺制备生物柴油，得到较好的工艺条件：醇油物质的量比(10/1)~(15/1)、催化剂量 5%~7%、反应温度为 85~95 °C，反应时间 10 h；粗生物柴油精制的条件，真空度 -0.085~-0.095 MPa，收集 170~210 °C 范围内的馏分，产品符合国外柴油标准。张传龙等先对餐饮地沟废油脂进行加热过滤、除水、无水乙醇萃取游离脂肪酸的预处理，然后用浓硫酸催化酯交换反应，同时用活性炭对油脂进行脱色，最后得到最优的酯交换方案为：油醇物质的量比 1/20，催化剂用量 1.2%，反应时间 8 h，此时的转化率为 88.3%。

目前，酸法制备生物柴油常用的催化剂有硫酸、磷酸和盐酸等。这些液态均相的催化剂在使用过程中存在易发生副反应、终产物精制困难、有含酸废水排放和设备易腐蚀等缺点，因此，固体超强酸、分子筛和杂多酸等固体酸催化剂，在制备生物柴油中的应用将大有可为。郭萍梅等用

高酸值油脂为原料，固体四氯化锡为催化剂进行酯化反应，研究了催化剂加入量(1.2%)、甲醇油物质的量比(6/1)、反应时间(6 h)等因素对高酸值油脂酯化反应的影响。结果发现，四氯化锡对高酸值油脂的酯化反应具有很强的催化活性，且催化剂可回收重复使用。此外，国内还有一些酸催化法制备生物柴油的专利。

1.5.3 生物酶法制备生物柴油

生物酶法制备生物柴油，是目前比较好的方法之一。它不仅具有反应条件温和、醇用量少、无污染物排放、副产物甘油易回收、操作方便、反应物中游离脂肪酸能完全转化成酯的优点，还具有酸催化法的优点。Yuji Shimada 等分别以植物油和废油脂为原料，用固定化南极假丝酵母脂肪酶催化甲醇的三步水解反应。研究结果发现：废油脂中存在脂肪酸的氧化物，使其酯交换率（90.4%）比植物油的（95.9%）低；经三步反应后产物中游离脂肪酸的含量(0.3%)比原料废油脂中的（2.5%）低，表明游离脂肪酸和油脂共同参与了酯化反应。吴等用循环使用过的餐饮废油脂、95% 乙醇和来自 *Pseudomonas cepacia* 的脂肪酶，响应面法分析了反应时间、反应温度、脂肪酶的加入量等因素，对酯交换反应的影响。

结果表明，反应时间和反应温度对脂肪酸乙酯的产量有显著的影响，脂肪酶的加入量对脂肪酸乙酯产量有中度影响。吴虹等在无溶剂系统中用固定化脂肪酶 Novozym 催化餐饮废油脂酯交换生产生物柴油，证明了副产物甘油大部分吸附于脂肪酶的表面，进而影响了脂肪酶的催化活性。每次反应后用丙酮洗去脂肪酶表面的甘油，然后再循环使用，发现脂肪酶的活性和稳定性有很大提高。高静等用纺织品吸附法固定化假丝酵母

脂肪酶 *Candidia* SP. 99-125，然后在石油醚体系中催化废油脂(FFA 达 46.57%)合成生物柴油。研究得到了最佳的工艺参数：底物有机溶剂与油的物质的量比 14，反应体系加入油质量分数 10%的水，两次流加甲醇，反应 6 h，油醇物质的量比为 1/3，最高单批转化率可达 92%，而且自制的固定化酶使用 7 批次后，转化率仍在 70%以上。

生物酶催化剂可以同时催化废油脂中的游离脂肪酸和中性油脂的酯化和酯交换过程，与化学催化过程比较，具有反应条件温和、副反应少和生产过程清洁化的优点。若能解决脂肪酶在废油脂体系中的稳定性和高效反应活性等，降低脂肪酶的生产成本，在废油脂合成生物柴油方面，酶催化与酸碱催化相比将更具优势。

2 项目取得的成果

本研究考察了微波作用时间、温度及功率对餐饮废动植物油脂乳化液分离效果的影响，以及离心时间和离心机转速对破乳后下层混合液油水分离效率的影响，结论如下：

(1) 餐饮废动植物油脂乳化液微波破乳较适宜的条件是微波功率 800 W，温度 70 ℃，作用时间为 15 min。

(2) 餐饮废动植物油脂乳化液破乳过程破坏了油水乳化体系的界面膜，使得油滴自由运动聚结形成大颗粒而上浮。

(3) 餐饮废动植物油脂乳化液破乳后，下层混合液较为适宜的离心分离条件为离心时间 8 min，离心机转速 8 000 r / min。

(4) 通过碱催化、酸催化以及生物催化可以将油脂转化成生物柴油，进而达到油脂的资源化利用。

3 存在的问题

以废动植物油脂为原料制备生物柴油的 3 种方法各有利弊。酸碱催化法目前已经实现了工业化生产，因而用酸碱催化废油脂制备生物柴油，无论在原料上、技术上都是可行的；酶催化法的工业化生产目前还不具备优势。

参考文献

【1】GC-MS 法鉴别食用油和餐饮业中废弃油脂的研究，尹平河，王桂华，赵玲，《分析试验室》2004

【2】王海鹏，王殿生，潘圆圆. 影响微波处理油水型乳化液脱油率因素试验研究 [J]. 水处理技术, 2011, 37(5): 26-29

【3】刘梦绯，戴静君，毛炳生；微波辐射加热高凝油脱水研究 [J]，北京石油化工学院学报，2010，18(1): 1-5.

【4】王延耀，李里特. [J].粮油加工与食品机械，2003，11：47-49.

【5】吕亮，孙发群. [J].皮革化工，2002，19(5): 32-34.

【6】汪习生，罗继权. [J].再生资源研究，2001，3：24-26.

【7】葛蕴珊，李晓，吴思进，等. [J].北京理工大学学报，2004，24(4): 290-293.

【8】马传国，戴媛，王伟，等.泔水油制备脂肪酸甲酯研究[C]. 中国粮油学会第三届学术年会论文选编，2004.

- 【9】郭萍梅, 黄凤洪, 黄庆德, 等. [J].中国油脂, 2004, 29(12): 68-70.
- 【10】宋庭礼, 朱向平.用高酸值废动植物油生产生物柴油的方法: 中国, 1412278[P]. 2003-04-23.
- 【11】叶活动, 丁以钿.利用废动植物油生产生物柴油的工艺: 中国, 1382762A[P]. 2002-12-04.
- 【12】王聚亮.一种利用泔水油制备生物柴油的方法: 中国, 1560197[P]. 2005-01-05.
- 【13】袁玉玉, 曹先艳, 牛东杰, 等. 餐厨垃圾特性及处理技术 [J]. 环境卫生工程, 2006, 12(6): 46-49
- 【14】侯华华, 王伟, 胡颂, 等. 城市生物质废物热水解-ASBR 厌氧消化研究 [J]. 环境科学, 2010, 31(2): 526-533
- 【15】彭荫来, 杨帆. 利用餐饮业废油脂制造生物柴油 [J]. 城市环境与城市生态, 2001, 4: 54-56
- 【16】王星, 王德汉, 马磊. 膨润土的添加用量对餐厨垃圾厌氧消化过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 330-334

学生签名:

年 月 日

指导教师评价:

校内外指导教师签名:

年 月 日

四、结项鉴定

(需明确是否同意结项，并就研究过程的科学性及成果的应用价值作出明确结论)

得分：_____ 鉴定等级：

专家组组长（签名）：

专家组成员（签名）：

年 月 日