工程研究——跨学科视野中的工程
JOURNAL OF ENGINEERING STUDIES http://jes.ucas.ac.cn 工程研究 跨学科视野中的工程
工程科学与技术
DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20250131
CSTR: 32282.14.JES.20250131

基于多级耦合精炼工艺的高酸值废弃油脂制备天然酯绝缘油研究

黄青丹[1]，李国庆[2]，陈于晴[1]，宋浩永[1]，李逸达[1]，王婷延[1]，俞斌勋[2*]

1. 广州供电局电力科学研究院，广州 510000；
2. 陕西师范大学 化学化工学院，西安 710119

摘要：天然酯绝缘油由植物油毛油经精炼和改性制备而成，来源过度依靠油料作物。废弃油脂劣化严重，劣化产物复杂且含量较大。以其为原料制备天然酯绝缘油面临严峻挑战。本文通过废弃油脂精炼制备了一种天然酯绝缘油，将酸值从21.04 mg KOH/g降低到0.024 mg KOH/g，介质损耗因数（90℃）从1.335降低到0.0197，工频击穿电压从27.9 kV提高到72 kV。制备的绝缘油理化电气性能满足天然酯绝缘油使用标准。本研究立足资源循环利用，为天然酯绝缘油的获取提供了新途径。

关键词：废弃油脂；精炼工艺；天然酯绝缘油；绝缘性能

中图分类号：TM 214 **文献标识码：** **文章编号：**1674-4969(XXXX)XX-0001-11

引言

天然酯绝缘油源自植物基油料（例如棕榈油、大豆油、菜籽油等），经由压榨或浸出、精炼及改性工艺制备，成为环保型液体绝缘介质，且作为可再生资源[1-5]。相较于传统矿物绝缘油，天然酯绝缘油展现出一系列环保优势：具备出色的生物降解性（28d生物降解率＞97%），高燃点（＞300℃，K级难燃），

收稿日期：2025-09-05； **修回日期：**2025-10-27
基金项目：南方电网公司科技项目：基于废弃油脂的绝缘油研究开发及示范应用（GDKJXM20231075）
作者简介：黄青丹（1982—），男，硕士，教授级高级工程师，主要从事绿色环保材料与电工装备研发。E-mail:18829588@qq.com
李国庆（1999—），男，硕士研究生，研究方向为绝缘液体材料。E-mail:2898693224@qq.com（与第一作者贡献相同）
陈于晴（1991—），女，本科，高级工程师，研究方向为环保电工材料。E-mail:179018407@qq.com
宋浩永（1985—），男，硕士，正高级工程师，研究方向为环保电工材料与装备。E-mail:373066723@qq.com
李逸达（1994—），男，硕士，工程师，研究方向为环保电工材料与装备。E-mail:lyd509@foxmail.com
王婷延（1996—），女，本科，工程师，研究方向为环保电工材料。E-mail:2897612589@qq.com
*俞斌勋（1982—），男，博士，教授，研究方向为有机合成。E-mail:yubx@snnu.edu.cn（通讯作者）
引用格式：黄青丹,李国庆,陈于晴等.基于多级耦合精炼工艺的高酸值废弃油脂制备天然酯绝缘油研究[J].工程研究——跨学科视野中的工程,DOI:10.3724/j.issn.1674-4969.20250131.
HUANG Qingdan,LI Guoqing,CHEN Yuqing,et al.Study on the Preparation of Natural Ester Insulating Oil from High-Acid-Value Waste Cooking Oil Based on Multi-Stage Coupled Refining Process[J].Journal of Engineering Studies,DOI:10.3724/j.issn.1674-4969.20250131.

©The Author(s) 2024. This is an open access article under the CC-BY 4.0 License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

以及低毒性[3-4,6-10]。此外，其热老化后的击穿电压性能超越矿物绝缘油。而且由于天然酯不含硫，不易与变压器中的金属铜发生反应，从而维持电场强度的稳定，有效降低了设备故障的风险。天然酯绝缘油在变压器中的应用，不仅契合可持续发展理念，还有助于减少碳足迹。推广其应用，无疑是推动绿色电网建设的关键路径之一。

植物油是人类重要的食用原料，同时也是绝缘油的重要来源。然而，直接使用植物油作为绝缘油成本高昂，并可能导致与人争粮的情况。通过利用餐厨废弃油脂制备绝缘油，不仅可以实现资源的循环利用，降低植物绝缘油的成本，还能够解决由餐厨废弃油脂引发的环境问题和食品安全隐患。因此，发展废弃油脂制备绝缘油技术对于国家应对能源危机及实现“双碳”目标具有重要意义。我国餐饮行业每年产生大量废弃油脂，这些油脂目前主要用于制备生物柴油和肥皂等产品[11-15]。经过食物加工或烹饪后，废弃油脂中的磷脂、色素、游离脂肪酸以及金属离子含量，远超植物油毛油中的含量。同时，其降解、氧化或聚合产物的种类和浓度也显著增加。酸值是衡量废弃油脂劣化程度的重要指标，其范围约在20.0~120.0 mg KOH/g之间。2013年，张宁[16]报道了一项关于用地沟油制备变压器绝缘油的研究。该研究中的地沟油劣化程度较低，初始理化性能较好（酸值为0.58 mg KOH/g；90℃时介质损耗因数为1.64%；工频击穿电压为55 kV）。但迄今尚未见高度劣化废弃油脂制备绝缘油的研究和相关应用报道。需要强调的是，绝缘油作为电力设备中的液体绝缘介质，需满足严格的物理、化学和电气性能要求，以确保设备能够长期安全稳定运行。因此，以废弃油脂为原料，发展高效精炼工艺，制备达到电力变压器绝缘用油标准的天然酯绝缘油，无疑具有一定的挑战性。

因此，本研究借鉴植物毛油精炼工艺[17-19]，针对废弃油脂的组分特性，构建了一套定制化的精炼纯化策略。通过实施“脱胶-碱炼-协同脱色/脱臭/脱水-冬化”的多级耦合优化工艺，成功实现了废弃油脂的深度净化及天然酯绝缘油的制备。在此基础上，系统表征了精炼油的理化指标与电气性能，并对其氧化安定性进行了专项评估。本研究成果旨在为利用废弃油脂资源开发高性能变压器用天然酯绝缘油提供坚实的理论支撑与技术范式。

1 实验

1.1 实验材料与试剂

废弃油脂；氢氧化钾、氢氧化钠，分析纯；磷酸，分析纯；2,6-二叔丁基对甲基苯酚(BHT)、氯化钠、环己烷、酚酞，分析纯；活性炭，100目(150 μm)；活性白土。

1.2 主要仪器设备

机械搅拌器；旋转蒸发仪；绝缘油介损测试仪；绝缘油介电强度测试仪；高速离心机；紫外可见分光光度计；400 MHz核磁共振波谱仪；傅里叶变换红外光谱仪。

1.3 精炼工艺路线与测试方法

1.3.1 *磷酸脱胶工艺优化* 废弃油脂中磷脂分为易于水结合的水化磷脂与易于油结合的非水化磷脂。脱胶过程中非水化磷脂通过添加磷酸转化成水化磷脂，再加热水进行水化处理后去除。赵勇等[20]针对花生毛油酸法脱胶的研究表明，在70~80℃温度及0.2%~0.5%磷酸添加量条件下，脱胶效果较优。基于此，本研究将废弃油脂经过滤预处理后，设定反应温度为70℃，分别按油样质量的0.2%、0.4%、0.6%和0.8%加入磷酸（85%，分析纯）进行酸化处理，随后加入油样质量5%的去离子水进行水化。最终，通过离心分离并测定沉淀质量，以此评价脱胶效果。

1.3.2 *碱炼脱酸参数调控* 碱炼工艺旨在去除废弃油脂中的游离脂肪酸（FFA），同时促使部分有机氯化物、色素、胶质及氧化产物转化为亲水性物质。这些转化产物与碱反应生成皂脚，通过吸附与裹挟作用将杂质从油相中分离沉淀。脱胶油经多次热水洗涤后，依据其酸值，利用式(2)可计算出理论用碱量。然而，为确保反应彻底，实际工艺中常需加入过量碱，但这不可避免地会导致中性油发生皂化反应从而增加损耗。鉴于废弃油脂具有高酸值的特性，本研究选用质

量分数为 20% 的 NaOH 溶液作为碱剂。在此基础上，固定碱炼温度为 70℃，系统考察了不同超量碱水平（分别为油样质量的 0.4%、0.8% 和 1.2%）对精炼油酸值及得率（转化率）的影响规律。碱炼结束后，采用离心分离技术去除皂脚，并经多级水洗以彻底清除残留碱液。

1.3.3 吸附协同脱色与深度净化 吸附常用于深度去除残留色素及其他大极性杂质。常用的吸附剂包括活性炭、活性白土、凹凸棒、硅胶、氧化铝等[19]。其中，活性炭比表面积最大，活性白土成本较低。本文考察了活性炭和活性白土对废弃油脂的吸附脱色效果。首先，使用旋转蒸发仪，在 0.09 MPa 压力和 90℃下，对油样进行真空脱水 1 h。冷却至室温后，加入吸附剂。在 0.09 MPa 真空下加热油样，脱色 1 h，随后抽滤分离吸附剂，得到脱色油。比较了分别在两种吸附剂用量为油样质量 3% 时，在 60℃、90℃、120℃下的脱色率，同时也考察了脱色时间。之后，将油样温度保持在 90℃，在 0.09 MPa 真空下进行 12 h 脱臭、脱水处理。

1.3.4 冬化处理与性能改性 油样在 8℃下密封低速搅拌 12 h，析出大量固体颗粒后，通过抽滤分离这些颗粒，最终得到精炼油。随后，向油中添加占油样质量 0.3%（质量）的抗氧化剂——2,6-二叔丁基对甲基苯酚，以改善其抗氧化性能。同样地，添加占油样质量 0.3%（质量）的降凝剂——乙烯-乙酸乙烯共聚物，以改善绝缘油的倾点，从而完成绝缘油的制备过程。

1.3.5 性能表征与测试方法 紫外分光光度计测量，废弃油脂脱色率（DR）以废弃油脂在 λ_{max} = 668 nm 处吸光度（以环己烷作参比）的变化为标准[21]。

$$DR = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中，A_0 为废弃油脂脱色前吸光度；A 为废弃油脂脱色后吸光度。

$$G = G_O A_V \frac{M_1}{M_2} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中，G 为 NaOH 的理论添加量，kg；G_O 为废弃油脂质量，kg；A_V 为废弃油脂酸值，mg KOH/g；M_1 为氢氧化钠相对分子质量；M_2 为氢氧化钾相对分子质量。

对废弃油脂的外观、运动黏度、酸值、电气性能进行了测试，并分析了其与变压器绝缘油的性能差距。同时，对精炼油进行了核磁共振谱(^{1}H NMR、^{13}C NMR)和红外光谱(IR)化学结构表征。其外观、运动黏度、酸值、击穿电压、介质损耗因数等分别通过目测、GB/T 265—1988、GB/T 264、GB/T 507、GB/T 5654 等方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 磷酸用量对脱胶效率的影响规律

设计平行实验，每组使用 50 g 经过抽滤处理的废弃油脂。实验设置 5 组，分别添加废弃油脂质量的 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的磷酸。在 70℃下，使用加热机械搅拌器以 200 r/min 的速率搅拌 20 min。随后，加入相当于油样质量 5% 的去离子水，并将搅拌速度提高至 500 r/min，继续水化 10 min 后进行离心。离心后，将沉淀物抽滤收集，并使用乙酸乙酯冲洗表面油渍，最后烘干并称重。如表 1 所示，不添加磷酸的空白组产生沉淀量为 40 mg/kg，而磷酸添加量为 0.2% 和 0.4% 的实验组产生沉淀量分别为 248、244 mg/kg。当磷酸添加量增至 0.6% 和 0.8% 时，产生沉淀量分别为 440、439 mg/kg。使用磷酸脱胶处理后，分离的胶质明显多于空白组，特别是当磷酸添加量为油样质量的 0.6% 时，脱胶效果尤为显著。因此，选择磷酸添加量为 0.6% 用于后续制备绝缘油。在磷酸添加量为油样质量的 0.6% 的条件下，脱胶后得到脱胶油 46 g，产率为 92%。

表 1 磷酸添加量与沉淀量
Table 1 Phosphoric acid dosage and precipitation

磷酸添加量/%(质量)	沉淀量/(mg/kg)
0	40
0.2	248
0.4	244
0.6	440
0.8	439

2.2 超量碱对脱酸效果与油品收率的影响

脱胶后的油样酸值为 21.1 mg KOH/g。将同一油

样分为4组，每组200 g，进行碱炼脱酸对比实验。实验设定碱炼反应温度为70℃，使用20%（质量）的NaOH溶液作为碱液，搅拌速率为200 r/min，反应时间为30分钟。我们研究了在不同超量碱（即油质量的0%、0.4%、0.8%、1.2%）下，废弃油脂的碱炼效果。

如图1所示，当超量碱为0时，碱炼后油样的酸值为0.68 mg KOH/g。由于碱用量较少，因此碱炼损失的中性油脂也较少，此时的碱炼转化率为74%。当超量碱达到0.4%时，碱炼后油样的酸值进一步降低至0.45 mg KOH/g，碱炼转化率也随之下降至71%。随着超量碱增加到0.8%，碱炼后油样的酸值已经大幅降低，降至0.097 mg KOH/g，此时转化率降至67%。当超量碱达到油质量的1.2%时，碱炼后油样的酸值为0.024 mg KOH/g，转化率则降至61%。经过碱炼脱酸处理，精炼油已经符合DL/T 1811—2018中酸值≤0.06 mg KOH/g的规定。

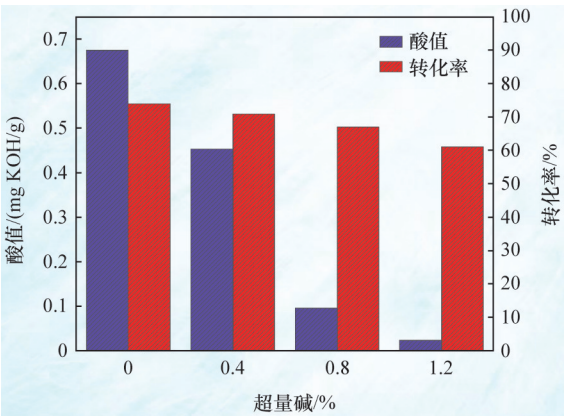


图1 超量碱对油样的酸值和碱炼转化率影响

Figure 1 Influence of excess alkalinity on acid value and alkaline refining conversion rate of oil samples

废弃油脂在碱炼过程中会产生大量皂脚，其主要成分是脂肪酸钠盐。目前已经有很多关于皂脚回收利用的研究，2011年，王颖颖[22]将植物油皂脚通过酸化处理转化成色泽清亮的脱色油，与碳酸二乙酯反应，辅以固定化脂肪酶Novozym435为催化剂，最终以98.4%得率制得性能良好的脂肪酸乙酯。2014年，饶华俊等[23]关于植物油皂脚回收利用的综述，较全面地总结了植物油皂脚制备生物柴油、表面活性剂等产品的研究进展。2017年，罗兰等[24]采用酸化水解法对棉油皂脚中脂肪酸提取制备，通过化学脱毒法对粗脂肪酸进行脱酚后，制得的脂肪酸可用于制备饲料添加剂。因此，参考前人研究结果，后续可以尝试回收利用废弃油脂碱炼产生的皂脚，减少对环境的危害。

2.3 吸附脱色工艺的优选与动力学分析

每组以200 g碱炼油为原料，在吸附时间为1 h、吸附剂用量为油样质量的3%的条件下进行吸附脱色。吸附脱色后油样在650~700 nm范围的吸光度如图2与图3所示。吸附后废弃油脂的最大吸收波长出现轻微蓝移，这可能是由于油样中具有共轭体系的色素及其他杂质被大量去除或被吸附剂吸附。根据各油样的吸光度，可以计算出活性炭、活性白土在60℃、90℃、120℃下的脱色率[式(1)]。如图4所示，在相同温度下，活性炭的脱色率高于活性白土。具体来说，60℃时吸附1 h，活性炭脱色率为63.1%；在90℃温度下，活性炭的脱色率达到75.1%；而在120℃时，活性炭的脱色率为74.9%。在最优条件下，可以得到198 g脱色油，产率为99%。

活性炭在90℃下的脱色时间与脱色率关系如图5所示。数据显示，当脱色时间为20 min时，活性炭的脱色率为55.7%；时间延长至40 min，脱色率升至68.6%；进一步增加到60 min，脱色率达到最高值

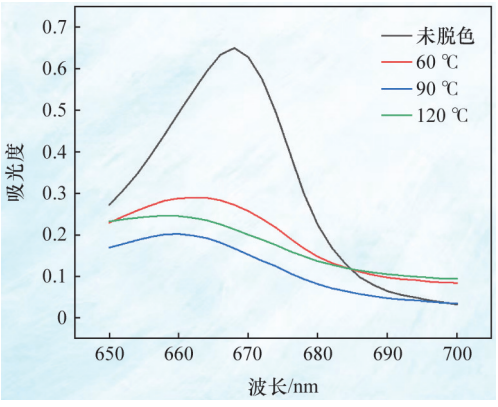


图2 不同温度下使用活性白土吸附后的废弃油脂紫外-可见光谱图

Figure 2 UV-Vis spectra of waste oil after adsorption with activated white clay at different temperatures

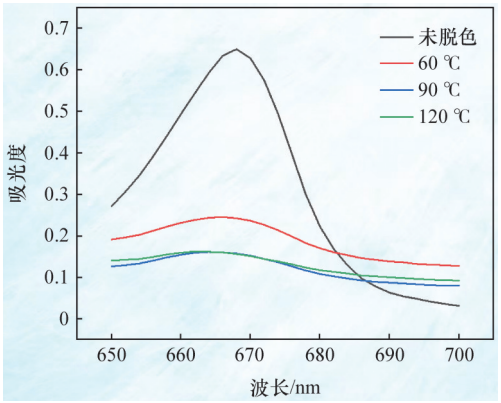


图 3 不同温度下使用活性炭吸附后的废弃油脂紫外-可见光谱图

Figure 3 UV-Vis spectra of waste oil after adsorption with activated carbon at different temperatures

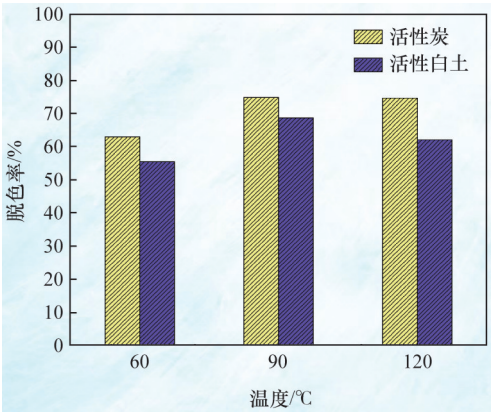


图 4 不同温度下活性炭与活性白土对废弃油脂中色素和杂质吸附率

Figure 4 Adsorption rate of pigments and impurities in waste oil by activated carbon and activated white clay at different temperatures

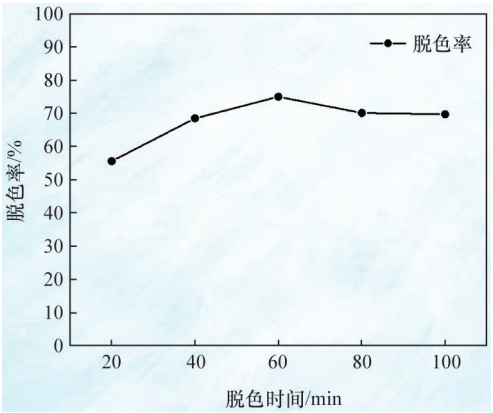


图 5 活性炭对废弃油脂中色素和杂质的吸附时间与脱色率关系

Figure 5 Relationship between adsorption time of activated carbon on pigments and impurities in waste oil and decolorization rate

75.1%。然而，当脱色时间到80 min时，脱色率开始轻微下降，分别为70.9%和69.8%。这主要是因为吸附是一个可逆过程，长时间的高温环境会导致已吸附的色素和杂质发生脱附，从而造成返色现象。

通过以上对比，可以确定废弃油脂脱色步骤的最佳条件：使用活性炭，在90℃下脱色60 min。接下来，对精炼油进行冬化处理。以100 g脱色油为原料，得到了77 g冬化油，产率为77%。随后，加入抗氧化剂和降凝剂，最终制得天然酯绝缘油。整个精炼过程的总产率为43%。

2.4 精炼油的结构确证与多维性能评价

2.4.1 基于FT-IR的化学结构分析 对精炼后的绝缘油样品进行傅里叶红外光谱分析，结果如图6所示。

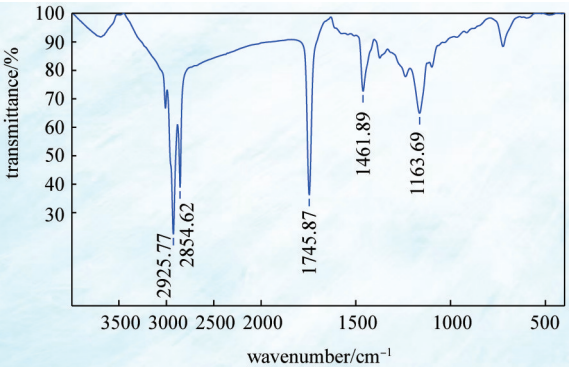


图 6 精炼后的绝缘油样品的红外光谱图

Figure 6 Infrared spectrum of refined insulating oil

从图中可以看出，2925与2854 cm^{-1}存在脂肪族亚甲基C—H的吸收峰，而1461 cm^{-1}存在—CH_2—吸收峰。此外，1745 cm^{-1}的酯键羰基吸收峰和1163 cm^{-1}处的酯键中C—O单键吸收峰也清晰可见，这表明样品中含有酯键羰基。以上特征峰的归属与甘油三酯结构相符，说明绝缘油样品的结构与甘油三酯结构一致。

2.4.2 基于NMR的分子结构精细表征 绝缘油样品的^{1}H NMR分析如图7所示。化学位移δ 0.83~0.86处的特征峰为脂肪酸甘油酯的—CH_3信号；δ 2.26~2.30处的峰归属为连接酯羰基的三个亚甲基质子信号—(C═O)CH_2—；δ 2.72~2.77处的峰为脂肪酸链上烯丙位亚甲基—(C═C)—CH_2—(C═C)—的子峰；

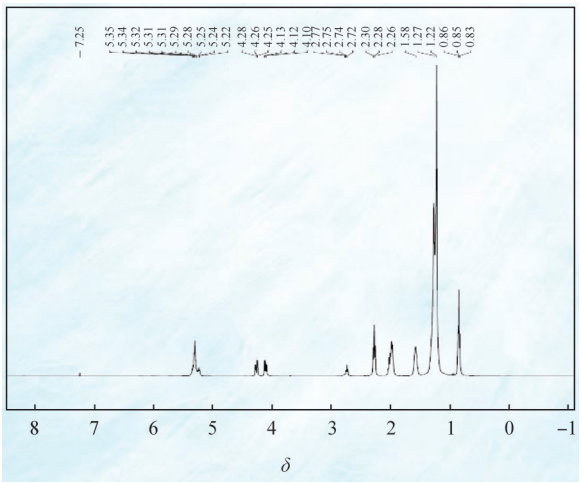


图 7 精炼后的绝缘油样品的 ^{1}H NMR 谱图
Figure 7 ^{1}H NMR spectrum of refined insulating oil sample

δ 4.10~4.28 处的峰可归属于甘油母核上的两个亚甲基质子峰；δ 5.28~5.35 处的峰可归属为甘油母核上的次甲基质子峰：这与甘油三酯的结构相符[25-27]。

对绝缘油样品进行 ^{13}C NMR 分析，结果如图 8 所示。化学位移 δ 14.05 处的特征峰对应于脂肪酸烷基链的端甲基碳原子；δ 24.79 处为—(C═O)—CH_2—CH_2—亚甲基碳信号；δ 31.85 则是—(C═C)—CH_2—(C═C)—烯丙位亚甲基碳信号；δ 62 与 δ 68.79 分别对应—$COOCH_2$—和—COOCH—碳信号；化学位移 δ 172.73 和 δ 173.15 则是羰基 C=O 碳的信号[25-26]。从图中可以看出，^{13}C NMR 的结果与甘油三酯的结构相吻合。结合红外光谱、核磁共振氢谱与碳谱分析，可以判断通过废弃油脂精炼所得到的甘油三酯纯度较高。

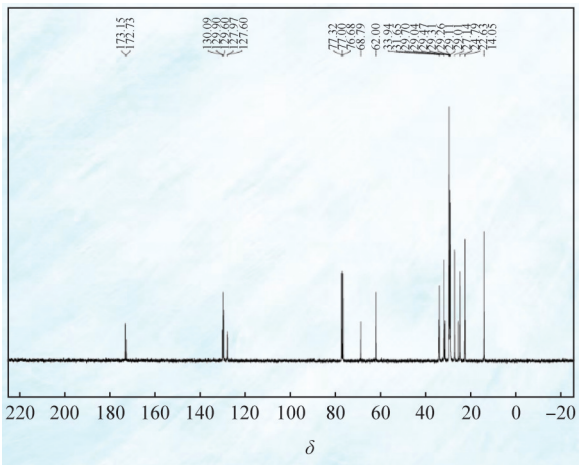


图8 精炼后的绝缘油样品的 ^{13}C NMR 谱图
Figure 8 ^{13}C NMR spectrum of refined insulating oil sample

2.4.3 氧化安定性评估与抗氧化机制　依据 NB/SH/T 0811 标准[28]，将精炼油在 120℃下氧化 48 h，结果如表 2 所示。可以看出，制备的绝缘油氧化后，总酸值为 0.37 mg KOH/g，满足≤0.6 mg KOH/g 的要求；介质损耗因数为 0.077，满足≤0.5 的要求；黏度为 34.89 mm²/s，增加低于 30%，并且未观察到油泥。符合 DL/T 1811—2018 标准要求。

表 2 绝缘油样品氧化安定实验结果
Table 2 Experimental results of oxidation stability of insulating oil samples

参数	绝缘油样品氧化后	DL/T 1811—2018 要求
总酸值/(mg KOH/g)	0.37	≤0.6
介质损耗因数(90℃)	0.077	≤0.5
运动黏度增加量(40℃)	18%	≤30%

压力差示扫描量热法（PDSC）测定绝缘油氧化安定性具有微量、快速、准确等优点[7]。2,6-二叔丁基对甲基苯酚（BHT）常被用作天然酯绝缘油的抗氧化剂，能改善其抗氧化性能[29]。在精炼油样品中添加抗氧化剂 BHT 后，采用 PDSC 法研究了绝缘油的起始氧化温度。在氧气压力为 1 MPa、氧气流速为 160 ml/min、升温速度为 10℃/min，并升温至 300℃的条件下，测试了精炼油样品的氧化安定性能，结果如图 9 与图 10 所示。制备的绝缘油在添加油样质量的 0.3% 的 BHT 后，起始氧化温度从 143.12℃提高到 180.34℃，绝缘油的抗氧化能力得到显著提高。

2.4.4 废弃油脂与制备绝缘油性能对比及标准符合性评价　废弃油脂与本研究所制备的绝缘油的各项理化

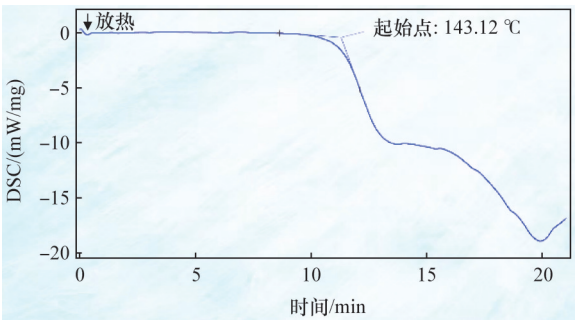


图 9 精炼后的绝缘油样品的 PDSC 分析
Figure 9 PDSC analysis of refined insulating oil samples

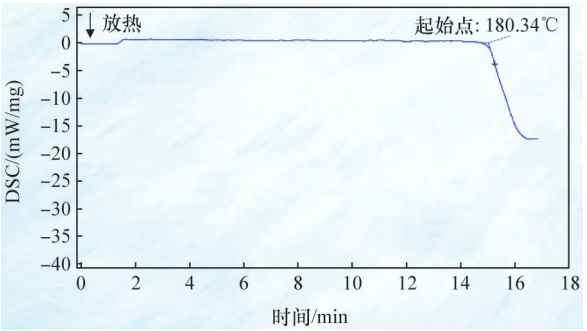


图 10 精炼后的绝缘油样品添加0.3%BHT 后的PDSC分析
Figure 10 PDSC analysis of refined insulating oil sample after adding 0.3% BHT

数据已进行测试。对比表3与表4，发现废弃油脂经过本工艺精炼后，其理化电气性能显著提升。其外观变得清澈透明，酸值降至0.024 mg KOH/g；击穿电压（2.5 mm）达到72 kV；介质损耗因数（90℃）降低至0.0197，其他各项指标也均能满足电力变压器用天然酯绝缘油的要求。本研究尚处于初期阶段，虽然制备的绝缘油符合标准质量要求，但仍不能直接应用于变压器中。为了确保安全，后续还需开展基于废弃油脂的绝缘油-纸系统绝缘、寿命特性等材料相容性实验研究，以深入分析可能出现的问题。

表3 废弃油脂物理及电气特性
Table 3 Physical and electrical properties of waste grease

参数名称	测定值	测试标准
外观	黑褐色、有固体沉淀	目测
运动黏度(40℃)	30.98	GBT/ 265
酸值/(mg KOH/g)	21.04	GB/T264
介质损耗因数 tanδ (90℃)	1.335	GB/T 5654
工频击穿电压(2.5 mm)/kV	27.9	GB/T 507

表4 绝缘油样品物理及电气特性
Table 4 Physical and electrical properties of insulating oils

参数	测定值	DL/T 1811—2018质量要求	测试方法
外观	清澈透明	清澈透明	目测
酸值/(mg KOH/g)	0.024	≤0.06	GB/T264
介质损耗因数(tanδ)(90℃)	0.0197	≤0.04	GB/T 5654
工频击穿电压(2.5 mm)/kV	72	≥40	GB/T 507
微水/(mg/kg)	88.9	≤200	GB/T 7600
运动黏度(40℃)/(mm²/s)	29.62	≤50	GBT/ 265
密度(20℃)/(g/cm³)	0.92	≤1	GB/T 1884
倾点/℃	−13	≤−10	GB/T 3535
燃点/℃	329	≥300	GB/T 3536
闪点/℃	292	≥250	GB/T 261

3 结论

废弃油脂制备绝缘油具有显著的环境效益与工程应用价值。本研究构建了一套包含“磷酸脱胶-碱炼脱酸- 活性炭吸附脱色/脱臭-冬化”的多级耦合精炼工艺，有效解决了废弃油脂劣化程度高、杂质成分复杂的难题，将其转化为符合 DL/T 1811—2018 标准的天然酯绝缘油。主要成果如下：

（1）通过系统优化，确定了最佳工艺参数：在70℃下添加0.6%的磷酸进行脱胶，利用20%浓度的NaOH溶液并控制1.2%的超量碱进行碱炼，以及在90℃下使用活性炭吸附60分钟进行脱色。尽管受皂化反应影响，该流程的最终总收率为43%，但将初始酸值高达21.04 mg KOH/g的废弃油脂处理至0.024 mg KOH/g，满足了绝缘油的严苛标准。

（2）性能表征结果显示，制备出的天然酯绝缘油外观清澈透明，各项关键指标均显著优于原料并达到电力变压器用油要求。其工频击穿电压提升至72 kV，远超40 kV的标准限值；90℃下的介质损耗因数降至0.0197，优于0.04的标准要求；同时，酸值、运动黏度、闪点及倾点等理化指标也均合格。光谱分析进一步证实，精炼产物保留了甘油三酯结构且杂质含量较低。此外，通过添加0.3%的BHT抗氧化剂，油品的起始氧化温度从143.12℃大幅提升至180.34℃，展现出优异的长期运行稳定性。

综上所述，本研究证实了利用高度劣化的废弃油脂制备高性能天然酯绝缘油的技术可行性，为废弃资源的绿色高值化利用提供了新路径。然而，当前化学碱炼工艺虽脱酸效果显著，却因伴随的中性油皂化损失限制了整体收率。未来的研究将重点转向探索分子蒸馏等物理精炼脱酸技术，以期在避免皂化的前提下大幅提高油品收率并降低成本。同时，后续工作还将

深入开展绝缘油-纸复合系统的长期老化特性及材料相容性研究，并结合规模化场景进行全生命周期经济性评估，从而推动该技术从实验室走向实际的工程化应用。

参考文献

[1] 任佳, 符雪鹏, 王巍, 等. 天然酯绝缘油的发展历程、性能及展望[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(1): 135-142.
Ren J, Fu X P, Wang W, et al. Development, performance and prospect of natural ester insulating oil[J]. Tribology, 2020, 40(1): 135-142.

[2] 潘永莉, 王鹏, 王会娟, 等. 天然酯绝缘油研究进展及发展展望[J]. 石油炼制与化工, 2024, 55(8): 178-186.
Pan Y L, Wang P, Wang H J, et al. Research progress and development prospect of natural ester insulating oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2024, 55(8): 178-186.

[3] 马秉伟, 陈晓国, 郑宇, 等. 电力变压器环保绝缘油研究进展与趋势[J]. 南方电网技术, 2024, 18(5): 12-21, 30.
Ma B W, Chen X G, Zheng Y, et al. Research progress and trends of eco-friendly insulating oil for power transformers[J]. Southern Power System Technology, 2024, 18(5): 12-21, 30.

[4] 黄青丹, 莫文雄, 宋浩永, 等. 浸渍植物油对绝缘件影响的研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(9): 69-72.
Huang Q D, Mo W X, Song H Y, et al. Influence of impregnating natural ester on insulation parts[J]. Insulating Materials, 2021, 54(9): 69-72.

[5] 李剑, 姚舒瀚, 杜斌, 等. 植物绝缘油及其应用研究关键问题分析与展望[J]. 高电压技术, 2015, 41(2): 353-363.
Li J, Yao S H, Du B, et al. Analysis to principle problems and future prospect of research on vegetable insulating oils and their applications [J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(2): 353-363.

[6] 魏聪, 曾宁玉, 韦康, 等. 天然酯混合绝缘油的长效抗氧化性能研究[J]. 电工电能新技术, 2024, 43(5): 76-83.
Wei C, Zeng N Y, Wei K, et al. Study on long-term antioxidant properties of natural ester mixed insulating oil[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2024, 43(5): 76-83.

[7] 赵耀洪, 何艳琪, 钱艺华, 等. 天然酯绝缘油的氧化安定性评估及性能提升研究进展[J]. 绝缘材料, 2023, 56(5): 7-13.
Zhao Y H, He Y Q, Qian Y H, et al. Research progress in oxidative stability assessment and performance improvement of natural esters[J]. Insulating Materials, 2023, 56(5): 7-13.

[8] 蔡胜伟, 李华强, 黄芝强, 等. 天然酯绝缘油变压器技术发展及应用概况[J]. 绝缘材料, 2019, 52(11): 9-16.
Cai S W, Li H Q, Huang Z Q, et al. Development and application of natural ester insulating oil-immersed transformer technology[J]. Insulating Materials, 2019, 52(11): 9-16.

[9] 宋浩永, 陈于晴, 黄青丹, 等. 植物绝缘油纸匝间绝缘的电气性能研究[J]. 绝缘材料, 2024, 57(5): 110-115.
Song H Y, Chen Y Q, Huang Q D, et al. Study on electrical performance of vegetable insulating oil-paper interturn insulation[J]. Insulating Materials, 2024, 57(5): 110-115.

[10] 廖瑞金, 张爽, 杨丽君, 等. 天然酯-纸绝缘与矿物油-纸绝缘的热老化及工频击穿特性对比[J]. 高电压技术, 2012, 38(4): 769-775.
Liao R J, Zhang S, Yang L J, et al. Comparative analyses of thermal aging and power frequency breakdown characteristics between natural ester-paper insulation and mineral oil-paper insulation[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(4): 769-775.

[11] 赵光辉, 姜伟, 金书含. 废弃油脂的精炼及在石油化工中的应用[J]. 精细石油化工进展, 2019, 20(6): 37-39, 46.
Zhao G H, Jiang W, Jin S H. Refining of waste grease and application of refined waste grease in petrochemical industry[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2019, 20(6): 37-39, 46.

[12] 覃彪, 朱彬, 刘光越, 等. 我国地沟油回收处理过程中存在的问题[J]. 遵义师范学院学报, 2016, 18(2): 112-114.
Qin B, Zhu B, Liu G Y, et al. On the problems in the process of recycling waste oil[J]. Journal of Zunyi Normal College, 2016, 18(2): 112-114.

[13] 孟广海, 贺婷婷, 杨建斌. 生物柴油的制备工艺研究[J]. 精细与专用化学品, 2024, 32(12): 1-4.
Meng G H, He T T, Yang J B. Research on the preparation process of biodiesel[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2024, 32(12): 1-4.

[14] 李妍奇. 餐饮废弃油脂原料生产生物航空燃油及催化剂的制备工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
Li Y Q. Study of the kitchen waste oil substrates to synthesis the bio-aviation fuel and the preparation for the catalyst[D]. Beijing: Beijing

University of Chemical Technology, 2020.

[15] 顾颖洁, 牛欢欢. "双碳"背景下上海市餐厨废弃油脂资源化利用现状及对策分析[J]. 环境卫生工程, 2025, 33(1): 124-129.
Gu Y J, Niu H H. Analysis on current situation and countermeasure of resource utilization of kitchen waste oil in Shanghai under the background of "dual carbon"[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2025, 33(1): 124-129.

[16] 张宁. 地沟油改性用于变压器绝缘油的可行性研究[J]. 科技创新导报, 2013, 10(15): 16.
Zhang N. Feasibility study on modification of waste cooking oil for transformer insulation oil[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2013, 10(15): 16.

[17] 叶展, 徐勇将, 刘元法. 食用植物油脂制取与精炼技术研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(6): 1-12.
Ye Z, Xu Y J, Liu Y F. Research progresses on technologies for edible vegetable oil's preparation and refining[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2022, 41(6): 1-12.

[18] 杨继国, 杨博, 林炜铁. 植物油物理精炼中的脱胶工艺[J]. 中国油脂, 2004, 29(2): 7-10.
Yang J G, Yang B, Lin W T. Degumming process of vegetable oils physical refining[J]. China Oils and Fats, 2004, 29(2): 7-10.

[19] 张振山, 康媛解, 刘玉兰. 植物油脂脱色技术研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 121-126.
Zhang Z S, Kang Y J, Liu Y L. Research progress on bleaching technology of vegetable oils[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2018, 39(1): 121-126.

[20] 赵勇, 吴磊. 花生毛油的酸法脱胶影响因素研究[J]. 广州化工, 2023, 51(9): 106-108.
Zhao Y, Wu L. Study on influencing factors of acid degumming of peanut oil[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(9): 106-108.

[21] 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.
Ji X, Zhang S M, Cai L. Optimization of decoloring process for waste oils[J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2012, 31(2): 185-188.

[22] 王颖颖. 利用植物油精炼皂角制备脂肪酸乙酯的研究[D]. 华东理工大学, 2011.
Wang Y. Research on the preparation of fatty acid ethyl esters using refined soap nuts from vegetable oil[D]. East China University of Science and Technology, 2011.

[23] 饶华俊, 徐坤华, 王庆和, 等. 油脂精炼副产物皂脚的研究进展[J]. 食品科技, 2014, 39(09): 199-203.
Rao H, Xu K, Wang Q, et al. Research progress on soapstock from by-products of oil refining[J]. Food Science and Technology, 2014, 39 (09):199-203

[24] 罗兰, 陈红莉, 唐辉, 等. 棉油皂脚饲料化的可行性研究[J]. 饲料工业, 2017, 38(07): 31-34.
Luo L, Chen H, Tang H, et al. Feasibility study on the conversion of cottonseed soapstock into feed[J]. Feed Industry, 2017, 38(07):31-34.

[25] 招振楠, 王永华, 袁诚, 等. 结构甘油三酯的化学结构鉴定[J]. 山东化工, 2025, 54(1): 137-141.
Zhao Z N, Wang Y H, Yuan C, et al. The chemical structure identification of structured triglycerides[J]. Shandong Chemical Industry, 2025, 54(1): 137-141.

[26] 肖新生, 谢依琳, 刘芳, 等. ^{13}C NMR分析食用油甘油酯组成的方法研究[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(9): 210-218.
Xiao X S, Xie Y L, Liu F, et al. Method for determination of glyceride content by ^{13}C NMR[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2023, 38(9): 210-218.

[27] 宋浩永, 王炜, 黄青丹, 等. 核磁共振氢谱法测定天然酯绝缘油的脂肪酸含量[J]. 绝缘材料, 2022, 55(2): 111-117.
Song H Y, Wang W, Huang Q D, et al. Determination of fatty acid content in natural ester insulating oil by ^{1}H-NMR spectroscopy[J]. Insulating Materials, 2022, 55(2): 111-117.

[28] 蔡胜伟, 陈江波, 尹晶, 等. 天然酯绝缘油氧化安定性试验探讨[J]. 绝缘材料, 2016, 49(3): 68-71.
Cai S W, Chen J B, Yin J, et al. Discussion on oxidation stability test of natural ester insulating oil[J]. Insulating Materials, 2016, 49(3): 68-71.

[29] 张涛, 韩建玮, 杨文雁, 等. 2, 6-二叔丁基对甲酚对变压器用植物绝缘油绝缘性能的影响[J]. 绝缘材料, 2021, 54(1): 7-12.
Zhang T, Han J W, Yang W Y, et al. Effect of 2, 6-di-tert-butyl-p-cresol on insulating properties of vegetable insulating oil for transformers [J]. Insulating Materials, 2021, 54(1): 7-12.

Study on the Preparation of Natural Ester Insulating Oil from High-Acid-Value Waste Cooking Oil Based on Multi-Stage Coupled Refining Process

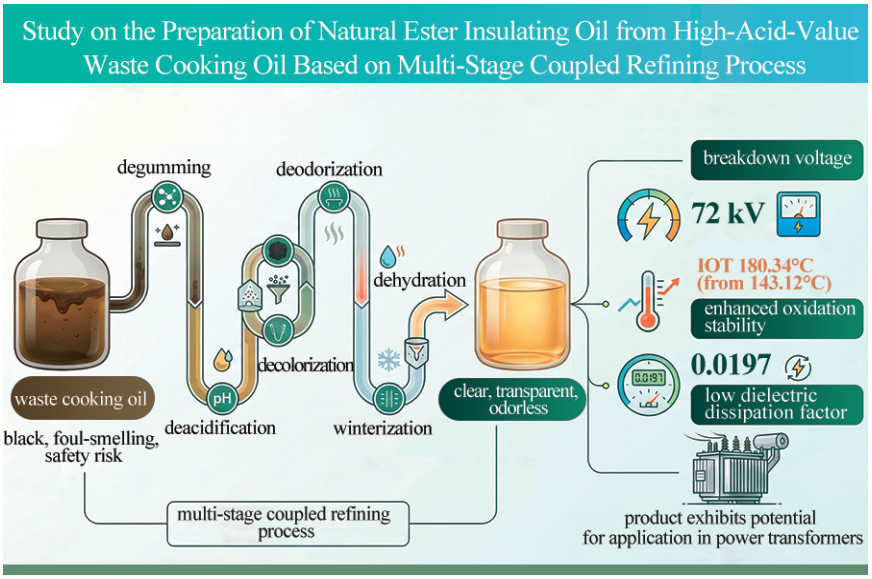
HUANG Qingdan[1], LI Guoqing[2], CHEN Yuqing[1], SONG Haoyong[1], LI Yida[1], WANG Tingyan[1], YU Binxun[2*]

1. *Electrical Power Test & Research Institute of Guangzhou Power Supply Bureau, Guangzhou* 510000, *China*;
2. *School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an* 710119, *China*

Highlights

- Natural ester insulating oil conforming to national or international standards was prepared from waste cooking oil through a series of steps including degumming, alkali refining deacidification, decolorization, deodorization, dehydration, and winterization.
- The prepared insulating oil exhibited excellent insulating properties, achieving a breakdown voltage of 72 kV and a dielectric dissipation factor of 0.0197.
- The antioxidant performance of the insulating oil was improved by using 2, 6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT), resulting in an increase in the initial oxidation temperature (IOT) from 143.12℃ to 180.34℃ in testing

Graphical Abstract



Abstract: Traditional natural ester insulating oils are predominantly prepared from edible vegetable oils such as soybean and rapeseed oil, which presents challenges including high production costs and the potential conflict with food resources ("competition with humans for grain"). China's catering industry generates a substantial quantity of waste cooking oil annually. The resource utilization of this waste is of great significance for environmental protection, food safety, and achieving the "dual carbon" goals. However, waste cooking oil is characterized by a high degree of degradation, complex impurity composition, and high acid value, posing significant challenges for its use as a feedstock to produce high-performance insulating oil. This study aims to develop an efficient multi-stage coupled refining process tailored for highly degraded waste cooking oil, enabling its conversion into natural ester insulating oil that meets the quality standards for power transformer use. The influence of key process parameters on the refining efficiency will be investigated, and the physicochemical properties, electrical characteristics, and oxidation stability of the resulting product will be systematically characterized.

A multi-stage coupled refining process comprising "phosphoric acid degumming—alkali refining deacidification—adsorptive synergistic decolorization/deodorization/dehydration—winterization" was constructed based on the characteristics of waste cooking oil. Through designed parallel experiments, the key parameters of each step were systematically optimized: the effect of phosphoric acid dosage (0—0.8%) on the amount of gum precipitate was investigated; the influence of different excess alkali levels (0—1.2%) on the acid value after deacidification and the oil conversion rate was studied; the decolorization efficiencies of activated carbon and activated white clay at various temperatures (60, 90 120° C) and durations were compared. Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) was employed to evaluate the decolorization effect, while Fourier transform infrared spectroscopy

(FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) were used to confirm the chemical structure of the refined product. Oxidation stability experiments were conducted in accordance with the NB/SH/T 0811 standard, and pressure differential scanning calorimetry (PDSC) was utilized to assess the improvement in the initial oxidation temperature (IOT) of the oil upon the addition of 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT).

The optimal process parameters were determined as follows: in the degumming stage, the addition of 0.6% phosphoric acid at 70℃ yielded a gum precipitate amount of 440 mg/kg; in the alkali refining deacidification stage, the use of a 20% NaOH solution with an excess alkali level of 1.2% reduced the acid value from an initial 21.04 to 0.024 mg KOH/g; in the decolorization stage, activated carbon was selected as the preferred adsorbent, achieving a decolorization rate of 75.1% after adsorption at 90℃ for 60 min. Spectroscopic analysis confirmed that the refined product retained a complete triglyceride structure with low impurity content. All indicators of the prepared natural ester insulating oil complied with the requirements of the DL/T 1811—2018 standard: the appearance was clear and transparent; the power frequency breakdown voltage (2.5 mm) reached 72 kV, significantly exceeding the standard limit (≥40 kV); the dielectric dissipation factor (90℃) decreased to 0.0197, outperforming the standard requirement (≤0.04); the acid value was 0.024 mg KOH/g; the kinematic viscosity (40℃) was 29.62 mm^2/s; the flash point was 292℃; the fire point was 329℃; and the pour point was −13℃. Oxidation stability tests revealed that after the addition of 0.3% BHT, the initial oxidation temperature (IOT) of the oil increased from 143.12℃ to 180.34℃. The overall yield of the entire refining process was 43%.

This study successfully established a multi-stage coupled refining process tailored for high-acid-value waste cooking oil, demonstrating the technical feasibility of converting highly degraded waste cooking oil into high-performance natural ester insulating oil. The prepared insulating oil exhibited excellent performance in core properties such as breakdown voltage, dielectric dissipation factor, and oxidation resistance, providing a new pathway for the high-value resource utilization of waste cooking oil. However, the current chemical alkali refining process limits the yield due to saponification reactions. Future research will focus on exploring physical refining technologies such as molecular distillation to improve the yield, and will conduct in-depth investigations into the long-term aging characteristics of the oil-paper insulation system as well as economic assessments for engineering applications.

Keywords: waste cooking oil; refining process; natural ester insulating oil; insulation performance