

ПАРОТУРБИННЫЕ, ГАЗОТУРБИННЫЕ,
ПАРОГАЗОВЫЕ УСТАНОВКИ
И ИХ ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОГНЕСТОЙКИХ МАСЕЛ
И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

© 2023 г. Р. В. Акулич^a *, Н. В. Аржиновская^a

^aВсероссийский теплотехнический институт, Автозаводская ул., д. 14, Москва, 115280 Россия

*e-mail: RVAkulich@vti.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

В середине прошлого века на отечественных, а также на некоторых зарубежных электрических станциях широкое распространение получило огнестойкое масло ОМТИ (огнестойкое масло теплотехнического института), технология изготовления которого была разработана сотрудниками Всероссийского теплотехнического института (ВТИ). Масло ОМТИ отличают высокие огнестойкие качества, хорошие смазочные свойства, высокая термоокислительная и гидролитическая стабильность, длительный срок службы. Его недостатком, как и любых фосфорных эфиров, является чувствительность к присутствию воды и повышенным температурам, воздействие которых приводит к разрушению жидкости с образованием продуктов кислого характера. Этот процесс является “автокатализическим” с довольно быстрым достижением неприемлемого уровня кислотности, при котором может потребоваться замена масла. В настоящее время с учетом того, что огнестойкие масла широко применяются, но при этом имеют высокую стоимость, весьма актуальными становятся вопросы сопровождения эксплуатации огнестойких масел, а также продления их ресурса. Кроме того, немаловажным является поиск эффективных способов восстановления качественных характеристик отработанных масел, накопленных на предприятиях энергетики, в целях их повторного использования в качестве гидравлической жидкости или сырья для получения нового масла. Для продления ресурса эксплуатируемых, а также восстановления до требуемых характеристик отработанных масел нужны маслоочистительные установки, на которых происходит сорбционная очистка жидкостей и удаляются кислые продукты деструкции, при этом для обеспечения эффективности реализуемых процессов сорбент должен соответствовать определенным критериям. Следует отметить, что от устойчивой работы энергетической отрасли зависит энергетическая безопасность государства, поэтому необходимо приступить к созданию рецептур огнестойких масел нового типа на основе *трет*-бутилфенилов, а также к разработке технологии их производства и оценке возможности реализации процесса на существующих промышленных химических площадках. Изготовление масел нового типа должно сопровождаться разработкой соответствующей нормативной документации.

Ключевые слова: огнестойкие жидкости, масло ОМТИ, триарилфосфаты, триксиленилфосфаты, деградация, гидролиз, кислотное число, оксихлорид, регенерация, огнестойкое масло нового типа

DOI: 10.56304/S0040363623110012

Огнестойкие жидкости применяются в различных сферах человеческой деятельности: на объектах атомной и тепловой энергетики (системы смазки и регулирования турбин), военно-промышленного комплекса (турбодвигатели самолетов, подводных лодок, авианосцев, ледоколов и пр.), нефтегазодобывающей промышленности (в системах натяжения морских платформ, в оборудовании для бурения в Арктике и др.).

Сырьем для получения огнестойких масел являются различные фракции, получаемые в процессе крекинга каменных углей. Согласно принятой классификации, огнестойкие синтетические

жидкости на основе сложных эфиров фосфорной кислоты относятся к гидравлическим жидкостям, в группе которых отдельно выделяют турбинные масла. Наиболее широкое распространение получило огнестойкое масло ОМТИ. Масло получают способом этерификации оксихлорида фосфора смесью ксиленолов, в которой главным компонентом является 3,5-ксиленол. Его применяют в системах смазки и регулирования современных турбоагрегатов большой мощности [1]. Масло ОМТИ обладает высокими огнестойкими качествами, хорошими смазочными свойствами, высо-

кой термоокислительной и гидролитической стабильностью, имеет длительный срок службы [1].

Недостатком огнестойких масел является их чувствительность к присутствию воды и повышенным температурам, под воздействием которых в процессе эксплуатации происходит гидролиз масла с образованием жирных кислот и фенолов. При этом повышается кислотное число масла и образуются смолистые отложения на внутренних поверхностях оборудования. В результате может потребоваться замена масла.

В настоящее время на российских ТЭС и АЭС применяются огнестойкие масла только зарубежного производства (маки Reolube OMTI, Reolube 46RS и Fyrquel-L), которые, как и масло ОМТИ, являются жидкостями на основе триксиленилфосфатов. Сегодня потребность в России в огнестойком масле ОМТИ (цена 2.7–2.9 млн руб/т) составляет примерно 700 т/год.

Российские энергетические компании вынуждены закупать огнестойкие турбинные масла у зарубежных производителей, в результате чего вся отечественная энергетика поставлена в зависимость от иностранных поставщиков. Причины этого следующие:

ОМТИ в России в настоящее время не производится вследствие потерь в 90-х годах прошлого века сырьевой и производственной базы;

существующие отечественные промышленные площадки не приспособлены к производству продукции на базе оксихлорида фосфора, который относится к I классу опасности, и при работе с этим веществом предъявляются специальные требования к технике безопасности и очистке стоков;

отсутствует современная отработанная отечественная технология производства ОМТИ.

Снижение импортозависимости и увеличение ресурса эксплуатационных огнестойких масел являются важнейшими стратегическими задачами.

Триксиленилфосфаты, обладающие мутагенной и репродуктивной токсичностью, внесены в список претендентов на включение в перечень особо опасных веществ, и в будущем существует риск ограничений на производство и обращение масел на основе 3,5-диметилфенилфосфатов. В связи с этим актуальной является организация производства огнестойких масел новых поколений с использованием синтетических фенолов и *трет*-бутилфенолов – так называемых “бутилированных” масел, обладающих меньшей токсичностью и менее сложных в производстве. Создание нового типа огнестойкого масла – процесс не

простой и не быстрый. В первую очередь необходимо оценить риски, которые могут возникнуть при переходе на бутилированные масла.

Налаживание или восстановление производства огнестойких масел в России – вопрос не одного дня. Очевидным является следующее: до момента восстановления и организации крупнотоннажного производства огнестойких масел независимо от того, какой будет основа – метиловые или бутиловые эфиры, необходимо приложить максимум усилий к тому, чтобы продлить ресурс масел, находящихся в эксплуатации, а также попытаться восстановить качественные характеристики отработанных масел, накопленных на предприятиях энергетики в значительном количестве (10000–15000 т).

Способы утилизации отработанных масел на предприятиях – это либо продажа масла как неликвидного материала, либо его сжигание, что очень экономически неэффективно.

К основным физико-химическим показателям качества ОМТИ, чаще всего требующим восстановления, относят:

кислотное число, которое свидетельствует о наличии в масле любого кислого вещества [1]. В процессе эксплуатации при окислении масла кислородом воздуха кислотное число постепенно возрастает, происходит выделение продуктов, которые способны вызывать коррозию оборудования, контактирующего с маслом. Когда кислотное число становится выше 0.5 мг КОН/г, скорость окисления увеличивается в 4–5 раз, сильно возрастает количество шлама, ухудшается стабильность масла;

содержание механических примесей – частиц твердых веществ, присутствующих в масле во взвешенном состоянии или в виде осадков и не вступающих в химическое взаимодействие с ним [1]. Наиболее опасны твердые абразивные частицы, царапающие и истирающие металлические поверхности, образующие задиры на трущихся поверхностях и способствующие их быстрому износу. Механические примеси вызывают засорение трубопроводов и фильтров;

содержание шлама – нерастворимых в масле продуктов. Основной причиной появления шлама является термоокислительное старение масла, интенсивность которого зависит от условий его эксплуатации. Продукты старения (различные кислоты и полимерные вещества) накапливаются в масле, выпадают в осадок, оказывая отрицательное воздействие на состояние оборудования. Процесс образования шлама ускоряется при повышении температуры и наличии в масле воды;

Результаты очистки эксплуатационного огнестойкого масла с исходным кислотным числом 1.10 мг КОН/г

Сорбционный материал	Кислотное число, мг КОН/г	Степень очистки, %
Na ₂ CO ₃ + силикагель КСКГ	0.14	87.3
Цеолит + силикагель АСКГ	0.98	10.9
Ионообменная смола	0.03	97.3

содержание воды, в присутствии которой ускоряются окислительные процессы, изменяется вязкость масла, нарушается его нормальная циркуляция в системе. Наличие воды способствует интенсивному гидролизу масла с образованием продуктов разрушения кислого характера, которые, в свою очередь, катализируют этот процесс, вызывая дальнейшее разрушение масла и коррозию оборудования. При испарении воды содержащиеся в ней соли откладываются на поверхности оборудования, увеличивая его занос [1].

Таким образом, для обеспечения требуемого качества масла необходимо поддерживать на должном уровне кислотное число, избегать длительного обводнения масла и контролировать количество механических примесей [2, 3].

В настоящее время для регенерации отработанных масел предлагаются разнообразные установки, действие которых основано на использовании различных способов и их сочетаниях. Все известные способы восстановления характеристик качества масел базируются на следующих методах:

физических (отстой, фильтрование, водная промывка, сепарация, воздействие силовых полей);

химических (сернокислотная очистка, щелочная очистка);

физико-химических (коагуляция, адсорбционная очистка).

Перечисленные методы имеют недостатки, связанные со свойствами применяемых реагентов и твердых адсорбентов (не полностью извлекаются из очищаемого продукта, загрязняют его, требуют предварительной подготовки, имеют большую инерционность, вызывают сложности при замене, не очищают от всего спектра загрязнений). В процессе очистки в масле могут образовываться "металлические мыла", которыедерживают воздух. Сжатие пузырьков воздуха в насосах системы регулирования приводит к эффекту "дизелирования", т.е. высоким местным перегревам, вызывающим дальнейшее разложение жидкости.

Идеальный твердый адсорбент должен удовлетворять следующим требованиям:

не вносить в очищаемое масло растворимые загрязнения и механические примеси;

эффективно и быстро снижать кислотное число, удаляя из масла катионы металлов и анионы кислот;

быть легко заменяемым и утилизируемым;

может использоваться без предварительной подготовки;

обеспечивать высокий выход восстановленного продукта (желательно не ниже 90%);

иметь низкую стоимость.

В лаборатории ВТИ были исследованы следующие природные и синтетические материалы, обладающие сорбционными свойствами: активный оксид алюминия, цеолит, силикагель, различные иониты. Наиболее эффективными для снижения кислотного числа оказались ионообменные смолы, одной загрузкой которых удалось уменьшить кислотное число в 3 раза, и это, как показали эксперименты, не предел [4]. В таблице приведены результаты восстановления кислотного числа образца эксплуатационного огнестойкого масла с использованием различных сорбционных материалов.

Затем была проведена работа по определению типа максимально эффективного ионита. В лабораторных условиях были протестираны слабо- и сильноосновные аниониты, сильноакислотный катионит и смесь сильноосновного анионита и сильноакислотного катионита, взятых в пропорции 1.2 : 1.0. Максимальное снижение кислотного числа было достигнуто с помощью смеси анионит-катионит при выходе очищенного продукта 95%. Таким образом, требованиям, предъявляемым к сорбирующему веществам, наиболее соответствуют ионообменные смолы.

Процессы ионного обмена основаны на способности ионитов задерживать загрязнения, диссоциирующие в растворенном состоянии на ионы. Поскольку в масле в процессе работы накапливаются и катионы металлов, и анионы слабых и сильных кислот, то для удаления этих загрязнений необходимо комплексное применение как катионитов (смолы, поглощающие ионы металлов), так

*a)**б)*

Модификация 1 (*а*) и 2 (*б*) маслоочистительной установки

и анионитов (смолы, поглощающие анионы сильных и слабых кислот).

Использование ионообменных смол для восстановления качества фосфатных эфиров представляется достаточно перспективным.

Согласно опыту ВТИ по регенерации огнестойких масел на двух энергообъектах, ориентировочные затраты на регенерацию огнестойкого масла, в том числе на снижение кислотного числа, извлечение катионов металлов, осушку и механическую фильтрацию, составляют 500–900 тыс. руб/т (затраты зависят от степени загрязнения масла и удаленности энергообъекта). Экономия финансовых вложений при отсутствии необходимости приобретать свежее масло составит около 3 млн руб/т.

Увеличение жизненного цикла эксплуатируемых огнестойких жидкостей и восстановление качества отработанных масел позволят энергетическим предприятиям на длительный период отказаться от приобретения свежего или промывочного масла [5]. Но в настоящее время у большинства энергетических предприятий нет возможности продлить ресурс огнестойкого масла. Маслохозяйства ОМТИ на ТЭС и АЭС, созданные 30–40 лет назад, оснащены устаревшим оборудованием, не позволяющим удалить из масла все нежелательные продукты окисления и гидролиза, и нуждаются в реконструкции.

Чтобы решить задачу увеличения срока службы огнестойких жидкостей, требуется системный подход, гидросистемы турбин и централизованных маслохозяйств должны быть оснащены современным оборудованием для регенерации масла, которое позволяет поддерживать кислотное число на должном уровне, очищать масло от механических примесей, производить его качественную осушку [5]. Для этого необходимо создать установку модульного исполнения, в состав которой входило бы высокопроизводительное оборудование для низкотемпературной вакуумной осушки и фильтрации. Блок фильтрации должен включать в себя малогабаритный модуль ионного обмена, который обеспечивал бы регенерацию огнестойкого масла на протяжении всего срока его эксплуатации без слива из системы ("на ходу"). Также целесообразно создать аналогичную установку для маслохозяйств, выполняющих очистку ОМТИ после слива его из системы. Сотрудники ВТИ разработали такую установку в нескольких модификациях (см. рисунок), которая в настоящее время успешно эксплуатируется на энергетических объектах.

Благодаря увеличению ресурса эксплуатируемых масел, восстановлению качества жидкостей, накопленных в маслохозяйствах, появится время, которое требуется для поиска сырья, содержащего-

го нужную ксиленильную фракцию, строительства или восстановления промышленных объектов, необходимых для возрождения производства ОМТИ на территории России. Острая необходимость восстановления производства очевидна для специалистов. Будут или нет приняты ограничения в обороте масел на основе 3,5-диметилфенилфосфатов, пока не известно, а работать нужно здесь и сейчас.

Параллельно нужно вести исследования по синтезу масел-аналогов на основе *трет*-бутилфенилов, но принимать новое масло как панацею, ссылаясь на сложность производства и повышенную токсичность 3,5-диметилфенилфосфатов, не стоит.

Опыт эксплуатации показывает, что ОМТИ, изготовленное в СССР и содержащее в составе требуемое количество 3,5-ксиленолов, работало без замечаний по 10–15 лет [6]. Например, на Кольской АЭС промышленная эксплуатация ОМТИ была начата в 1983 г. и продолжалась без его замены в течение 15 лет. С 1988 по 2003 г. осуществлялась эксплуатация ОМТИ без замены в системе регулирования ГРЭС-24 (энергоблок 310 МВт) ПАО “Мосэнерго” [6]. Срок эксплуатации масла Reolube ОМТИ, изготовленного по лицензии, в 1.5–2.0 раза меньше, вероятно, потому, что оно имеет большое содержание “дешевых” фракций. При этом на энергоблоках мощностью 800 и 1000 МВт процесс старения масла происходит еще быстрее, возможно, оказывается воздействие более сильных электромагнитных полей на “дешевые” составляющие лицензионного масла.

Возникает вопрос: насколько долгим будет жизненный цикл “бутилированного” масла в условиях реальной эксплуатации, не потребуется ли более частая его замена? В любом случае недопустимо вводить в эксплуатацию масла новых типов без проведения достаточного объема научных исследований, стендовых и опытно-промышленных испытаний, разработки на их основе новой соответствующей нормативно-технической и методической документации. Обязательным должно быть согласование указанной документации с разработчиками масел, изготовителями оборудования, для применения в котором они предназначены, а также с предприятиями, занимающимися эксплуатацией [6].

ВЫВОДЫ

- Более чем 50-летний опыт эксплуатации огнестойких жидкостей и масел на основе триксиленилфосфатов доказал, что они обладают хорошими эксплуатационными свойствами.

- Сыревая и производственная базы для получения ксиленольных масел типа ОМТИ в настоящее время в России отсутствуют.

- Из-за наличия токсичных компонентов в составе масел существует риск, что в долгосрочной перспективе их производство и обращение будут сильно ограничены.

- Альтернативой для возобновления производства огнестойких масел в России на базе отечественного сырья представляются “бутилированные” масла – смешанные полные фосфаты незамещенного фенола и *трет*-бутилфенола.

- Продление эксплуатационного ресурса ОМТИ позволит выиграть время, чтобы возобновить производство масел в России и подготовить энергетическую отрасль к переходу на использование “бутилированных” масел.

- Обработка огнестойких масел с помощью ионитов даст возможность значительно продлить ресурс масел, находящихся в эксплуатации, а также вернуть в оборот отработанные масла, накопленные в маслозаводах.

- Увеличение срока службы огнестойких жидкостей должно предусматривать оснащение гидросистем турбин и централизованных маслозаводов современным оборудованием для регенерации масла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Огнестойкие** турбинные масла / К.И. Иванов, Г.Д. Вилянская, Ю.Д. Зильбер, М.З. Хейфец, М.С. Фрагин, И.Д. Гадаскина; под ред. К.И. Иванова. М.: Химия, 1974.
- СТО 70238424.27.100.053-2013.** Энергетические масла и маслозаводы электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования. 2-е изд. М.: НП ИНВЭЛ, 2013.
- РД ЭО1.1.2.05.0444-2016.** Требования к эксплуатации, организации и проведению испытаний трансформаторных и турбинных масел на атомных станциях (с изм. 1–3). М.: АО “Концерн Росэнергоатом”, 2016.
- Регенерация** отработанного огнестойкого турбинного масла на основе триксиленилфосфатов / А.П. Чуприна, Н.В. Аржиновская, Н.М. Первушина, С.К. Моисеев // Электрические станции. 2021. № 11. С. 11–15.
- Технология** комплексной очистки огнестойких масел / В.В. Мартынов, Н.В. Аржиновская, Н.М. Первушина, В.А. Петрухин, А.Б. Пономарёв, С.К. Моисеев // Теплоэнергетика. 2021. № 10. С. 45–52. <https://doi.org/10.1134/S0040363621100027>
- Вайнштейн А.Г.** Российские огнестойкие турбинные масла: создание, освоение производства и 45-летний опыт эксплуатации в энергетическом оборудовании ТЭС и АЭС // Новое в российской энергетике. 2011. № 6. С. 30–39.

Problems Connected with Operation of Fire-Resistant Oils and Ways for Solving Them

R. V. Akulich^a, * and N. V. Arzhinovskaya^a

^a All-Russia Thermal Engineering Institute, Moscow, 115280 Russia

*e-mail: RVAkulich@vti.ru

Abstract—In the mid 20th century, type OMTI fire-resistant oil (fire-resistant oil of the thermal engineering institute), whose production technology was developed by specialists of the All-Russian Thermal Engineering Institute (VTI), received wide use at Russian and also at some foreign power plants. Type OMTI oil is distinguished by its high fire-resistant qualities, good lubrication properties, high thermal oxidation and hydrolytic stability, and long service life. Its drawback, as of any phosphorus esters, is sensitivity to the presence of water and increased temperatures, the action of which destructs the fluid with generation of acidic products. This process is “autocatalytic” in nature with a rather quickly reached unacceptable acidic level, at which the replacement of oil may be required. Nowadays, in view of the fact that fire-resistant oils are widely used but have a high cost, matters concerned with supporting the operation of fire-resistant oils and also extending their service life are becoming of much relevance. Another important issue is searching for efficient methods to restore the qualitative characteristics of spent oils that have been accumulated at power industry enterprises with the aim of repeatedly using them as hydraulic fluid or raw material for obtaining new oil. For extending the service life of operating oils and restoring spent oils to the required characteristics, oil purification plants, in which the fluids are subjected to sorption purification and acid destruction products are removed, are required. To ensure the effectiveness of the implemented processes, the sorbent must comply with certain criteria. It should be noted that stable operation of the power industry is essential for the energy security of the state; therefore, it is necessary to commence work on developing the compositions of a new type of fire-resistant oils on the basis of *tert*-butylphenols and also elaborating the technology for manufacturing them and estimating the possibility to implement the process at existing industrial chemical sites. The manufacture of the new type of oils must be accompanied by the development of corresponding regulatory documents.

Keywords: fire-resistant fluids, OMTI oil, triaryl phosphates, trixylenil phosphates, degradation, hydrolysis, acid number, oxychloride, regeneration, fire-resistant oil of a new type