ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА, 2025, № 9, с. 16–25

ПАРОТУРБИННЫЕ, ГАЗОТУРБИННЫЕ, ПАРОГАЗОВЫЕ УСТАНОВКИ И ИХ ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ОГНЕСТОЙКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2025 г. Р. В. Акулич[a], *, Е. А. Шорина[a], Н. В. Аржиновская[a]

[a]Всероссийский теплотехнический институт (ВТИ), 3-й Автозаводский проезд, д. 4, корп. 1, Москва, 115280 Россия

**e-mail: RVAkulich@vti.ru*

Поступила в редакцию 13.03.2025 г.
После доработки 04.04.2025 г.
Принята к публикации 24.04.2025 г.

На сегодняшний день в нормативно-технических документах, содержащих требования к качеству огнестойких жидкостей, отсутствует единое понятие о браковочных показателях масла, при достижении предельных значений которых эксплуатация масла запрещена. В этой связи возникают сложности с принятием решения о продлении эксплуатационного ресурса огнестойких жидкостей. На некоторых объектах применяются масла с кислотным числом 3 мг КОН/г и выше, что значительно снижает надежность работы маслонаполненного оборудования электростанции, вплоть до развития аварийных ситуаций. В статье подробно рассмотрены процессы разрушения огнестойких жидкостей на основе триарилфосфатов и условия фосфатирования металлов. Приведены результаты исследований поверхностей стальных пластин после проведения анализа по определению коррозионных свойств масел в соответствии с ФР.1.31.2010.08899 “Методика выполнения измерений антикоррозионной характеристики проб минеральных и огнестойких (типа ОМТИ) турбинных масел” (свидетельство об аттестации № МВИ 60-09 от 17.11.2009). Показано, что при применении масел с предельным значением кислотного числа на поверхности стальных купонов образуется пленка, состоящая из фосфатов железа, с одновременным протеканием процесса поликонденсации продуктов разложения масла. В совокупности это приводит к некорректному определению такого критерия качества масла, как коррозия на стальных пластинах. Представлены результаты исследований отложений, отобранных из различных узлов системы смазки турбоагрегата, свидетельствующие о неизбежном снижении надежности маслосистемы при эксплуатации масла с высоким значением кислотного числа.

Ключевые слова: огнестойкая жидкость, триарилфосфаты, кислотное число, коррозия на стальных пластинах, фосфатирование металла, фенол, поликонденсация, элементный анализ

DOI: 10.56304/S0040363625600211

В связи со сложившейся геополитической ситуацией и уходом с российского рынка европейских производителей огнестойких жидкостей, используемых в системах смазки и регулирования крупных энергоблоков, остро встал вопрос о продлении эксплуатационного ресурса огнестойких масел и достоверности критериев оценки их качества.

Основными нормативными документами, которыми руководствуются энергетические предприятия, применяющие огнестойкие масла, являются Правила технической эксплуатации [1], Руководство по эксплуатации “Проведение работ по маслосистемам турбоагрегатов при применении огнестойкого масла” [2] и СТО 70238424.27.100.053-2013 “Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования” [3]. В этих документах предъявляются различные требования к браковочным показателям огнестойких масел.

Так, согласно [1], “огнестойкие турбинные масла, показатели качества которых достигли предельно допустимых значений, установленных техническим руководителем с учетом требований документации организации – изготовителя оборудования, должны быть отправлены на регенерацию или утилизацию”.

Из Руководства по эксплуатации [2], являющегося документом организации – изготовителя турбинного оборудования, также следует, что любой из перечисленных (в тексте документа) показателей может быть браковочным при достижении предельно допустимого значения.

Характеристики огнестойких масел, используемых на некоторых энергетических объектах

Дата отбора пробы	Исследуемая жидкость	Кислотное число, мг КОН/г	Коррозия на стальных пластинах, г/м^2	Примечание
20.03.2019	Fyrquel-EHC-plus свежее	0.040	24.6	От партии № 2271-34-24
04.03.1019	Reolube OMTI из системы регулирования	1.450	1.8	–
20.09.2019	Reolube OMTI из системы смазки	3.400	4.0	–
18.05.2020	ОМТИ™ производства ICL свежее	0.048	8.6	Партия № 19240D0101

В [3] указано, что “при превышении нормативных требований по показателям “кислотное число” и/или “содержание водорастворимых кислот” основным браковочным является требование по показателю “коррозия на стальных пластинах”.

В результате возникает неопределенность в вопросе продления срока службы огнестойкого масла. Предприятия продолжают эксплуатировать в системах регулирования и смазки огнестойкие жидкости с кислотным числом, превосходящим нормируемые значения, ориентируясь на коррозионные свойства масла, соответствующие нормативным требованиям.

Очевидно, что при увеличении кислотности должна повышаться интенсивность коррозионных процессов. Но иногда в условиях повышенной кислотности огнестойких масел эти процессы выражены слабо. И наоборот, в некоторых случаях при очень низких значениях кислотного числа определяются очень высокие значения показателя “коррозия на стальных пластинах”.

В подтверждение этому в таблице приведена небольшая выборка по качественным показателям огнестойких масел, применяемых на некоторых энергетических объектах.

Если при очень низких значениях кислотного числа у масел, особенно у свежих, определяются высокие коррозионные свойства, то это свидетельствует либо о нарушении этапов технологического процесса производства масла, либо о плохом качестве используемого сырья. Такое масло, безусловно, должно выбраковываться по показателю “коррозия на стальных пластинах” при нормальном значении кислотного числа.

Сложнее обстоит дело с маслами, достигшими предельного значения кислотного числа или превосходящим его. Кислотное число высокое, но при этом коррозионные свойства таких масел соответствуют нормативным значениям для эксплуатационной огнестойкой жидкости. Возникает вопрос: какой показатель в этом случае считать браковочным – коррозию на стальных пластинах или кислотное число?

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В СИСТЕМАХ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ НА ОГНЕСТОЙКИХ МАСЛАХ

Для ответа на вопрос следует подробнее рассмотреть реакции, которые протекают в системах, функционирующих с использованием огнестойких масел на основе триарилфосфатов.

В процессе работы систем масла подвергаются циклическому температурному воздействию, окислению кислородом воздуха, влиянию атмосферной влаги или воды, поступающей в объем масла в результате неисправности маслоохладителей систем регулирования или неплотностей уплотнений турбины. Самый опасный из перечисленных факторов – вода, которая приводит к разрушению молекулы триарилфосфата при гидролизе с образованием продуктов кислого характера, катализирующих дальнейший процесс разрушения огнестойкой жидкости. На рис. 1 представлена схема полного гидролиза трифенилфосфата [4].

Под воздействием воды от молекулы трифенилфосфата отщепляется сначала одна фенильная группа с образованием моногидроксидифенилфосфата, а затем вторая – с образованием дигидроксимонофенилфосфата, при отщеплении третьей фенильной группы образуется ортофосфорная кислота. Обычно реакция не протекает дальше двух первых стадий, так как необходимы очень жесткие условия для завершения гидролиза с образованием ортофосфорной кислоты.

По этой причине в масле накапливаются преимущественно слабые кислоты, относящиеся к

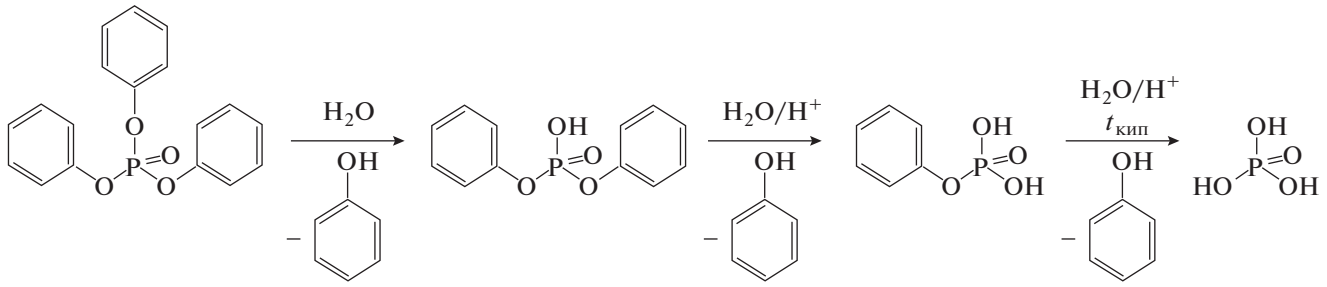


Рис. 1. Схема полного гидролиза трифенилфосфата.
$t_{кип}$ – температура кипения

фенольной группе. Считается, что они не оказывают большого влияния на качество масла, но если они содержатся в нем в значительном количестве в течение длительного времени (до нескольких лет), то вызывают коррозию незащищенных металлических элементов маслосистемы и, предположительно, участвуют в разрушении защитного фосфатного покрытия маслопроводов. Под их (кислотами) влиянием в объеме масла могут накапливаться железо, медь, цинк, никель, свинец, марганец и пр. Благодаря элементному анализу эксплуатационных масел можно также определить присутствие в них кальция, магния, натрия. Их наличие в масле является следствием попадания в систему охлаждающей воды через неплотности маслоохладителей. С водой в систему поступают и анионы сильных кислот: сульфаты, хлориды, нитраты и т.п., которые катализируют как коррозионные процессы, так и процессы гидролиза самого масла.

В зависимости от количества воды, поступившей в систему, температуры выпаривания и длительности температурного воздействия создаются те самые жесткие условия, при которых разрушение масла может протекать до конечной точки – образования ортофосфорной кислоты.

Возникает вопрос: что происходит в маслосистеме, работающей на огнестойком масле с кислотным числом, близким к нормативному значению или превышающим его при существенном содержании воды – около 1% и более?

Для начала нужно вспомнить о процессе фосфатирования маслопроводов, регламентируемом “Инструкцией по технологии монтажа маслопроводов турбоагрегатов” [5].

Фосфатирование – химическое воздействие на металл раствора фосфорной кислоты и ее кислых солей, в результате которого на поверхности металла образуются тонкие, довольно прочные пористые пленки малорастворимых фосфатов металлов.

Процесс состоит из следующих этапов: выполняется механическая очистка подготовленных к монтажу элементов маслопроводов от грата, окалины, ржавчины. Затем детали трубопроводов погружаются в ванну с 10–12%-ным раствором ортофосфорной кислоты для химической очистки и создания на их поверхности защитной пленки из нерастворимых соединений фосфора. Трубы выдерживаются в ванне в течение 2–4 ч при температуре раствора 40–60°С [5].

Не вдаваясь в теорию электрохимической природы фосфатирования, процесс формирования защитной пленки на металле можно представить следующим образом. При погружении в раствор ортофосфорной кислоты стальной детали начинается реакция травления металла с образованием первичной соли, реакция травления сопровождается выделением водорода:

$$Fe + 2H_3PO_4 \rightarrow Fe\left(H_2PO_4\right)_2 + H_2\uparrow.$$

Концентрация кислоты в зоне травления снижается, pH раствора повышается, дигидрофосфат подвергается гидролизу с образованием вторичных малорастворимых и третичных нерастворимых соединений:

$$3Fe\left(H_2PO_4\right)_2 \leftrightarrow 3FeHPO_4 + 3H_3PO_4;$$
$$3FeHPO_4 \leftrightarrow Fe_3\left(PO_4\right)_2 + H_3PO_4.$$

Образующаяся при гидролизе ортофосфорная кислота обеспечивает дальнейшее протекание процесса травления металла.

При высококачественной обработке трубопроводов на их внутренней поверхности создается очень тонкая защитная пленка (просвечивает металл), которая не смывается водой и маслом. Пленка имеет цвет от светло-серого до почти черного, ее толщина колеблется от 10 до 50 мкм. Согласно [5], пленка устойчива к окислению, но очень подвержена воздействию кислот и щелочей.



а) *б*)

Рис. 2. Металлические пластины после определения коррозионных свойств масла.
Пластина: *а* – А (масло с кислотным числом 5.95 мг KOH/г, коррозия на стальных пластинах – 13.3 г/м^2); *б* – Б (масло с кислотным числом 0.67 мг KOH/г, коррозия на стальных пластинах – 5.0 г/м^2)

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗНАЧЕНИЙ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОГНЕСТОЙКИХ МАСЕЛ

Понимая процессы гидролиза огнестойкого масла и образования на поверхности металлов защитных фосфатных покрытий, можно провести оценку влияния “кислого” масла на металлическую пластину в жестких условиях, а именно при определении коррозионных свойств масла по [6, 7].

На рис. 2 показан внешний вид стальных пластин после анализа. Использовались пластины стали марки Ст3 [8] размером (70.0 ± 0.1) × (12.0 ± ± 0.1) × (2.0 ± 0.1) мм. Условия испытаний были одинаковыми для обоих образцов: содержание воды 10%, температура 95°C, постоянная аэрация (расход O_2 равен 30 мл/мин), время выдержки пластин 30 ч.

Поверхность пластины Б блестящая, стального цвета, визуализируются небольшие коррозионные повреждения. На пластине А есть равномерное тонкое покрытие серого цвета, которое отсутствует только в зоне крепления образца. Следы коррозии на пластине визуально не определяются. Поверхности пластин были обезжирены толуолом и исследованы на сканирующем электронном микроскопе “Vega3LMH” производства фирмы Tescan, оснащенном системой энергодисперсионного микроанализа AZtecEnergy.

На рис. 3 представлен внешний вид пластины Б с увеличением, на поверхности не наблюдается каких-либо пленок и отложений, просматрива-

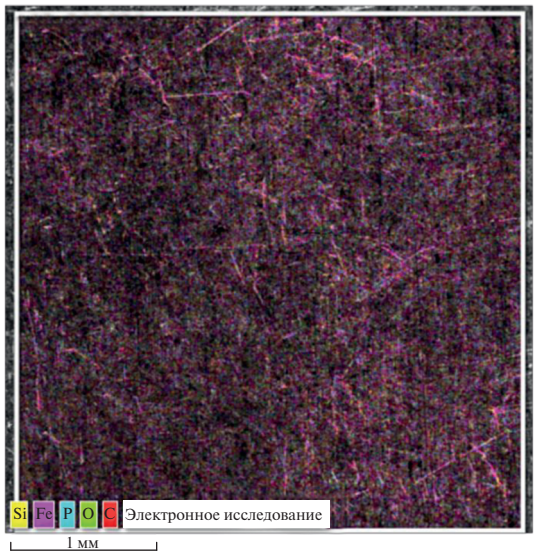


Рис. 3. Внешний вид пластины Б под увеличением

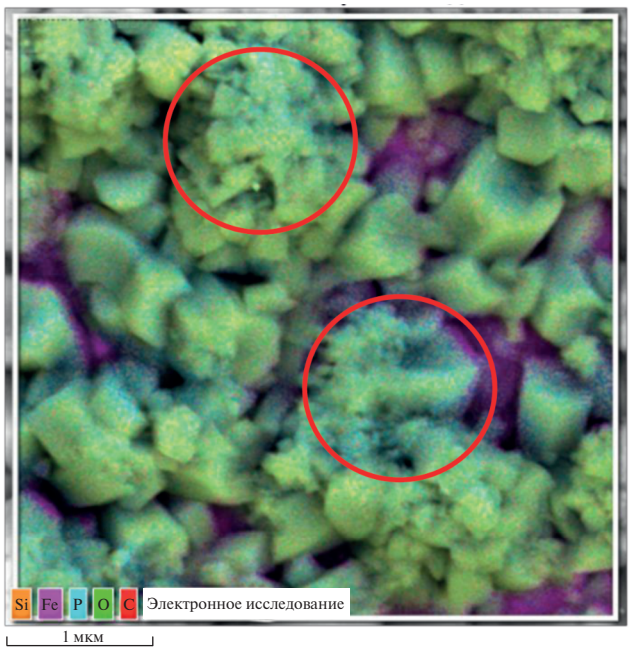


Рис. 4. Микроструктура поверхности пластины (кругами отмечены зоны смолоподобных вязких отложений)

ются только структура металла и ее дефекты. Вследствие этого такая пластина не представляет интереса для дальнейшего исследования.

Иначе обстоит дело с пластиной А. При оптическом приближении видно, что пленка обладает пористостью, характерной для процессов фосфатирования. Образовавшееся на пластине покрытие имеет сфероидальную структуру, присущую кристаллическим фосфатным покрытиям. Кроме пленки, имеющей ярко выраженную кристаллическую структуру, на пластине визуализируются зоны с гелеподобными отложениями, которые будут рассмотрены далее.

Микроструктура поверхности пластины показана на рис. 4, карта распределения химических элементов в сформировавшемся покрытии – на рис. 5. Кристаллы, образующие покрытие, состоят из кислородсодержащих соединений фосфора, в порах между кристаллами просвечивает металл.

После этого исследования пластина была обработана спиртом для демонстрации воздействия слабой кислоты на стойкость фосфатной пленки. На рис. 6 приведен вид покрытия пластины после спиртовой обработки.

На ее (пластины) поверхности хорошо визуализируются участки, с которых пленка смыта. Это подтверждает тот факт, что пленки, появляющиеся в процессе фосфатирования, неустойчивы в растворах слабых кислот, к которым относится спирт. Фенолы и гомологи его ряда также представляют собой слабые ОН-кислоты, но значительно превосходят по кислотности спирты из-за свойства стабилизации феноксид-аниона при делокализации отрицательного заряда с участием

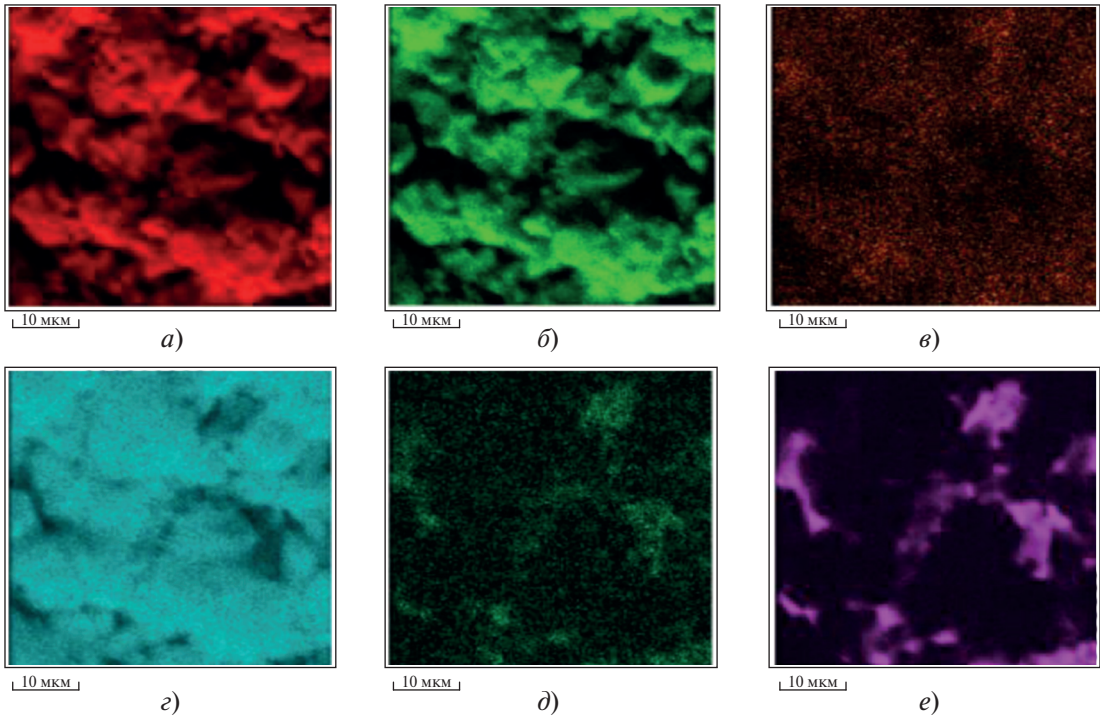


Рис. 5. Карта распределения химических элементов и их интенсивность в исследуемой зоне.
а – C; *б* – O; *в* – Si; *г* – P; *д* – Mn; *е* – Fe

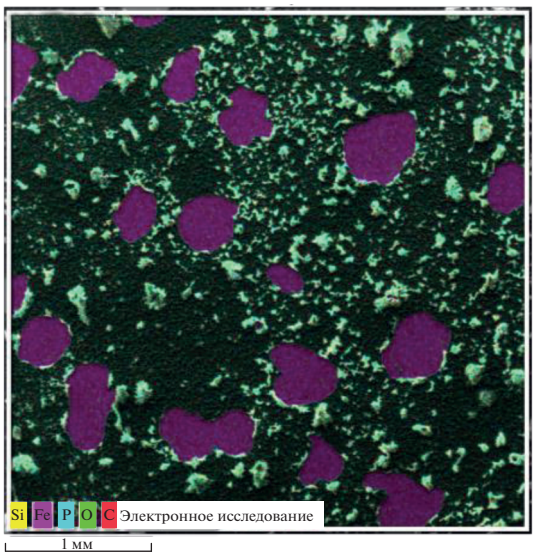


Рис. 6. Внешний вид покрытия пластины после обработки спиртом

ароматического кольца. Ранее высказанное предположение о частичном растворении защитной фосфатной пленки трубопроводов под влиянием фенолов, образующихся в результате гидролиза в огнестойком масле, подтверждается экспериментом.

Казалось бы, наблюдаемый эффект фосфатирования металлов при эксплуатации “кислого” масла должен быть выгодным с точки зрения недопущения развития коррозионных процессов в маслосистеме. Но в реальных условиях все обстоит по-другому.

При работе огнестойкой жидкости в ней накапливается целый спектр потенциально кислых продуктов как органического, так и минерального происхождения. При попадании в маслосистему значительного количества воды начинается интенсивный гидролиз этих веществ и масла. При этом кислоты разрушают фосфатную пленку маслопроводов и вызывают коррозию незащищенных элементов. В добавление к уже имеющимся катионам металлов в объем масла поступают железосодержащие соединения из фосфатной пленки. Одновременно под действием очень разбавленного раствора ортофосфорной кислоты, образующейся вследствие гидролиза огнестойкого масла, происходит процесс фосфатирования металлов, растворенных в масле.

В эти моменты в объеме масла можно наблюдать мелкодисперсную взвесь темно-серого цвета, обладающую ферромагнитными свойствами, очень похожую на угольную пыль. Со временем количество ее уменьшается, но это не означает, что она отфильтровывается штатными средствами очистки. Дисперсность такой взвеси имеет диапазон 1–2 мкм, это значит, что частицы существенно меньше пор фильтрующих материалов штатных фильтров тонкой очистки. Под действием силы тяжести взвесь оседает на дне маслобака, нижней образующей картеров подшипников и других элементах маслосистемы. Может даже показаться, что ничего не случилось: вода убрана, масло относительно прозрачное, кислотность может снизиться, коррозионные свойства соответствуют нормативным значениям. Но это “мнимое благополучие” длится ровно до того момента, пока в картерах подшипников не произойдет “накатка” этих отложений, сопровождающаяся повышением температуры металла из-за утонения масляного клина, усилением вибрации, абразивным истиранием баббита, появлением механических задиров на валу турбины. В результате потребуются дорогостоящий ремонт оборудования, очистка маслосистемы, замена масла.

Иногда в ходе описанного процесса в системе формируются смолоподобные вязкие отложения, которые на поверхностях системы конденсируются с образованием лака, вызывая нарушения в работе регулирующих клапанов и забивая сетки маслобака. На рис. 4 на поверхности пластины выделены зоны (окружностями) с такими отложениями, что свидетельствует о начале процессов лакообразования в масле.

На рис. 7 схематично представлен процесс поликонденсации продуктов деструкции масла,

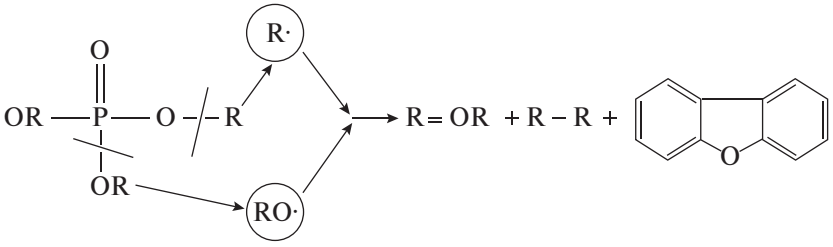


Рис. 7. Схема процесса поликонденсации

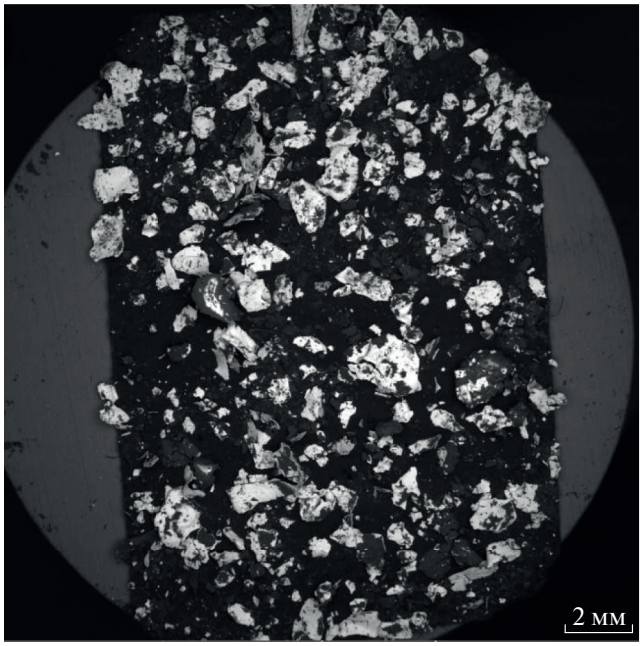


Рис. 8. Отложения из фильтров насоса гидроподъема

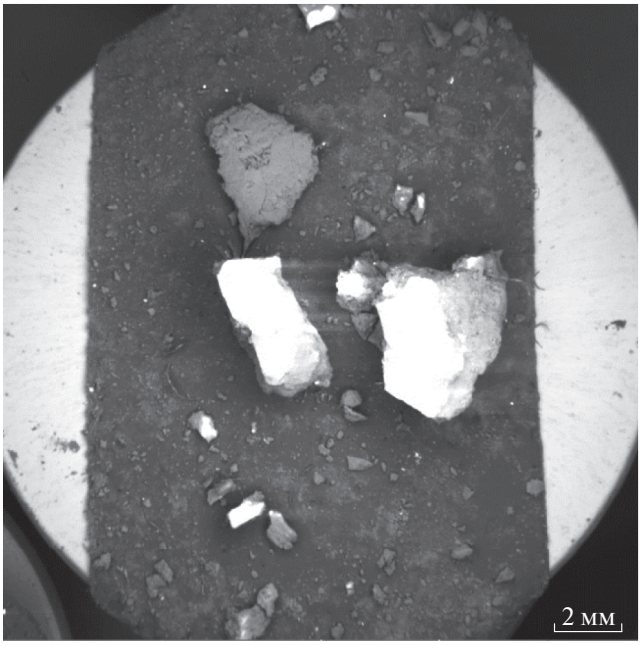


Рис. 9. Отложения из подшипника

который может протекать при эксплуатации кислого масла в условиях высоких температур и наличия воды [4].

Согласно [4], к продуктам термической деструкции относятся ненасыщенные углеводороды и кислые фосфатные эфиры, что указывает на то, что наиболее уязвимой является связь С–О. Окислительные процессы начинаются с реакции кислорода с алкильной частью замещенного ароматического кольца. При отсутствии алкильных заместителей в составе фенильного радикала деструкция начинается с термического разрыва связи Р–О. Окислительная деградация приводит в том числе к получению низкомолекулярных углеводородов и их производных, которые могут конденсироваться в лаки и гелеобразные осадки.

Описанные процессы стали причиной аварии на одном из энергообъектов. При вскрытии оборудования были обнаружены отложения на фильтре насосов гидроподъема (НГП), в подшипнике турбины и маслобаке системы смазки. На рис. 8–10 приведены фотоснимки этих отложений.

Как видно на рисунках, отложения имеют различную структуру:

с фильтров НГП они обладают зернистой структурой и представляют собой гранулы округлой формы с незначительной механической прочностью, что свидетельствует об уплотнении этих отложений под действием потока очищаемой среды;

из подшипника отложения плотные, с камневидным строением, имеют большую механическую прочность, что говорит о приложении к ним значительного внешнего воздействия;

отложения из маслобака системы смазки рыхлые, имеют пластинчатое строение, их можно растереть пальцами, что свидетельствует о

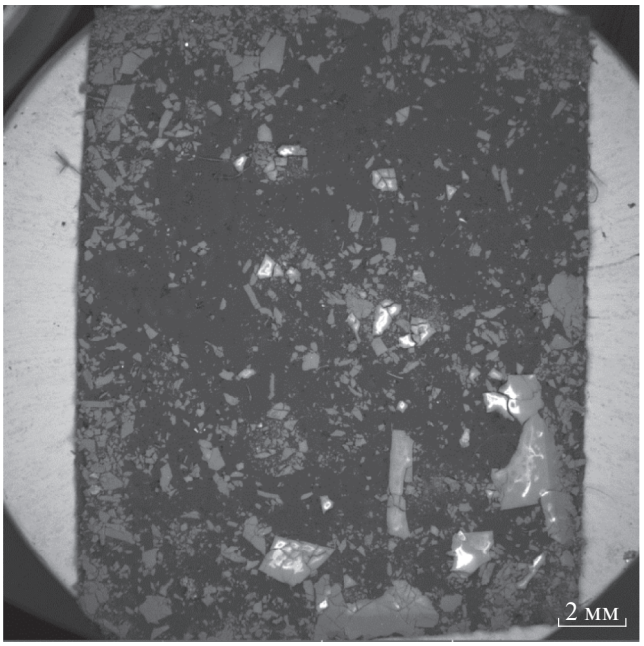


Рис. 10. Отложения из маслобака системы смазки

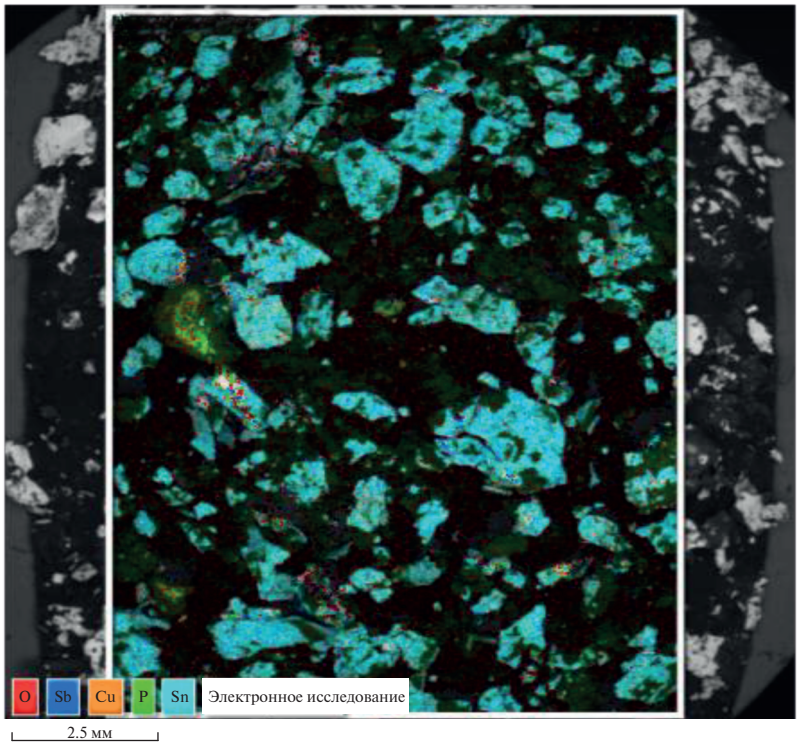


Рис. 11. Микроструктура поверхности отложений из фильтра НГП

свободном оседании взвеси на элементах маслобака.

Для определения химического состава отложений был выполнен качественный анализ элементного состава (углерод исключен) отложений из фильтра НГП (рис. 11, 12).

Представленная карта распределения химических элементов также характерна для отложений из подшипника и маслобака, в них тоже присутствуют фосфор, сурьма, олово, кислород, железо. Олова и сурьмы особенно много в отложениях из подшипника, что подтверждает наличие процесса истирания баббита взвесью, образующейся при эксплуатации “кислого” масла в присутствии воды при повышенных температурах.

Из изложенного следует, что для огнестойких жидкостей, имеющих высокое значение кислотного числа, критерий “коррозия на стальных пластинах”, по которому оценивается возможность дальнейшей эксплуатации масла, не применим, поскольку в условиях проведения анализа не обеспечивается достоверность полученных результатов из-за мешающего влияния протекающих процессов фосфатирования и лакообразования.

ВЫВОДЫ

1. При определении коррозионных свойств масел, достигших предельного значения кислотного числа, происходит фосфатирование поверхности металлической индикаторной пластины.

2. В условиях создания на поверхности пластины защитного слоя из фосфатов, а иногда и лакообразных отложений, препятствующих коррозии металла пластины, достоверно оценить коррозионные свойства масла не представляется возможным. По этой причине показатель “коррозия на стальных пластинах” не может быть определяющим при принятии решения о продолжении эксплуатации масла, показатели кислотного числа и/или содержания водорастворимых кислот которого превышают нормативные значения.

3. Основным браковочным параметром должно оставаться кислотное число, наиболее корректно и достоверно отражающее состояние масла на всех этапах его жизненного цикла. Необходимо выполнить корректировку действующей нормативной документации для снятия неопределенностей при принятии решения о возможности продления эксплуатации масла.

4. Описываемая в настоящей статье проблема ранее не рассматривалась. Подтверждение прослеживаемой зависимости показателей “кислот-

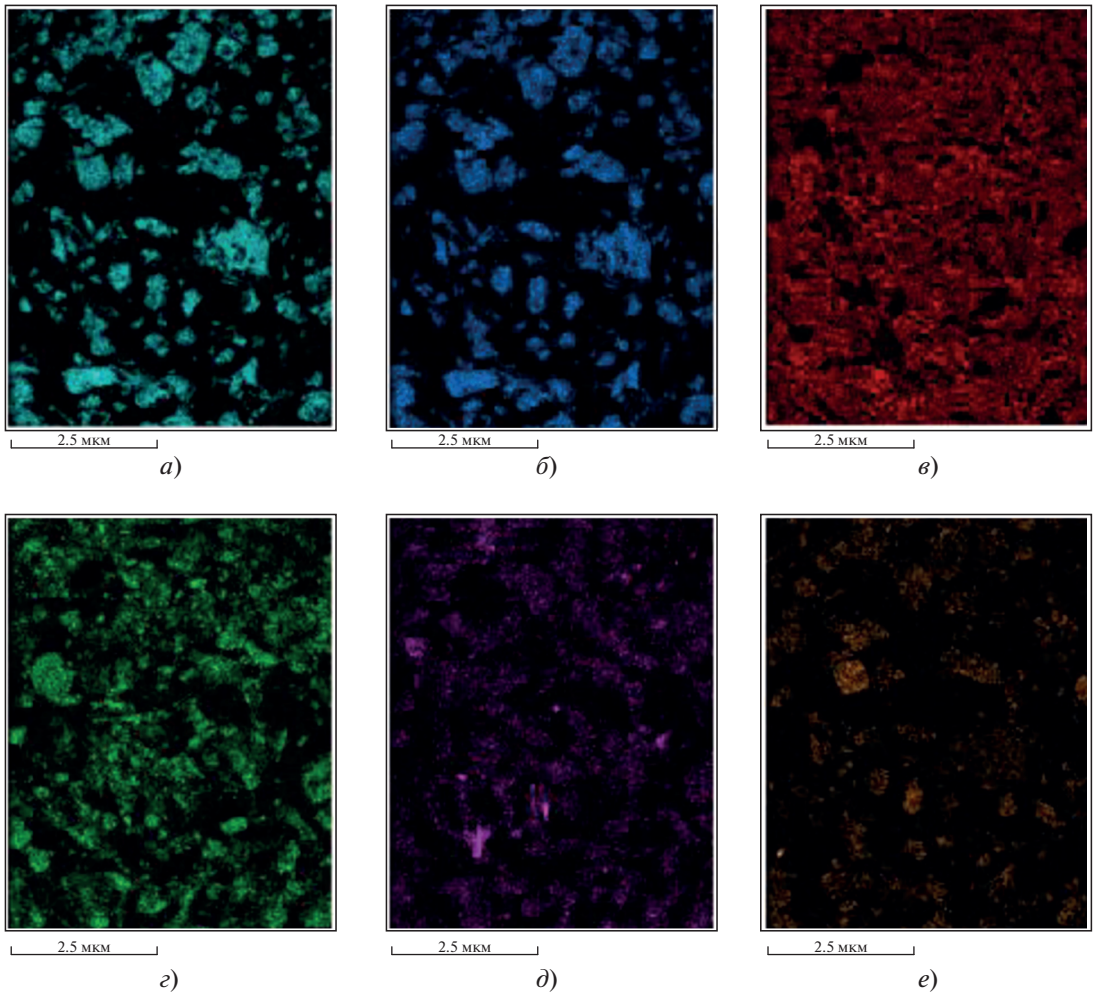


Рис. 12. Карта распределения химических элементов в отложениях из фильтра НГП и их интенсивность в исследуемой зоне.
а – Sn; *б* – Sb; *в* – O; *г* – P; *д* – Fe; *е* – Cu

ное число” и “коррозия на стальных пластинах” требует более детальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Правила** технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. Утв. Приказом М-ва энергетики России № 811 от 12.08.2022.
2. **1640 РЭ 01.** Руководство по эксплуатации. Проведение работ по маслосистемам турбоагрегатов при применении огнестойкого масла. СПб.: ПАО “Силовые машины”, 2019.
3. **СТО 70238424.27.100.053-2013.** Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования. М.: ИНВЭЛ, 2013.
4. **Савченко А.О.** Разработка состава огнестойкой турбинной жидкости на основе 4-*трет*-бутилированных трифенилфосфатов нового поколения: дис. ... канд. тех. наук. М., 2021.
5. **РД 34.210.021-89.** Инструкция по технологии монтажа маслопроводов турбоагрегатов. Утв. ССО “Энергомонтаж” 24.07.1989. Введ. 01.08.1989.
6. **ФР.1.31.2010.08898 МВИ № 63-09.** Методика выполнения измерений кислотного числа в пробах огнестойких турбинных масел типа ОМТИ. М.: ВТИ, 2009.
7. **ФР.1.31.2010.08899 МВИ 60-09.** Методика выполнения измерений антикоррозионной характеристики проб минеральных и огнестойких (типа ОМТИ) турбинных масел. М.: ВТИ, 2009.
8. **ГОСТ 380-94.** Сталь углеродистая обычного качества. М.: Изд-во стандартов, 1997. Введ. 01.01.1998.

Criteria for Assessing the Quality of Fire-Resistant Fluids

R. V. Akulich[a], *, E. A. Shorina[a], and N. C. Arzhinovskaya[a]

[a] *All-Russia Thermal Engineering Institute (VTI), Moscow, 115280 Russia*

**e-mail: RVAkulich@vti.ru*

Abstract—To date, in the regulatory and technical documents containing requirements for the quality of fire-resistant fluids, there is no unified concept of the rejection indicators of oil, upon reaching the limit values of which the use of the oil is prohibited. In this regard, difficulties arise in making decisions about extending the service life of fire-resistant fluids. Some facilities use oils with an acid number of 3 mg KOH/g and higher, which significantly reduces the reliability of the oil-filled equipment of the power plant, up to the development of emergency situations. The article examines in detail the processes of destruction of fire-resistant fluids based on triaryl phosphates and the conditions for phosphating metals. The results are presented from studies of the surfaces of steel plates after conducting an analysis to determine the corrosion properties of oils in accordance with FR.1.31.2010.08899 Methodology for Measuring the Anticorrosion Characteristics of Samples of Mineral and Fire-Resistant (type OMTI) Turbine Oils (certificate of certification no. MVI 60-09 dated November 17, 2009). It has been shown that, when using oils with a maximum acid number, a film consisting of iron phosphates is formed on the surface of steel coupons, with the simultaneous occurrence of a polycondensation process of oil-decomposition products. Taken together, this leads to an incorrect definition of such an oil quality criterion as corrosion on steel plates. The results of studies of deposits taken from various units of the turbo unit lubrication system are presented, indicating an inevitable decrease in the reliability of the oil system when using oil with a high acid number.

Keywords: fire-retardant fluid, triaryl phosphates, acid number, corrosion on steel plates, metal phosphating, phenol, polycondensation, elemental analysis