

АНАЛІЗ ДОСВІДУ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТУРБІННИХ ОЛИВ У ВП АЕС

Гуназа С.О., к.т.н., м. Київ, Україна

Класифікація турбінних олив, що застосовуються в обладнанні енергоблоків ВП АЕС

У тепломеханічному обладнанні електростанцій мають застосовуватися турбінні оливи, які вказані в технічній документації виробника обладнання (технічні умови або керівництво з експлуатації обладнання) або допущені до застосування технічним рішенням експлуатуючої організації згідно з порядком використання нових олив, що встановлено ГКД 34.20.507-2003 [1].

До основних функцій турбінних олив, які застосовуються в турбінному і насосному обладнанні відносяться:

- змащування поверхонь тертя;
- охолодження робочих поверхонь (пар) тертя;
- застосування в якості силової рідини в системах управління обладнання.

Для виконання робочих функцій турбінні оливи повинні мати:

- мати високу стабільність до окислення в умовах підвищених температур і навантажень в присутності каталітичної дії металів, води і водяної пари, барботажу нагрітим повітрям;
- не утворювати стабільних емульсій та опадів при контакті з водою;
- мати високі в'язкісно-температурні характеристики;
- захищати робочі поверхні від зносу і корозії;
- бути інертними до конструкційних матеріалів вузлів тертя, систем змащення і регулювання турбін, турбогенераторів і насосного обладнання;
- не містити забруднень, абразивних частинок і агресивних сполучень;
- мати високою прокачуваністю;
- мати низькою схильністю до утворення піни;
- мати високу пожежну стійкість.

Всіма цими якостями в тій чи іншій мірі володіють турбінні масла приготовані на нафтовій основі, синтетичних вуглеводнях і синтетичні на основі ефірів фосфорної кислоти.

Парові турбіни К-1000-60/3000 було спроектовано з можливістю використання в системі змащування мінеральної турбінної оливи Тп-22 згідно з ГОСТ 9972 [2] або Тп-22С згідно з ТУ 38101821-81 [3], а також вогнестійкої турбінної рідини [4, 5].

У ВП АЕС парові турбіни К-1000-60/3000 ЛМЗ пускалися і працюють на синтетичних вогнестійких рідинах: «ОМТИ», «Reolube®ОМТИ», «Furquel®L», «Reolube®46 RS».

Переведення системи регулювання і системі змащування парової турбіни К-1000-60/3000 на вогнестійку турбінну рідину було проведено з метою підвищення пожежної безпеки енергоблоків АЕС.

Турбінні оливи різняться таким чином:

- за використанням в обладнанні;
- за хімічною природою: мінеральні (нафтові) оливи або синтетичні рідини;
- за кінематичною в'язкістю олив.

Сферу застосування турбінних олив визначено в ДСТУ ISO 6743-5 [6]. Для парових турбін вказану класифікацію наведено в таблиці 1.

Класифікацію рідких мастильних матеріалів за в'язкістю встановлено стандартом ISO 3448 [16]. Вказаним стандартом встановлено 16 класів в'язкості від 2 мм²/с до 1500 мм²/с при 40°C. У системах змащування і регулювання парових турбін ВП АЕС застосовують турбінні оливи класу в'язкості ISO VG 32 и ISO VG 46.

В'язкість є найважливішим показником експлуатаційної якості турбінної оливи, який характеризує її здатність утворювати безперервну мастильну плівку між двома рухомими механічними деталями. У момент пуску механізму масло не повинно бути занадто густим, а в подальшому, після досягнення робочої температури, воно повинно забезпечити оливний клин достатньої товщини, щоб захистити деталі від зносу і забезпечувати необхідну передачу зусилля. Якщо олива застосовується в якості гідравлічної рідини, то воно також має володіти певними реологічними властивостями.

Таблиця 1 – Класифікація мастильного матеріалу (клас L) – група Т (турбіни).

| Вимоги щодо застосування | Характеристика продукту | Символ ISO-L | Типове застосування |
|--|--|--------------|--|
| Нормальний режим парової турбіни | Нафтова олива високого ступеня очистки з анти-корозійними властивостями і стійкістю до окислення | TSA | Виробництво електроенергії коли не потрібно або не обов'язково застосування негорючих рідин. |
| Висока несуча здатність парової турбіни | Нафтова олива високого ступеня очистки з анти-корозійними властивостями і стабільністю до окислення і збільшеною несучою здатністю | TSE | Виробництво електроенергії і пов'язані системи регулювання з вимогою поліпшеною несучою здатності зубчастої передачі |
| Вогнестійкість турбінної оливи | Рідина на основі ефіру фосфорної кислоти | TSD | Виробництво електроенергії із застосуванням негорючих силових рідин |
| Системи регулювання турбін, де потрібна вогнестійкість | Рідина на основі ефіру фосфорної кислоти | TCD | Системи регулювання парових, турбін, де подача рідини проводиться окремо від системи змащування і потрібно застосування негорючої рідини |

В'язкість оливи є функцією її температури і тиску зовнішнього середовища. Для опису в'язкісно-температурною характеристики масла використовують індекс в'язкості (VI), який розраховують виходячи з значень зміни кінематичної в'язкості, виміряних при 40 ° С і 100 ° С. Чим вище індекс в'язкості, тим краще його експлуатаційні властивості (стабільніше текучість, клин оливи).

Нафтові оливи за класом в'язкості 32, згідно з ISO 3448 [7], мають кінематичну в'язкість за температури 40 °С – від 28,8 мм²/с до 35,5 мм²/с. До вказаного класу відносяться турбінні оливи марок:

- Тп-22 і Тп-22С згідно з ГОСТ 9972 [2];
- Тп-22, Тп-22С, Тп-22Б згідно з ТУ У 23.2-35847267-001:2008 [8];
- «Агрінол Тп-22», «Агрінол Тп-22с», «Агрінол Тп-30», і «Агрінол Тп-46», згідно з технічними умовами ТУ У 23.2-30802090-015-2003 [9];
- Тп-22С марка 1, що виробляється згідно з технічними умовами ВАТ «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти ОАО «ВНИИ НП» ТУ 38.101821-2013 [10].

Нафтові оливи за класом в'язкості 46, згідно з ISO 3448, мають кінематичну в'язкість за температури 40 °С від 41,4 мм²/с до 50,6 мм²/с, що відповідає вимогам на оливу марки Тп-30 і турбінну оливу марки «Агрінол Тп-30».

Нафтові оливи за класом в'язкості 68, згідно з ISO 3448, мають кінематичну в'язкість за температури 40 °С від 61,2 мм²/с до 74,8 мм²/с, що відповідає вимогам на оливу марки Тп-46 і турбінну оливу марки «Агрінол Тп-46».

На цей час турбінні оливи марки Тп-22С згідно з ТУ У 23.2-35847267-001:2008 Зм. 1-2 «Оливи турбінні Енергоойл –Тп-22; -Тп-22С; -Тп-22Б. Технічні умови» а також марок «Агрінол Тп-22», «Агрінол Тп-22с», «Агрінол Тп-30», і «Агрінол Тп-46», згідно з ТУ У 23.2-30802090-015-2003 [9]. Технічні умови» допущено до експлуатації в тепломеханічному обладнанні енергоблоків ВП АЕС ДП «НАЕК «Енергоатом» згідно встановленого ГКД 34.20.507-2003 і СОУ НАЕК 006:2018 «Управління закупівлями продукції. Турбінні оливи для енергетичного обладнання АЕС. Технічні вимоги до якості, умов приймання та зберігання».

Мінеральні турбінні оливи марок «Агрінол Тп-22с» і «Енергоойл Тп-22с» на цей час застосовуються в:

- системах змащування і регулювання парових турбінах К-1000-60/1500 енергоблоків 1÷6 ВП ЗАЕС, 1÷2 ВП ЮУАЕС, парових турбін К-220-44 енергоблоків 1÷2 ВП РАЕС;
- системі змащування аварійних підживлюючих турбонасосів, що об'єднана з системою змащування парової турбіни;
- системах ущільнення валів генераторів всіх енергоблоків ВП АЕС;
- головних циркуляційних насосах всіх енергоблоків ВП АЕС та іншому насосному обладнанні.

Обсяг заливки нафтової оливи в парову турбіну К-1000-60/1500 становить 147 тонн (системи змащування, регулювання і ущільнення валу генератору).

Синтетичні вогнестійкі турбінні рідини на основі ефірів фосфорної кислоти (трикселенілфосфатів), мають кінематичну в'язкість за температури 40 °С від 41,4 мм²/с до 50,6 мм²/с. Таким оливам відповідають оливи марок:

- «ОМТИ» згідно з ТУ 34.70.11335-97 [13] (на цей час виробництво припинено у ВП АЕС не експлуатується);

- «Reolube®ОМТИ» виробництва LANXESS Solutions UK Ltd, Manchester, UK (на цей час виробництво вказаної марки рідини згідно повідомленню виробника припинено);

- «Furquel®L» виробництва ICL IP згідно з ASTM D4293-2008 [14] та виробничим бюлетенем виробника (на цей час виводиться з експлуатації на підставі інформаційного листа ПАТ «Силловые машины» від 20.11.2019 № И-АГК-0032107);

- «Reolube®46 RS» виробництва LANXESS Solutions UK Ltd, Manchester, UK згідно з виробничим бюлетенем виробника, що має відповідати вимогам стандартів ISO 10050 [15] і ISO 8068 [16].

На цей час вогнестійку рідину «Reolube®46 RS» введено в експлуатацію в парових турбінах К-1000-60/3000 енергоблоків ЮУАЕС-3, ХАЕС-1 і ХАЕС-2.

- вогнестійка рідина, що виробляється згідно технічних умов ТОВ «СОЗИДАНИЕ», м. Москва, РФ згідно з ТУ 20.14.73-001-19153700-2017 [17].

- синтетична турбінна олива на основі поліальфаолефінов «ЕНЕРГООЙЛ ТУРБО 46» згідно з ТУ У 20.5-35847267-003:2014 [18], які погоджено ПАО «ТУРБОАТОМ» і «Сумським машинобудівним НВО ім. Фрунзе». На основі досвіду експлуатації турбін власного виробництва із застосуванням оливи «Furquel®L» на «Кольской атомной станции» і розгляду ТУ У 20.5-35847267-003:2014 [18] ПАТ «ТУРБОАТОМ» надано висновок про можливість застосування у парових турбінах оливи «ЕНЕРГООЙЛ ТУРБО 46» взамін оливи марки «Furquel®L» (лист ПАТ «ТУРБОАТОМ» від 28.04.2017 № 02/02-253).

Слід зауважити, що зареєстрованими торговими марками вищевказаних вогнестійких рідин є «ОМТИ», «Furquel®» і «Reolube®», подальші позначення є внутрішньозаводськими і визначають особливості виробництва.

В парових турбінах К-1000-60/3000 ВП АЕС використовуються такі вогнестійкі турбінні рідини:

- енергоблоки № 3, 4 ВП ПАЕС - «Furquel®L»;

- енергоблоки № 1, 2 ВП ХАЕС - «Reolube®ОМТИ», «Reolube®46 RS» (раніше використовувалися рідини «ОМТИ», «Furquel®L»);

- енергоблок № 3 ВП ЮУАЕС - «Reolube®ОМТИ» (раніше в експлуатації 10 років була суміш 80% «Furquel®L» і 20% «Reolube®ОМТИ»).

Обсяг заливки вогнестійкої турбінної рідини в парову турбіну К-1000-60/3000 становить: 110 тонн в систему змащування і 10 тонн в систему регулювання.

Загальні відомості щодо якості мінеральних турбінних олив

Мінеральна турбінна олива є продуктом вакуумної перегонки нафти, що її сумішшю вуглеводів з метою отримання оливних дистилатів. Турбінну оливу отримують шляхом очищення вказаних дистилатів з метою видалення небажаних компонентів, які погіршують стабільність оливи, антикорозійні властивості та знижують текучість (підвищують в'язкість).

Технологія очистки дистилатів визначає якість кінцевого продукту - товарної турбінної оливи.

Зазвичай застосовується селективна очистка, яка полягає в застосуванні фенолу, фурфуролу тощо для видалення смол, сірчаних та азотистих сполучень, низькоіндексних ароматичних вуглеводів та сірковуглецю.

Для видалення сірчистих сполучень може застосовуватися гідроочищення (оброблення воднем в присутності каталізатору) с наступним видаленням сірководню, що утворюється.

Очистка від твердих парафінів здійснюється шляхом оброблення дистилатів відповідним розчинником: бензолом, толуолом, ацетоном або карбамідом з наступною фільтрацією. Заклучна стадія очищення дистилатів полягає в їх очищенні адсорбентами.

Результатом застосованого процесу очищення дистилатів є базова турбінна олива, до якої з метою забезпечення потрібних антикорозійних і антиржавійних властивостей, стабільності до окиснення і гідролізу, схильності до утворення емульсії вносяться відповідні присадки (пакет присадок). Зазвичай до пакету присадок входять інгібітори корозії і окиснення.

Слід зауважити, що деякі виробники турбінних олив використовують індустріальні оливи, як готову базу для виробництва турбінних олив.

Турбінну оливу Тп-22С на цей час виробляють згідно з технічними умовами відповідного виробника.

Як показали проведені ТОВ «КСМ ПРОТЕК», м. Київ згідно з процедурою СОУ-Н НАЕК 061:2013 «Управління закупівлями продукції. Методичні вказівки з дослідження сумісності турбінних олив» дослідження, турбінні оливи марок «Агрінол Тп-22с» і «Енергоойл Тп-22с» є сумісними в любых пропорціях («Протокол результатів досліджень на сумісність турбінної оливи Енергоойл Тп-22с з турбінною оливою Агрінол Тп-22с, що знаходиться у вузлах тертя енергоблоків Б-1 (ТГ-1) і Б-2 (ТГ-2) ВП «Южно-Українська АЕС», ТОВ «КСМ «ПРОТЕК», м. Київ, 02.09.2016). Досвід експлуатації вказаних олив є позитивний.

Оливи Тп-22, Тп-30 і Тп-46 по ГОСТ 9972-74 «Масла нефтяные присадками. Технические условия» виробляють з парафіністих нафт із застосуванням очищення селективними розчинниками. Необхідний рівень експлуатаційних властивостей олив різного призначення досягається введенням до їх складу відповідного комплексу присадок: антиокислювальних, антикорозійних і деемульгуючих. Мінеральні турбінні оливи Тп-22, Тп-22С, Тп-30 і Тп-46 виробляє в Україні ТОВ «РУ НВП Агрінол, м. Бердянськ.

Загальні відомості щодо якості вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів

Метою впровадження вогнестійких турбінних рідин було підвищення пожарної безпеки машинних залів електростанцій. Вогнестійкі турбінні рідини не підтримують горіння, полум'я, якщо воно виникне, не розповсюджується по струменю рідини, що викидається під тиском з обладнання.

Вогнестійка турбінна рідина, яка експлуатується в парових турбінах К-1000-60/3000, як хімічна речовина відноситься до групи фосфору і його поєднань і має назву трикселенілфосфат (трикселеніловий ефір ортофосфорної кислоти, тридіметілфенілфосфат, діметілфенілфосфат (3:1)).

Технологічні процеси виробництва вогнестійкої турбінної рідини на основі трикселенілфосфатів різняться за якістю (фракційним змістом ізомерів ксиленолу (у т.ч. за їх походженням: кам'яно-вугільні або синтетичні), процедурою (етапами) оброблення сировини, додаванням у сировину фенолу (етілфенолу, m,p-крезолу), каталізатором, внесенням на окремих етапах і в кінцевий продукт присадками.

Вогнестійка турбінна рідина марки «ОМТИ» згідно з ТУ 34.70.11335-97 [13] раніше виготовлялася з сировини - ксиленолу марки Б згідно з ГОСТ 11314-82 [19], в якій масова частка 3,5-ксиленолу становила від 65% до 75%, шляхом етерифікації похідних ксиленолів з хлорокисом фосфору в присутні каталізатору.

Вогнестійка рідина, що виробляється ТОВ «СОЗИДАНИЕ згідно з технічними умовами ТУ 20.14.73-001-19153700-2017 є сумішшю трикселенілфосфатів у якій масова частка 3,5-ксиленолу становить до 75%. Кінцевий продукт отримується етерифікацією сировини з наступним її очищенням або методом селективної перегонки суміші трикселенілфосфатів.

Емпірична формула вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів $C_{24}H_{27}O_4P$.

Наявні відомості щодо фракційного складу сировини, яка використовується виробниками вогнестійких турбінних олив на основі трикселенілфосфатів наведено в таблиці 2. Виробники вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів торговельних марок «Fugquel®» і «Reolube®» не оприлюднюють інформацію щодо власних технічних умов (виробничих бюлетенів) для вказаної продукції, вважаючи це за комерційну таємницю. Враховуючи вказане, таблицю 2 складено на підставі інформації, що надана учасниками тендерних торгів із закупівлі вогнестійкої турбінної рідини для ВП АЕС на платформі prozorro.gov.ua в період 2018-2020.

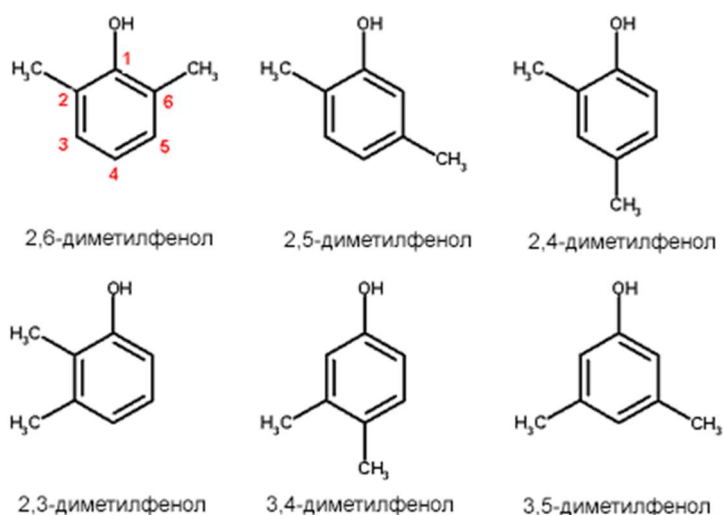
Аналізуючи зміст таблиці 2 слід зауважити таке. Вогнестійкі турбінні рідини «Reolube®ОМТІ», «Reolube®46 RS» і «Fugquel L» виробляються з сировини, яка за якістю поступається тієї, що використовують виробники вогнестійких турбінних рідин марки «ОМТИ» і ТОВ «СОЗИДАНИЕ» (згідно з ТУ 20.14.73-001-19153700-2017 [17] без марки). Вогнестійка турбінна олива, яка виготовляється з сировини, у якій високий вміст 3,5- ксиленолу: 65÷75% забезпечує необхідні технологічні властивості (деемульсація, деаерація, стабільність проти гідролізу і проти окиснення) без застосування будь яких присадок. Вказані властивості забезпечуються стабільністю 3,5-трикселенілу – симетричністю просторової структури його молекули. Інші ізомери ксиленолу вказаної симетричності не мають, тому не забезпечать без введення присадок потрібних технологічних властивостей силової рідини.

Таблиця 2 - Відомості про сировину, що використовують виробники вогнестійких турбінних оливо на основі трикселенілфосфатів.

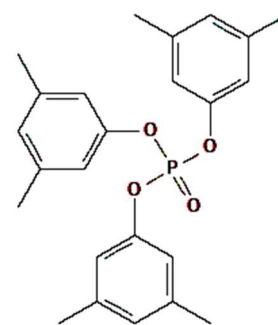
| Марка вогнестійкої рідини | Технічні умови | Вміст 3.5-ксиленолу в сировині | Масова частка інших ізомерів ксиленолу та/або домішок, % |
|--|---|--|---|
| ОМТИ | ТУ 34.70.11335-97 | Не менше ніж 65÷75% ¹⁾ | Не більше 20% ізомерів з температурою кипіння до 210 °С ²⁾ Не менше 95% ізомерів з температурою кипіння до 230 °С ³⁾ |
| Вогнестійка рідина ТОВ СОЗИДАНИЕ» | ТУ 20.14.73-001-19153700-2017 | Не менше ніж 65÷75% | У разі використання патенту РФ RU 2 627 402 С1 у сировині допускається вміст 3.4- ксиленолу в межах 20÷25%, інші домішки близько 5% (фенол та/або m,p-крезол та/бо 2,5/2,5 ксиленоли та/або етілфенол) . |
| Fyrquel L ⁴⁾ | Технічна специфікація виробника | Типове значення вмісту 3.5-ксиленолу 49% ⁴⁾ | 3.5- і 3.4-ксиленол разом не менше 60%. Типове значення вмісту 3.4-ксиленолу 13% ⁴⁾ Типові значення ⁵⁾ : 2.4-, 2.5-ксиленоли разом 3.3% етілфенол 22,9% Інші алкілати 10,4% |
| Reolube®ОМТИ Reolube® 46 RS ⁶⁾ | Технічна специфікація виробника ⁴⁾ | Від 37% до 42% | 3.4-, 3.5-ксиленоли разом не більше від 58% до 84% 2.4-, 2.5-ксиленоли разом до 2% Фенол не більше 0,2% Загальний крезол не більше 1% МЕР+РЕР (метілфенол і р-етілфенол) разом 16÷18%. |
| <p>Примітки 1. Ксиленол марки «Б» згідно з ГОСТ 11314-82 [19] 2. Відповідає 2.6-ксиленолу – 203 °С. 3. Відповідає 2.3-, 2.4-, 2.5-, 2.6-, 3.4-, 3.5-) ксиленолу 4. Згідно з інформацією, що наведено в тендерних пропозиціях на платформі prozorro.gov.ua, ідентифікатор закупівлі UA-2018-04-04-000213-b. 5. Типові значення наведено згідно з інформаційним листом ICL-IP Europe B.V. – SIA Zodiak Plus від 29.01.2020 б/н. 6. Згідно з інформацією виробника вказані заводські позначення вогнестійкої оливи марки Reolube® визначають одну і ту ж продукцію</p> | | | |

Відсутність присадок у вогнестійкої турбінної рідині дуже важлива внаслідок можливості видалення їх разом з водою, яка може потрапляти через нещільності охолоджувачів силової рідини, як конденсат або через кінцеві ущільнення роторів турбіни. Про відсутність у вогнестійкій турбінній рідині ОМТИ присадок йдеться у виданні [20].

Двомірне зображення структури шести ізомерів ксиленолу (діметилфенолу) наведено на Малюнку 1, а вогнестійкої турбінної оливи – три(3,5- ксиленіл)фосфату наведено на Малюнку 2.



Малюнок 1 – Структурні схеми ізомерів ксиленолу



Малюнок 2 – Структурна схема три(3,5-ксиленіл)фосфату

Вимоги до якості мінеральних турбінних оливо і синтетичної вогнестійкої турбінної рідини на основі трикселенілфосфатів

Показники якості турбінних оливо/рідин детально розглянуто у виданні [21-24].

В нормативних документах енергогенеруючих компаній України найбільш повно відображено вимоги до турбінних оливо в документації ДП «НАЕК «Енергоатом». Зведені вимоги до кваліфікаційної якості мінеральних турбінних оливо і вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів наведено в стандарті ДП «НАЕК «Енергоатом» СОУ НАЕК 006:2018 [11], який розроблено на підставі чинних вітчизняних і міжнародних стандартів, технічних умов/технічних специфікацій виробників турбінних оливо. Особливостями вказаного стандарту є наступне.

Усі свіжі турбінні оливи і синтетичні вогнестійкі турбінні рідини, які мають застосовуватися в тепломеханічному обладнанні енергоблоків класифіковано за кінематичною в'язкістю. Це відповідає загально прийнятій класифікації і дозволило уникнути посилання на торгові марки продукції.

Введено нормування схильності до утворення піни, деаерації і деемульсації що у сукупності посилює контроль за якістю свіжої оливи.

Додатково до визначення реакції водної витяжки введено контроль за вмістом водорозчинних кислот. Це дозволяє контролювати завершеність технологічного процесу виготовлення турбінних оливо та рідин, а також антикорозійні властивості.

Додатково для посилення контролю за імпортною продукцією:

- до визначення масового вмісту механічних забруднень додано визначення класу промислової чистоти.;
- до визначення вмісту води за Дино-Старком додано випробування за Карлом-Фішером;
- для оцінки експлуатаційного ресурсу турбінної оливи/рідини введено нормування щодо стабільності до окиснення і гідролітичної стабільності;
- враховуючі досвід експлуатації та з метою економії бюджетних коштів вдвічі підвищено норму кислотного числа для експлуатаційної синтетичної вогнестійкої турбінної рідини (з 1 мг КОН/г до 2 мг КОН/г).

Вищевказані зміни СОУ НАЕК 006-2018 [11] було враховано під час підготовки і видання ГКД 34.20.507-2003 [1] у редакції 2019 року.

Стандарт «Всеукраїнської енергетичної асамблеї» СОУ ВЕА.100.1/01:2015 [12] що використовуватися енергетичними підприємствами України як довідковий документ.

На жаль на цей час нормативна база енергетичної галузі України в цілому не відповідає потребам часу. Дія багатьох потрібних стандартів серії ГОСТ продовжується щорічно (черговий строк припинення дії 01.01.2022). На відміну від РФ не створена загальнодоступна база національних стандартів і галузевих керівних документів. Не введено в дію низка стандартів ASTM, ISO, EN, вимогам яких має відповідати продукція, що постачається по імпорту.

В Україні на відміну від часів колишнього СРСР фактично немає головної наукової організації, яка має супроводжувати обіг і експлуатацію енергетичних олив, мастил і пального та забезпечувати наукову підтримку енергогенеруючих та енергорозподільчих компаній. Саме поняття часів колишнього СРСР «головна організація» на законодавчому рівні не визначено.

Не вирішення вказаних проблем суттєво ускладнює роботу фахівців енергетичної галузі і створює передумови прийняття помилкових рішень щодо закупівлі і експлуатації турбінних олив. До основних розбіжностей в якості мінеральних турбінних олив і вогнестійких рідин на основі трикселенілфосфатів (триарілфосфати, ефіри фосфорної кислоти) слід віднести таке.

Трикселенілфосфати характеризуються підвищеною вогнестійкістю ніж мінеральні оливи. При цьому вони горять спалахують при попаданні в вогонь або на розпечений конструкційний матеріал можуть стати джерелом пожеги і задушливого диму при аваріях наповнених ними систем.

З точки зору пожежної безпеки в системах змащування і регулювання турбоагрегатів ВП АЕС застосування і мінеральних турбінних олив і вогнестійких турбінних олив на основі трикселенілфосфатів обґрунтовано. При цьому слід звернути увагу на таке.

Температура спалаху у відкритому тигля для мінеральних нафтових олив згідно таблиці 3 і ТУ 38.101821-2013 [10] не нижче 186 °С. Температура самозаймання – не нижче 400 °С.

Відповідно для синтетичної турбінної рідини марки «ОМТИ», як типової турбінної рідини, температура спалаху у відкритому тигля становить 240 °С, а температура самозаймання 560 °С.

У системах змащування і регулювання парової турбіни К-1000-60/3000 до якої підключено також турбопідживлюючі насоси, у разі знятої з трубопроводів гострого пару і трубопроводів власних потреб теплової ізоляції, температура основного металу не перевищує 294 °С.

У системі ущільнення валу генератору температура відкритої поверхні металу може становити до 200 °С (пар на ущільнення підшипників циліндру низького тиску, мережева вода).

Максимальна розрахункова температура основного металу обладнання першого контуру реакторної установки серійної реакторної установки В-320 (основний метал головного циркуляційного насосу, трубопроводи головного циркуляційного контуру), на яке може потрапити турбінна олива з системи змащування головного циркуляційного насосу, становить 350 °С.

Температура зовнішньої поверхні теплової ізоляції вказаного обладнання згідно з правилами і нормами атомних енергетичних установок не має перевищувати 45 °С і 60 °С для відповідних приміщень.

Таким чином у разі потрапляння під час аварійної ситуації на вказане обладнання мінеральних турбінних олив або синтетичної вогнестійкої турбінної рідини на основі трикселенілфосфатів самозаймання не повинно бути. Просочування теплової ізоляції обладнання мінеральною оливою може привести до короточасної спалаху парів оливи, але язика полум'я згаснуть. У разі наявності джерела вогню можливо займання оливи. При цьому слід зауважити можливе пониження температури спалаху оливи при попаданні її на теплоізоляцію.

Схильність до утворення піни. Трикселенілфосфати характеризуються підвищеною ніж мінеральні оливи схильністю до утворення піни. Для пониження схильності до утворення піни в експлуатаційну вогнестійку рідину на основі трикселенілфосфатів рекомендується внесення поліметил-, поліетил-, поліметилетилсилоксанів у концентрації 0,05-0,005%. Досвід ВП РАЕС підтверджує ефективність введення таких присадок. У 2018 році у ВП РАЕС для пониження схильності до утворення піни рідини «Furquel®L» у системах змащування і регулювання парової турбіни К-1000-60/3000 після 4 літ експлуатації вогнестійкої рідини було використано 1:16,6 розчин в уайт-спиріту присадки на силіконовій основі «Silfoam SC 132». Присадка була внесена шляхом розпилення над піною рідини із розрахунку 1 мл присадки на одну тонну «Furquel®L» (1 ppm). Аналогічні роботи проводилися у ВП ХАЕС і ВП ЮУАЕС.

Випробування на схильність до утворення піни мають бути обов'язковими при вхідному контролі вогнестійкої турбінної рідини на основі трикселенілфосфатів. У 2017 р. після заливання свіжої рідини «Furquel®L» системи змащування і регулювання парової турбіни К-1000-60/3000 «Калининської АЕС» протягом доби спостерігалось підвищення піни в головному маслобаку системи змащування до 50 см, в маслобаку системи регулювання - 10 см.

Необхідність забезпечення низької схильності турбінної рідини до утворення піни пов'язана наступним. Система регулювання парової турбіни К-1000-60/3000 є маловитратною з високим тиском рідини після насосу. У разі протікання динамічних процесів і підвищеною витратою силової рідини система регулювання може проявити нестійкість. Малі отвори прохідних перетинів дросельних елементів системи вимагають застосування силової рідини потрібної реології та чистоти. Утворення піни може привести до переповнення зливних колекторів і зриву насосів регулювання.

На схильність до утворення піни можуть впливати інгібітори ржавіння і поверхнево-активні властивості, що треба враховувати при експлуатації вогнестійкої турбінної рідини на основі трикселенілфосфатів [25].

Властивість до деаерації триарілфосфатів (швидкість виділення бульбашок повітря) в 2-3 рази гірше ніж у мінеральних турбінних олив. Це пояснюється поверхневою активністю речовини, що приводить до утворення більш стабільної повітряної емульсії [21].

В'язкість вогнестійкої рідини на основі трикселенілфосфатів визначається співвідношенням масових часток ізомерів ксиленолу. Найбільшу в'язкість при 50 °С має 3,5-трикселенілфосфат - 55 мм²/с, найменшу 2,4-трикселенілфосфат - 20 мм²/с.

Одним з чинників зміни в'язкості вказаної рідини під час експлуатації буде саме різниця в стабільності вказаних ізомерів у часі. Згідно з класифікацією ISO 3448 [7] а також вимогами ISO 10050 [15], ISO 8068 [16], СОУ НАЕК 006-2018 [11] в'язкість вказаних рідин має бути від 41,4 мм²/с до 50,6 мм²/с при 40 °С. Згідно з вимогами ГKD 34.20.507-2003 [1] зміна в'язкості вогнестійкої турбінної рідини, що знаходиться в експлуатації, не повинна відрізнятись більше ніж на 10% від в'язкості свіжої оливи. На зміну в'язкості впливають скачки тиску, зміна температури, окиснення та гідроліз рідини. Для експлуатаційних мінеральних турбінних олив межа допустимої зміни в'язкості не нормується.

Індекс в'язкості. Мінеральні турбінні оливи, що використовуються на цей час в обладнанні ВП АЕС, мають індекс в'язкості не менше 95. Для вогнестійких турбінних олив чинними стандартами вимог до індексу в'язкості не передбачено. Чинні стандарти ISO 10050 [15], ISO 8068 [16], ГОСТ 32153 [26], СОУ НАЕК 006-2018 [11], а також російський документ РД ЭО 1.1.2.05.0444-2016 [27] не вказують вимог до індексу в'язкості вогнестійкої рідин на основі трикселенілфосфатів.

У публікації [28] йдеться про низький індекс в'язкості для триарілфосфатів. Для рідини, що досліджувалась автором, в'язкість при 40 °С становила 38 мм²/с, при 100 °С становила 5,0 мм²/с, при цьому розрахунок індексу в'язкості становив 19. На низький індекс в'язкості триарілфосфатів вказується також в публікації [29]. Таким чином для вогнестійкої рідини - суміші трикселенілфосфатів може бути необхідно введення присадки, що стабілізує її в'язкісно-температурні властивості.

Кислотне число. Цій важливий показник турбінної оливи є інтегральним показником ступеня очищення турбінної оливи/вогнестійкої рідини від кислотних компонентів, які є корозійно-активними речовинами. Для вогнестійкої рідини на основі трикселенілфосфатів це показник повноти проведення етапу етерифікації.

Зазвичай вказаний показник є бракувальним для турбінних олив/вогнестійкої турбінної рідини. Для мінеральної турбінної оливи експлуатаційну норму кислотного числа встановлено не більше 0,3 мг КОН/г оливи.

У ГKD 34.20.507-2003 [1] на підставі досвіду експлуатації парових турбін К-1000-60/3000 у ВП АЕС і погоджень ПАТ «Силовые машины» щодо продовження експлуатації вказаної рідини, узагальненню досвіду експлуатації вогнестійких турбінних рідин типу «ОМТИ» було збільшено норму кислотного числа вогнестійкої рідини в системі змащування парової турбіни вдвічі: з 1 мг КОН/г рідини до 2 мг КОН/г рідини. При цьому введено контроль за рядом додаткових показників. Вважається, що експлуатація оливи с кислотним числом до 2 мг КОН/г оливи допускається при знаходженні показників щодо антикорозійних властивостей, вмісту водорозчинних кислот, вмісту розчиненого шламу, зміни в'язкості, вмісту води і механічних домішок і часу деаерації в межах встановленої норми.

Досвід експлуатації ВП АЕС показує, що погіршення кислотного числа вогнестійкої турбінної рідини під час її експлуатації відбувалося різними темпами для олив різних партій постачання.

Наприклад, для ВП АЕС на енергоблоці № 1 кислотне число «Fyrquel®L» з моменту заливання в 2004 р. до 2010 р., тобто за 6 років, збільшилось лише до 0,2 мг КОН/г рідини (виведено з експлуатації в 2014 р.). Свіжа олива «Fyrquel®L», що була залита під час заміни в 2014 р., досягла значення кислотного числа 0,2 мг КОН/г рідини всього за один рік – в 2015 р., а за три роки в 2017 р. досягла бракувальної норми 1 мг КОН/г рідини.

На енергоблоці № 3 ВП ЮУАЕС у ТГ-3 вогнестійка рідина «ОМТИ» знаходилася в експлуатації з 1990 по 1997 р. При цьому кислотне число змінилося з 0,08 мг КОН/г рідини до 0,64 мг КОН/г рідини.

Суміш вогнестійких рідин (80% «Fyrquel®L» і «Reolube®ОМТИ»), що було змішано без будь яких випробувань на сумісність, знаходилася в експлуатації у ВП АЕС з 1997 р. по 2011 р. Вказану суміш було замінено з причини різкого зростання рівня піни – до 400 мм над рівнем рідини в

головному маслобаку, що заважало спостереженню за рідиною у наглядних віконцях та нестабільної роботи насосів. Також спостерігалась полімеризація (відкладення прозорої міцної плівки) на сітках головного маслобаку під час їх виймання для перевірки. Слід зауважити, що кислотне число вказаної суміші вогнестійких рідин відповідало нормі і не перевищувало 0,21 мг КОН/г рідини.

Наступна заливка в ТГ- ВП ЮУАЕС «Furquel®L» використовувалась лише один рік з 2011 р. по 2012 р. з причини введення в експлуатацію рідини з відхиленням від норми вмісту водорозчинних кислот. Кислотне число вказаної рідини на 2012 р. становило 0,044 мг КОН/г рідини.

Рідина «Furquel L», що було залита в ТГ-3 ВП ЮУАЕС в 2012 р. експлуатувалася до кінця 2019 р., значення кислотного числа підвищилося до 2,56 мг КОН/г рідини. Перевищення норми експлуатації по кислотному числу 1 мг КОН/г рідини сталося через 4,5 року з моменту заливання свіжої рідини.

Аналогічні ТГ-3 ВП ЮУАЕС проблеми зі старінням вогнестійкої турбінної рідини «Furquel®L» було зафіксовано 2016 року в «Філіалі АО Концерн «Росенергоатом. Калининская атомная станция». Порушення полягало в спрацьовуванні каналу системи безпеки (БРУ-А) внаслідок пониження тиску силової рідини в лінії управління суматорами через відмову обмежувача тиску САРЗ турбіни. Відмова обмежувача тиску сталася через утворення на поверхні золотника щільного лакового шару, котрий обмежив його переміщення. Кислотне число вогнестійкої турбінної рідини «Furquel®L» у системі регулювання при цьому становило 0,07 мг КОН/г рідини.

З вищеведеного випливає, що звертаючи увагу на ізомерний состав вогнестійких турбінних рідин марок «Furquel®» і «Reolube®», що не відповідає відповідним нормам для рідини «ОМТИ», оцінювати якість а також експлуатаційний ресурс вказаних рідин за кислотним числом та іншими показниками, що надають виробники оливи в технічних специфікаціях, недостатньо.

Зростання кислотного числа в процесі експлуатації турбінної рідини є наслідком її нестабільності до окиснення і гідролізу, які ведуть до утворення кислих продуктів.

Реакція водної витяжки для свіжої турбінної оливи/рідини характеризує якість очищення готового продукту від небажаних кислих або лужних сполучень. У свіжої оливі водорозчинних кислот, які впливають на корозійні процеси, не повинно бути. Для експлуатаційної турбінної оливи/рідини – результат термічного окиснення або гідролізу. Виробництво вогнестійких турбінних рідин на основі трикселеніфосфатів має стадію лужної промивки для видалення продуктів неповної етерифікації та небажаних кислих продуктів. Якісний кінцевий продукт виробництва повинен мати нейтральну реакцію водної витяжки в якому мають бути відсутня як залишки лугу, так і водорозчинні кислоти. Залишки лугу та кислі сполучення впливають на гідролітичну стабільність кінцевого продукту внаслідок чого погіршуються антикорозійні властивості. Визначення показника рН водної витяжки турбінних олив закордонними виробниками здійснюється згідно стандарту ASTM E70 [30]. Вітчизняні виробники та замовники продукції для цих цілей використовують методу ГОСТ 6307-75 [31].

Правилами експлуатації електростанцій і мереж ГКД 34.20.507-2003 [1] випробування свіжої турбінної оливи та вогнестійкої турбінної рідини на рН водної витяжки і вміст водорозчинних кислот є обов'язковим. Для експлуатаційних мінеральних турбінних вимоги щодо показника рН водної витяжки і вмісту водорозчинних кислот не встановлено. Для експлуатаційної вогнестійкої турбінної рідини встановлено норму вмісту водорозчинних кислот – не більше 0,4 мг КОН/1 г оливи. У чинному СОУ НАЕК 006:2018 [11] вимога щодо визначення вмісту водорозчинних кислот під час приймання мінеральних турбінних олив і синтетичних вогнестійких рідин відсутня.

Вміст вільних ксиленолів в кінцевому продукті характеризує остаток сировини, що не прореагувала. Для рідини «ОМТИ» технічними умовами було встановлено норму масового вмісту вільних ксиленолів не більше 0,15 %. Стандартом ДП «НАЕК «Енергоатом» СОУ НАЕК 006:2018 [11] для вказаного показника встановлено більш жорсткі вимоги – не більше 0,10%.

Вміст води. Згідно з вимогами до турбінних олив, в останніх води не повинно бути. Для запобігання реакції гідролізу експлуатаційних турбінних олив/рідин необхідно видаляти не тільки вільну воду, а і розчинену і емульсовану. Найбільш точний метод контролю води це метод Карла-Фішера, який застосовують закордонні виробники мінеральних і синтетичних олив. В Україні для контролю за методом Карла-Фішера застосовується ДСТУ ISO 12937 [32]. Точність вказаного методу становить 0,001%.

Для порівняння точність визначення вмісту води за методом Дино-Старка згідно з ГОСТ 2477 [33] така: відсутність води визначається візуально, як відсутність капель води в приймачу-пастки. До слідів води відноситься її об'єм в приймачі-пастки не більше 0,03 см³.

З вищенаведеного випливає, що метод визначення води згідно з ГОСТ 2477 [33] є застарілим і не може використовуватися під час вхідного контролю імпортової продукції і арбітражних суперечок.

Згідно з вимогами СОУ НАЕК 006-2018, технічних умов виробників у свіжих мінеральних оливах вода повинна бути відсутня (визначення згідно з ГОСТ 2477 [33]). Для свіжої вогнестійкої рідини на основі трикселенілфосфатів стандарти ISO 10050 [15], ISO 8068 [16], СОУ НАЕК 006:2018 [11] передбачають масовий вміст води в свіжій рідині не більше 0,10%. В експлуатаційній турбінній оливі/ рідині згідно з вимогами ГКД 34.20.507-2003 [1] вода повинна бути відсутня (не більше 0,03% маси). Слід зауважити, що на відміну від мінеральних турбінних олив вільна вода в головному маслобаку вогнестійкої турбінної оливи збирається зверху і може бути видалена нагріванням рідини при включенні на циркуляцію насоса і включеному екстаустері.

Вміст механічних домішок може визначатися як масова частка механічних домішок у рідині згідно з ГОСТ 6370 [34] (точність аналітичних ваг 0,001%), або для самої рідини визначатися класом промислової чистоти згідно з ДСТУ ГОСТ 17216 [35]. Слід зауважити, що відповідності між масовою часткою механічних домішок і класом промислової чистоти немає. У Так саме є різниця в класифікації промислової чистоти рідин згідно з ДСТУ ГОСТ 17216 [35] і ISO 4406 [36]. При цьому слід зауважити, що є різниця як в методиках підрахунку кількості механічних частинок (під мікроскопом візуально або автоматичними лічильниками) так і в калібруванні самих лічильників. Еталонна рідина, яка застосовувалась у методикі ДСТУ ГОСТ 17216 [35] має питому вагу води, а не турбінної оливи.

З вищенаведеного випливає необхідність випробувань турбінних олив/рідин як на масовий вміст механічних домішок так і на відповідність класу промислової чистоти, який вимагається виробником турбінного обладнання.

Деаераційні властивості вогнестійкої рідини на основі трикселенілфосфатів гірше ніж у мінеральних турбінних олив внаслідок більшої питомої ваги і в'язкості. Середні розміри бульбашок повітря менше за розміром і видаляються повільніше. Вказане враховується змінами в конструкції відділювачу повітря в головному маслобаку.

Радіаційна стійкість трикселенілфосфатів гірше ніж у мінеральних турбінних олив.

Питома вага, в'язкість, стабільність до окиснення і гідролітична стабільність визначаються ізомерним складом вогнестійкої турбінної рідини на основі трикселенілфосфатів.

Питома вага вогнестійкої рідини на основі трикселенілфосфатів, наприклад «ОМТИ», приблизно в 1,3 разів вище, ніж у мінеральних турбінних олив типу Тп-22С.

Стабільність до окиснення (термоокислювальна стабільність) і гідролітична стабільність турбінної оливи/рідини характеризують її залишковий ресурс і корозійну властивість. Вогнестійка турбінна олива на основі трикселенілфосфатів має кращу термічну стабільність, ніж нафтова турбінна олива. З гідролітичною стабільністю все навпаки. Верхня температура застосування олив на основі ефірів фосфорної кислоти не перевищує 90 - 100 °С, короткочасно до 150 °С. Оливи на нафтовій основі тривалий час зберігають експлуатаційні властивості при температурі від 120 °С до 130 °С. Синтетичні оливи на основі поліальфаолефінів можуть експлуатуватися при температурі від 170 °С до 180 °С і короткочасно до 200 °С. У якості антиокислювальної присадки зазвичай використовувалась присадка «Агидол-1» у кількості 0,3% від маси оливи.

Найбільш стійким до окиснення є просторово симетричний 3,5-ксиленол (діметилфенол) і відповідно 3,5-трикселенілфосфат (див. малюнки 1, 2). Відповідно найбільш легко окислюються 2,5- і 2,4-три-ксіленілфосфати. Рекомендовано для підвищення термоокислювальної стабільності вогнестійкої турбінної оливи на основі трикселенілфосфатів внесення таких присадок: дітіодіаніліну, 2,6-ді-трет-бутіл-4-метілфенолу тощо. Каталізаторами процесу термічного окиснення вогнестійкої турбінної оливи на основі трикселенілфосфатів є чорні та кольорові метали та окисли і карбонати металів I, II груп. Під час термічного розпаду вказаної рідини в присутні металів утворюються кислі сполучення і високомолекулярні сполучення. Під час термічного розпаду в присутні карбонатів металів I, II груп і окислів металів II групи, який починається при 200 °С, спостерігається густий білий дим і світіння розпечених карбонатів. При цьому температура початку розпаду рідини понижується до 150 °С.

В цілому синтетичні турбінні рідини на основі трикселенілфосфатів значно перевищують по показнику стабільність до окиснення (термічна стабільність) мінеральні турбінні оливи.

Три(3,5-ксіленіл)фосфат має вдвічі кращу термоокислювальну стабільність (по показникам ГОСТ 981) ніж три(2,5-ксіленіл)фосфат і мінеральна турбінна олива [21].

Методику випробування ефірів фосфорної кислоти на стабільність до окиснення викладено в стандарті EN 14832 [37]. На цей час вказаний стандарт в Україні в дію не введено, і лабораторії

хімічних цехів енергопідприємств не мають відповідного лабораторного обладнання. У стандартних сертифікатах аналізу якості, а також у технічних або комерційних специфікаціях інформація щодо стабільності продукції до окиснення не відображається. Внаслідок цього вхідний контроль якості синтетичної вогнестійкої турбінної рідини на гідролітичну стабільність проводиться документально – згідно наданих виробником продукції протоколів.

Гідролітична стабільність. Трикселенілфосфати як усі складні ефіри піддаються гідролізу. Під час експлуатації неможливо виключити попадання в вогнестійку турбінну рідину вологи. Характеристику розчинності ксиленолів, що наведено в довіднику [38] і відображено в таблиці 3. Наведені відомості пояснюють стабільність три(3,5-кселеніл)фосфату, зміст якого є найбільшим у синтетичній турбінній рідині «ОМТИ» і аналогічної рідині виробництва ТОВ «Созидание».

Таблиця 3 - Розчинність ізомерів ксиленолу

| Назва речовини | Розчинність у воді | Розчинність в інших розчинниках |
|----------------|--------------------|----------------------------------|
| 2,3-ксиленол | розчинний | етиловий спирт |
| 2,4-ксиленол | малорозчинний | етиловий спирт, діетиловий спирт |
| 2,5-ксиленол | розчинний | етиловий спирт, діетиловий спирт |
| 2,6-ксиленол | - | етиловий спирт, діетиловий спирт |
| 3,4-ксиленол | розчинний | етиловий спирт, діетиловий спирт |
| 3,5-ксиленол | малорозчинний | етиловий спирт |

Згідно з ГОСТ 11314 [39] вказаний продукт містить суміш ізомерів ксиленолу, а також деяку частку крезолу і фенолу. Як вказано в цьому ГОСТ, ксиленоли малорозчинні у воді, розчиняються у водних розчинах лугів з утворенням солей, на повітрі повільно окислюються. Оскільки трикселенілфосфати отримані шляхом етерифікації суміші ізомерів ксиленолів, то їх хімічні властивості є похідними від цієї сировини. Слід зауважити, на стабільність ксиленолів впливає не тільки їх молекулярна вага, а і просторове розміщення метильних груп.

Найменш стабільними є ксиленоли з розташуванням метильних груп орто-, наприклад: 2,3-ксиленол, 3,4-ксиленол. Найбільш стабільними є ізомери ксиленолу мета- форми (3,5-ксиленол) або пара- форми.

Під час гідролізу складних ефірів фосфорної кислоти, до яких належать трикселенілосфати, утворюються феноли та сполучення фосфорної кислоти, які в свою чергу характеризуються низкою стабільністю до окиснення і утворюють разом с кислими продуктами твердий осад. Слід зауважити несумісність останніх зі звичайним склом, чому під час лабораторних досліджень має використовуватися кварцовий посуд. Розчинність трикселенілосфатів у воді насамперед залежить від ізомерного складу речовини і температури. Вважається, що найвища розчинність має місце до температури 100 °С. Фактично це визначає робочий діапазон температур вогнестійкої турбінної речовини в паровій турбіні. Реакція гідролізу трикселенілфосфатів прискорюються разом з підвищенням температури, тому найшвидше буде йти під час проходження рідини через пари тертя системи змащування парової турбіни.

Графічні результати щодо стабільності трикселенілфосфатів та їх сумішей, які наведено в [21], інтерпретовані в числовий вимір і наведено в таблиці 4. Наведене підтверджує, що три(3,5-кселеніл)фосфат найбільш стабільний з трикселенілфосфатів.

Таблиця 4 - Порівняння гідролітичної стабільності трикселенілфосфатів

| Назва речовини | Збільшення кислотного числа, мг КОН/г рідини |
|---|--|
| Три (2,4-кселеніл)фосфат | 6,4 |
| Три(2,5-кселеніл)фосфат | 5,5 |
| Три(3,4-кселеніл)фосфат | 7,2 |
| Три(3,5-кселеніл)фосфат | 3,4 |
| Суміш три(3,4-кселеніл)фосфату і три(3,5-кселеніл)фосфату 1:1 | 5,6 |

Методику випробування ефірів фосфорної кислоти на гідролітичну стабільність викладено в стандарті EN 14833 [41]. На цей час вказаний стандарт в Україні в дію не введено, і лабораторії хімічних цехів енергопідприємств не мають відповідного лабораторного обладнання. У стандартних сертифікатах аналізу якості, а також у технічних або комерційних специфікаціях інформація щодо гідролітичної стабільності продукції не відображається. Внаслідок цього вхідний контроль якості синтетичної вогнестійкої турбінної рідини на гідролітичну стабільність проводиться документально – згідно наданих виробником продукції протоколів.

Антикорозійні властивості. Вимогами ГКД 34.20.507-2003 [1] контроль антикорозійних властивостей мінеральних турбінних олив і синтетичних вогнестійких турбінних рідин під час

вхідного контролю, а також при експлуатаційному контролі мінеральних турбінних оливо не передбачено. Вважається, що свіжі турбінні оливи/рідини мають нейтральну реакцію рН водної витяжки і корозійна небезпека відсутня.

При експлуатації візуальний контроль за антикорозійними властивостями турбінної оливи/рідини проводиться за зразками-індикаторами в головному маслобаку турбіни і шляхом лабораторних випробувань згідно з методиками ДСТУ EN ISO 2160 [41], ГОСТ 19199 [42], ГОСТ 2917 [43], ISO 4404-2 [44].

Враховуючі, що під гідролізу трикселенілфосфатів та термічному окисненню утворюються кислі продукти розпаду, лабораторні випробування на антикорозійні властивості слід починати у разі виявлення вмісту водорозчинних кислот.

Галузевим керівним документом ГКД 34.20.507-2003 [1] вимагається проведення випробувань на антикорозійні властивості лише для експлуатаційної синтетичної вогнестійкої рідини. Досвід експлуатації вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів у ВП АЕС показує, що антикорозійні випробування вказані рідини витримували в межах встановлених норм за весь строк експлуатації.

Досвід експлуатації мінеральних турбінних оливо і вогнестійких турбінних рідин

Згідно з оприлюдненим в [45] досвідом експлуатації вогнестійких рідин «Иввиоль-3» і «ОМТИ» при умови дотримання інструкцій виробника парової турбіни К-1000-60/3000 ВО «Ленинградский металлический завод» строк експлуатації вказаних силових рідин має становити від 4 до 8 років. У статті А.Г. Вайнштейна [46] повідомляється про 15-річний строк експлуатації вогнестійкої рідини «ОМТИ» в системі змащування парової турбіни К-220-44-3 без заміни на протягом 15 років. Виробники сучасних мінеральних турбінних оливо і вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів «Furquel®» і «Reolube®» ніяких гарантій щодо строку експлуатації своєї продукції кінцевим споживачам не надають.

Втрати експлуатаційної якості турбінних і оливо ведуть до відмовам обладнання (у т.ч. руйнуванню опорно-упорних підшипників, нестабільної роботи насосного обладнання і системи регулювання парової турбіни), позаплановим зупинкам енергоблоків та затримкам із виведенням енергоблоків із ремонту.

Зовнішніми ознаками втрати експлуатаційної якості мінеральної турбінної оливи або синтетичної вогнестійкої турбінної рідини є підвищене утворення піни, лакові відкладення на внутрішньої поверхні обладнання або сітках маслобаку при її вийманні, стрибки навантаження генератора внаслідок нестабільної роботи електрогидравлічного приводу системи регулювання турбіни тощо.

Втрата експлуатаційної якості турбінної оливи/рідини може виникати внаслідок:

- спрацювання її експлуатаційного ресурсу (спрацювання внесених присадок, постачання неякісної продукції, що виготовлена з порушенням технологічного процесу або використання сировини неналежної якості, хімічного розпаду оливи/рідини з утворенням кислих продуктів, гелю і твердого осаду внаслідок реакції гідролізу або термічного розкладу в зоні перегріву на парах тертя);

- помилок ремонтного персоналу (використання несумісних із синтетичною вогнестійкою турбінною рідиною лаків і красок, матеріалів ущільнення, герметиків, залишення сторонніх предметів во внутрішньої порожнині обладнання, неповного дренажу і очищення трубопроводів і обладнання під час заміни турбінної оливи/рідини в т.ч. від конденсату);

- невідповідності проекту турбінного обладнання властивостям синтетичної турбінної рідини., а саме – використання охолоджувачів оливи М-540, конструкція яких має дерев'яні вставки (карельська береза) і проволочу із червоної міді, які руйнуються під дією синтетичної вогнестійкої турбінної рідини, що веде до погіршення параметрів охолодження, забруднення і деградації турбінної рідини. Охолоджувачі оливи МП 330-300-1 не мають таких несумісних з трикселенілфосфатами елементів конструкції.

- невідповідності встановленого згідно з проектом парової турбіни К-1000-60/3000 проектного обладнання для очищення мінеральної турбінної оливи фізичним характеристикам вогнестійкої турбінної оливи на основі трикселенілфосфатів (питома вага, в'язкість тощо);

- проблем з експлуатацією обладнання, наприклад: підвищення температури силової рідини до надмірно високої, обводнення силової рідини тощо.

Зазвичай мінеральні турбінні оливи бракуються внаслідок перевищення норми кислотного числа. При цьому досвід експлуатації показує, що для сучасних мінеральних турбінних олив є проблема з прискореною втратою деемульгуючих властивостей оливи (для оливи аналогу Тп-22С експлуатаційна норма числа деемульсації становить не більше 600 с, для оливи аналогу Тп-30 – відповідно 1200 с (встановлено в СОУ НАЕК 085:2020 [48] на підставі досвіду експлуатації і погодження з АТ «Турбоатом»). На цей час є чинним керівний документ РД 34.43.104-88 «Методические указания по вводу присадок в турбинное масло Тп-22С и Тп-30» [49], якій має використовуватися персоналом ВП АЕС у разі погіршення деемульгуючих властивостей мінеральних турбінних олив. Згідно з встановленим у СОУ НАЕК 085:2020 [48] порядком, у разі неможливості відновлення експлуатаційних властивостей турбінної оливи на майданчику ВП АЕС, її має бути відправлено для відновлення на завод-виробник. На цей час у ВП АЕС мається проектне обладнання для фільтрування мінеральних турбінних олив і видалення вологи, яке виконує свої функції.

Вогнестійкі турбінні оливи на основі трикселенілфосфатів бракуються згідно у разі перевищення припустимих меж визначених у ГКД 34.20.507-2003 норм експлуатаційних показників якості. Для підтримки експлуатаційної якості огнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів енергоблоки ВП АЕС, мають додаткове до вихідного проекту обладнання виробництва фірми Pall GmbH (установки типу HNP 070, HNP 200 і NFF 350 у ВП АЕС і HNP 070 у ВП ЮУАЕС) і фірми EPT (установка SVR 7200 у комплекті з додатковим блоком вакуумної осушки іншого виробника). Вказане обладнання забезпечує комплексне очищення вогнестійкої турбінної оливи: механічну фільтрацію, вакуумування для видалення води, видалення кислих сполучень на блоці іонообмінних смол. Питання застосування такого обладнання розглянуто в [54, 55].

Вищевказане устаткування Pall GmbH і EPT реалізує відому послідовність відновлення якості синтетичної вогнестійкої турбінної рідини. Наприклад, у патенті РФ № RU 2 735 224 С1 на першій стадії використовується адсорбційний матеріал, на другій стадії рідину піддають вакуумному осушуванню, на третій стадії проводиться механічне фільтрування рідини. Як адсорбент використовуються відпрацьовані іонообмінні смоли водопідготовки, а саме сильноосновний аніоніт типу АВ-17-8 або сильнокислотний катіоніт типу КУ-2-8. Аналогічна схему відновлення якості синтетичних вогнестійких турбінних олив на основі трикселенілфосфатів передбачено технічними вимогами АТ «Концерн «Росэнергоатом» ТТР 1.1.3.13.1676-2019 «Маслоочистительное оборудование для комплексной очистки огнестойких жидкостей на атомных станциях. Технические требования». Вказані вимоги передбачають використання слабоосновного аніоніту полістирольної макропористої структури, зшитої ДВБ (і товщині фільтрації для системи змащування від 6 мкм до 12 мкм, а для системи регулювання турбіни - від 3 мкм до 6 мкм. Технічні вимоги до вказаного аніоніту наведено в таблиці 5.

Таблиця 5 - Вимоги до слабоосновного аніоніту для очищення трикселенілфосфатів

| | |
|---|------------------------------|
| Гранулометричний склад: - коефіцієнт однорідності, не більше - діапазон розмірів гранул, мм - кількість гранул розміром менше ніж 0, 425 мм и більше 1,2 мм, %, не більше | 1,6 від 0,425 до 1,2 2 |
| Повна статична обмінна ємність, мг-екв/см ³ , не менше | 1,5 |
| Робоча температура, °С, не нижче | 80 |
| Окиснюваність фільтрату в перерахунку на кисень, мг/дм ³ , не більше | 0,55 |

Проблемами експлуатації синтетичних вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів, які суттєво впливають на строк її використання, є таке:

- профільні фахівці ВП АЕС не мають підтвердженої виробником інформації щодо наявності або відсутності в готовому продукті внесених для поліпшення експлуатаційних властивостей силової рідини присадок. Відсутня інформація про те, які саме присадки внесені, про норму вмісту вказаних присадок і методику відновлення норми вмісту;

- у зв'язку з тим, що виробники продукції не надають можливості перевірити якість сировини (ізомерний склад ксиленолу і вміст інших речовин: фенолу, крезолу тощо) як документально, так і шляхом надання зразків сировини, профільні фахівці ВП АЕС не мають можливості переконатися у використанні сировини належної якості;

- на цей час в Україні не має метрологічно атестованої методика визначення фракційного вмісту сировини шляхом реагентного і термічного розкладання синтетичної вогнестійкої турбінної рідини на основі трикселенілфосфатів і подальшого аналізу результатів розкладу;

- чинними стандартами і виробничими процедурами виробників синтетичних вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів марок «Fytquel®» і «Reolube®», а також нормативними документами енергетичної галузі України не вимагається відповідність якості сировини, яку має бути використано під час виготовлення продукції, відповідним нормам якості для вогнестійкої рідини марки «ОМТИ» [13, 17, 39];

- вимірювальні лабораторії хімічних цехів ВП АЕС не мають лабораторного обладнання і атестовані методики для випробування синтетичних вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів на стабільність до окиснення і гідролітичну стабільність.;

- не вирішено питання перезавантаження витратних іонообмінних картриджів для установок очищення оливи Pall GmbH і ЕРТ, які використовують ВП АЕС, витратною іонообмінною смолою безпосередньо на майданчиках ВП АЕС. Вирішення цього питання забезпечить своєчасне відновлення норми кислотного числа синтетичної вогнестійкої турбінної рідини та в рази понизить витрати на придбання нових картриджів.

Необхідно також відмітити питання техніко-економічної доцільності застосування вогнестійких турбінних рідин на основі трикселенілфосфатів. Згідно з технічною документацією виробника парової турбіни К-1000-60/3000 [4, 5] систему регулювання турбіни розраховано для заповнення вогнестійкою рідиною, а систему змащування (у т.ч. генератора і двох підживлюючих турбонасосів) для заповнення вогнестійкою рідиною або мінеральною оливою марки Тп-22 згідно з ГОСТ 9972 [2]. Щодо системи регулювання, то рішення приймалося з точки зору пожежної небезпеки внаслідок і високого тиску рідини в системі. Враховуючи вказані проектні особливості турбіни, вартість закупівлі синтетичної вогнестійкої турбінної рідини з моменту її впровадження (6000 доларів США за одну тонну [20] зростає на цей час в 3-4 рази), а також те, що було виконано низку додаткових до проекту протипожежних заходів, вказане рішення про використання в системі змащування вогнестійкої турбінної рідини уявляється неоднозначним. При цьому слід зауважити, що мінеральна турбінна олива безпечно експлуатується в головних циркуляційних насосах усіх реакторних відділень енергоблоків ВП АЕС (при цьому Міжнародне агентство по атомній енергії ІАЕФ звертало увагу на можливість попадання оливи на гарячий двигун головного циркуляційного насоса внаслідок руйнування труб трубопроводів постачання оливи, робочий тиск оливи 6,0 кг/см²) [53], системах ущільнення валу генератора, системах змащування і регулювання парових турбін К-220-44 (згідно проекту реалізовано гравітаційну систему змащування).

Висновки

З вищенаведеного випливає, що для підвищення ефективності експлуатації турбінних оливи в енергетичній галузі України доцільно впровадження наступних заходів:

- визначення або створення головної організації щодо впровадження в обіг і науково-технічного супроводження експлуатації енергетичних оливи, мастил і присадок;

- розробка і впровадження плану заміни нормативних і керівних документів колишнього СРСР щодо виготовлення, обігу, аналізу якості і експлуатації турбінних оливи на національні;

- введення в дію низки стандартів типу ASTM, ISO, EN, які застосовуються виробниками для контролю якості мінеральних турбінних оливи і синтетичних вогнестійких турбінних рідин для теплотехнічного обладнання енергоблоків;

- створення загальнодоступної бази національних стандартів і галузевих керівних документів;

- організація щорічних галузевих нарад профільних фахівців цехів-володарів тепломеханічного обладнання енергоблоків, на яких разом із фахівцями-хіміками вирішувати проблемні питання щодо підвищення якості експлуатації турбінних оливи і рідин.

- впровадження гідродинамічної (пнеumo-гідродинамічної) очистки обладнання (в т.ч. охолоджувачів оливи) і трубопроводів систем і змащування парових турбін (під тиском турбулентного потоку 130 МПа, витратою потоку від 800 м³ до 1200 м³ в годину) при повній заміні турбінної оливи/рідини. Вказана технологія була успішно апробована в 2019 р. на енергоблоці № 3 ВП ЮУАЕС польською фірмою ECOL Sp. z o.o.

- забезпечення вимірювальних лабораторій хімічних цехів лабораторним обладнанням і методиками для поглибленого контролю якості синтетичних вогнестійких турбінних рідин на основі ефірів фосфорної кислоти (в обсязі кваліфікаційних вимог до вказаного типу рідини), насамперед для випробувань на стабільність до окиснення і гідролітичну стабільність;
- зворотне переведення системи змащування парових турбін К-1000-60/3000 на мінеральну турбінну оливу типу Тп-22С, на яку спроектовано вказану систему [4, 5].

Література

1. ГKD 34.20.507-2003 «Технічна експлуатація електростанцій і мереж. Правила» (у ред. 2019 р.).
2. ГОСТ 9972-74 «Масла нефтяные турбинные с присадками. Технические условия».
3. ТУ 38101821-81 «Масло турбинное Тп-22с. Технические условия».
4. ТУ 108-1050-81 «Турбина паровая К-1000-60/3000. Технические условия».
5. 1580001 ИЭ. «Турбина паровая К-1000-60/3000. Инструкция по эксплуатации».
6. ДСТУ ISO 6743-5:2015 «Мастильні матеріали, індустріальні оливи та споріднені продукти (клас L). Класифікація. Частина 5. Група Т (Турбіни)».
7. ISO 3448:1992 «Industrial liquid lubricants – ISO viscosity classification».
8. ТУ У 23.2-35847267-001:2008, Зміни 1-2 «Оливи турбінні Енергоойл –Тп-22; -Тп-22С; -Тп-22Б. Технічні умови».
9. ТУ У 23.2-30802090-015-2003 зм.1-4 «Оливи нафтові для турбоагрегатів «АГРІНОЛ Тп». Технічні умови».
10. ТУ 38.101821-2013 «Масло турбинное Тп-22С марка 1. Технические условия».
11. СОУ НАЕК 006:2018 «Управління закупівлями продукції. Турбінні оливи для енергетичного обладнання АЕС. Технічні вимоги до якості, умов приймання та зберігання».
12. СОУ ВЕА.100.1/01:2015 «Енергетичні оливи та оливні господарства підприємств енергетичної галузі України та підприємств, де застосовується аналогічне обладнання. Організація експлуатації та технічне обслуговування. Норми та вимоги».
13. ТУ 34.70.11335-97 «Масло турбинное огнестойкое на основе трикселенилфосфата/ОМТИ/».
14. ASTM D4293-2008 «Standard Specification for Phosphate Ester Based Fluids for Turbine Lubrication and Steam Turbine Electro-Hydraulic Control (EHC) Applications».
15. ISO 10050:2005 «Lubricants, industrial oils and related products (class L) - Family T (Turbines) — Specifications of triaryl phosphate ester turbine control fluids (category ISO-L-TCD)».
16. ISO 8068:2006 Lubricants, industrial oils and related products (class L) — Family T (Turbines) — Specification for lubricating oils for turbines».
17. ТУ 20.14.73-001-19153700-2017 «Масло турбинное огнестойкое на основе трикселенилфосфата типа огнестойкого масла теплотехнического института(3,5-диметилфенилфосфат (3:1)). Технические условия».
18. ТУ У 20.5-35847267-003:2014 «Оливи турбінні ЕНЕРГООЙЛ ТУРБО. Технічні умови».
19. ГОСТ 11314-82 «Ксиленолы каменноугольные технические. Технические условия»
20. «Регулирование и маслоснабжение паровых турбин: настоящее и ближайшая перспектива», М.С. Фрагин, Спб., Энерготех., 2005. – 248 с.
21. «Огнестойкие турбинные масла». Под ред. проф. К.И. Иванова», М., Химия, 1974, 168 с.
22. «Системы смазывания паровых турбин», В.Н. Казанский, М., Энергоатомиздат, 1986.-152 с.
23. «Синтетические смазочные материалы и жидкости». Под ред. Р.С. Гундерсона и А.В. Харта, М., Химия, 1965. – 386 с.
24. «Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости. Справочное руководство. Под ред. А.М. Сухотина. - Л., Химия, 1979. -360 с.
25. Handbook of Hydraulic Fluid Technology George E. Totten CRC Press, 15 окт. 1999 г. – 1272 p.
26. ГОСТ 32153-2013 «Жидкости на основе эфиров фосфорной кислоты для турбинных смазочных материалов Технические условия» (ASTM D 4293-2008 «Standard specification for phosphate ester based fluids for turbine lubrication»).
27. РД ЭО 1.1.2.05.0444-2016 «Требования к эксплуатации, организации и проведению испытаний трансформаторных и турбинных масел на атомных станциях».
28. Кламанн Д. «Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты»: Пер. з англ., под ред. Ю.С. Заславского. -: Химия, 1988. - 488с.
29. Rudnick, L.R. "Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology", Taylor & Francis Group, New York, 2006.
30. ASTM E70 «Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode».

31. ГОСТ 6307-75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей».
32. ДСТУ ISO 12937:2012 «Нафтопродукти. Визначення води методом кулонометричного титрування за Карлом-Фішером».
33. ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды».
34. ГОСТ 6370-83 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей»
35. ДСТУ ГОСТ 17216:2004 Чистота промышленная. Классы чистоты жидкостей (ГОСТ 17216-2001, IDT).
36. ISO 4406:2021 «Hydraulic fluid power - Fluids - Method for coding the level of contamination by solid particles».
37. EN 14832:2005 «Petroleum and related products. Determination of the oxidation stability and corrosivity of fire-resistant phosphate ester fluids».
38. «Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова. Том 1», Л., Химия, 1978.- 495 с.
39. ГОСТ 11314-82 «Ксиленолы каменноугольные технические. Технические условия».
40. EN 14833:2005 «Petroleum and related products. Determination of the hydrolytic stability of fire-resistant phosphate ester fluids»/
41. ГОСТ 19199-73 «Масла смазочные. Метод определения антикоррозионных свойств».
42. ГОСТ 2917-78 «Масла и присадки. Метод определения коррозионного воздействия на металлы».
43. ДСТУ EN ISO 2160:2012 «Нафтопродукти. Метод визначення корозійної дії на мідну пластинку (EN ISO 2160:1998, IDT)».
44. ISO 4404-2:2010 «Petroleum and related products — Determination of the corrosion resistance of fire-resistant hydraulic fluids — Part 2: Non-aqueous fluids».
45. «Сборник распорядительных документов по эксплуатации энергосистем (теплотехническая часть). Алтухов В.С. и др., М., АО «Фирма ОРГЭС», 1998. – 239 с.
46. А.Г. Вайнштейн «Российские огнестойкие турбинные масла: создание, освоение производства и 45-летний опыт эксплуатации в энергетическом оборудовании ТЭС и АЭС», Новое в российской электроэнергетике, № 6 июнь 2011. – стр. 30- 39.
47. СОУ-Н НАЕК 061:2019 «Управління закупівлями продукції. Методичні вказівки з дослідження сумісності турбінних олив».
48. СОУ НАЕК 085:2020 «Експлуатація технологічного комплексу. Турбінні оливи для енергетичного обладнання АЕС. Правила експлуатації».
49. РД 34-43-104-88 «Методические указания по вводу присадок в турбинное масло Тп-22С и Тп-30», М., СПО «Союзтехэнерго», 1988. - 8 с.
50. ДСТУ ISO 8068:2015 (ISO 8068:2006, IDT) «Мастильні матеріали, індустріальні оливи та споріднені продукти (клас L). Класифікація. Група Т (Турбіни). Специфікація на мастила для турбін».
51. Опис винаходу до патенту РФ № 2735224 С1, автори: Галяткин А.И., Сидорина Н.В., 28.10.2020, Бюлетень № 31.
52. ТТР 1.1.3.13.1676-2019 «Маслоочистительное оборудование для комплексной очистки огнестойких жидкостей на атомных станциях. Технические требования», АТ «Концерн «Росэнергоатом».
53. IAEA-EBP-WWER-05 «Safety issues and their ranking for WWER-1000 model 320 nuclear power plants», IAEA, Vienna, 1996.
54. С.А. Гуназа «Проблемы эксплуатации энергетических масел», Новое в российской электроэнергетике, № 1 январь 2005. – стр. 6-16.
55. ТИ-1205 «Маслосистемы турбин электростанций Украины. Анализ состояния и рекомендации», Филиал Харьковского ЦКБ «Энергопрогресс» ООО «Котлотурбопром», 2009. – 19 с.