

О.Л. Матвєєва, Т.О. Маринич, А.А. Євстропов

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ТУРБІННІЙ ОЛИВІ В УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Національний авіаційний університет, м. Київ

Розглянуто фактори, що впливають на перебіг хімічної реакції окиснення в турбінних оливах. Досліджено процес окиснення та старіння олив в умовах експлуатації. Обґрунтовано причини передчасного відбракування турбінних олив. Наведено економічні збитки при експлуатації некондиційних турбінних олив.

Вступ

Для забезпечення надійної, безпечної та довговічної роботи систем змащування і регулювання теплових та атомних електростанцій в умовах значних навантажень та температури, присутності нерозчинного повітря, води, механічних домішок та каталітичного впливу металів турбінні оливи повинні мати високі фізико-хімічні, експлуатаційні та екологічні властивості. Належний рівень якості турбінних олив визначається високою стабільністю до окиснення, стійкістю до утворення емульсій, піни та продуктів перетворення хімічного складу.

На сьогоднішній день хімічний склад сучасних турбінних олив, як вітчизняних, так і закордонних вивчений досить добре і являє собою суміш базової оливи та «життєво» необхідних антиокиснювальної, антипінної та антикорозійної присадок, що забезпечують необхідні властивості: збільшення строку служби оливи, опір іржі та корозії, окисненню та піноутворенню. Але, незважаючи на дію антиокиснювальної присадки, турбінна олива здатна окиснюватися з плином часу.

Постановка завдання

Процес окиснення турбінної оливи, в першу чергу, залежить від наявності експлуатаційних забруднень. У процесі експлуатування олива виконує функції накопичувача продуктів зношування і забруднень, що призводить до зміни її основних показників якості [1]. Зовнішніми факторами, що впливають на процес окиснення турбінної оливи, є кисень повітря, робоча температура оливи та її коливання, пил і вологість навколишнього середовища, контакт з металами, присутність мікроорганізмів [2]. До кількості причин погіршення якості оливи слід віднести відсутність герметичної технології зберігання, транспортування оливи до об'єкта експлуатації [3].

Як показали результати [4] в процесі експлуатування спостерігається зростання рівня забрудненості турбінних олив. Рівень забрудненості олив протягом року експлуатування досягає 13–14 класу чистоти згідно з ГОСТ 17216, а на дея-

ких об'єктах виявлено, навіть, 15 і 17 класи чистоти. В таких умовах експлуатування турбінної оливи збільшуються відмови тепломеханічного обладнання, прискорюється зношування та вихід з ладу агрегатів системи змащування і регулювання. Також, в результаті експлуатування некондиційних олив посилюються окиснювальні процеси, знижується змащувальна дія, відбувається утворення шламів та починається процес накопичення відкладень. Оскільки збільшення забруднень сприяє утворенню асфальто-смолистих речовин спостерігається погіршення термічної і хімічної стабільності оливи, активізується процес стрімкого «старіння» оливи.

Запас працездатності оливи визначається за такими показниками як: «Окиснення» та «Спрацьовування присадок». Показник «Спрацьовування присадок» характеризує виснаження антизношувальних та антипінних присадок. Такими присадками для турбінних олив є присадка проти іржі (В 15/41) та деемульгвальна присадка (дипроксомін 157–100%), а в деяких випадках додають і антизносні присадки. Ці присадки повинні забезпечувати низький рівень зношування деталей системи змащування та регулювання, та при цьому не перевищувати вимог до вмісту фосфору 0,1 мас.%. Фосфітні присадки зменшують кислотність окиснених олив, а в сульфидованій оливі, навпаки, посилюють окиснення. Таким чином, з практичної та економічної точок зору початкова концентрація антизношувальної присадки зводиться до мінімуму. Відповідно до стандартів [5,6] окиснення – це процес старіння оливи в умовах високих робочих температур у присутності кисню повітря. У результаті окиснення збільшується в'язкість, кислотне число оливи, корозійна агресивність, схильність до утворення відкладень, а також в умовах експлуатування спостерігається монотонне змінення ступеня окиснення. Процес окиснення оливи різко активізує хімічну реакцію старіння оливи.

У результаті старіння оливи в певний момент часу якісні показники виходять за межі гра-

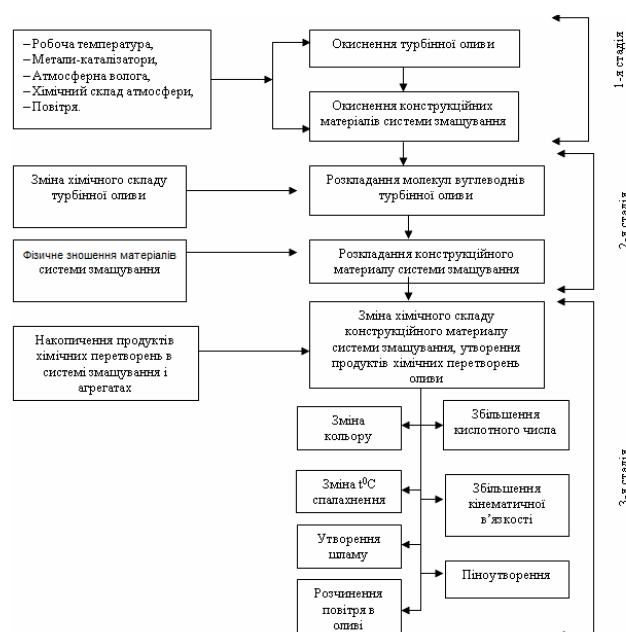
ничних значень, виникає необхідність в передчасній заміні турбінної оливи. Міжнародним стандартом ISO 4406:1999 [7] передбачено, що олива має зберігати фізико-хімічні властивості не менше 5-ти років. Однак, звертаючи увагу на рівень чистоти робочих турбінних олив теплових станцій України та Росії, можна стверджувати, що, навіть, наявність сучасних систем очищення на підприємствах не дозволяє виконувати завдання не тільки очищення, а навіть підтримування необхідних рівнів чистоти, вказаних в стандарті [7]. Така ситуація відбувається через те, що більшість теплових станцій є застарілими об'єктами експлуатації, що вичерпали свій ресурс або працюють за межею розрахункового ресурсу. Крім цього, на більшості об'єктів відсутнє якісне промивання системи змащування та маслопроводів, не рідко використовується фільтрувальне обладнання, що відпрацювало свій термін. Також досить нагальною проблемою є відсутність достатнього забезпечення хімічних лабораторій деяких теплових станцій. Часто зустрічаються випадки, коли випробувальні лабораторії на станціях не мають витратних матеріалів, необхідних реактивів і потрібного обладнання, що призводить до ускладнення контролю якості турбінних олив впродовж експлуатування. Істотний вплив завдає відсутність сучасних методів контролю за чистотою турбінних олив в умовах експлуатування та необхідної оновленої нормативно-методичної бази.

У результаті не більше ніж через 10–12 місяців експлуатування олива повинна бути відбракована та виведена з експлуатування, так як рівень чистоти не відповідає встановленим вимогам. Приймаючи до уваги той факт, що вартість вітчизняної мінеральної турбінної оливи на сьогоднішній день складає приблизно \$1,5 за літр, а об'єм системи змащування турбіни ТЕС складає в середньому 100–160 тони, то вартість позапланової заміни турбінної оливи для енергопідприємства складає \$150 тис.–240 тис. В той же час, при об'ємі турбінної оливи в 100 т (для головного маслобака АЕС) і її експлуатації протягом 1,5–2,0 років, норма вмісту домішок тільки за рахунок аерозольних частинок з повітря може перевищити 50 г на тонну оливи за ГОСТ 6370 [8]. Втрати на одній турбіні за рахунок заміни вогнестійкої синтетичної турбінної оливи складуть \$750 000 на рік.

Отже, з економічної точки зору необхідно не лише створювати ефективне обладнання для очищення та відновлення турбінної оливи, а й досліджувати процес окиснення та хімічної реакції старіння турбінних олив.

Процес окиснення турбінної оливи передую процесу старіння. Процеси окиснення мінеральних олив вивчали такі відомі вчені як Н.М. Емануель, Н.Н. Семенов, С.Е. Крейн, М.І. Черножук, Б.В. Лосіков, Е.Т. Денисов та ін. [9–11]. З

цих робіт відомо, що окиснювальні процеси мінеральних олив прогресують у присутності води та молекулярного кисню. Окиснення вуглеводнів нафтових олив відбувається при спільному впливі води, та металевих частинок, що входять до механічних забруднень оливи і є каталізаторами процесу окиснення. Ініціювання окиснювальних реакцій можуть спровокувати сполуки металів змінної валентності. Ініційована дія цих сполук обумовлена їх властивістю приєднувати або віддавати електрон валентно-насиченій частинці. Це призводить до утворення вільних радикалів, що прискорюють ланцюговий процес окиснення [12]. Вода завжди знаходиться в оливі у вільному, емульсійному та розчиненому стані. В експлуатаційних умовах обводнення оливи відбувається внаслідок гігроскопічних властивостей, в основі яких лежать дифузійні процеси [13]. Присутність води стрімко активізує процес шламоутворення, а отже і окиснення оливи. Кисень, що вступає в реакцію з вуглеводнями оливи, є причиною утворення кислот, осадів, смолистих речовин та інших летких та нелетких кисневих сполук. Розчинність кисню в оливі залежить від температури, зовнішнього тиску, фракційного та хімічного складу оливи, а також від ступеня чистоти. При підвищенні температури та збільшенні часу контакту оливи з киснем збільшується поглинання кисню оливою [11]. Дякуючи дослідженням, проведеними Н.А. Бутковим, можна стверджувати, що поглинання кисню оливою залежить від чистоти останньої. Швидкість реакції окиснення зростає і зі збільшенням тиску кисню.



Періоди окиснення турбінної оливи в умовах експлуатування

Окиснення турбінних олив можна умовно розділити на 3 етапи: перший – індукційний період, в якому відбувається зародження хімічних перетворень після накопичення різних типів забруднення, другий – каталітичний період, в якому хімічні реакції приймають незворотній рух, третій – рефрактерний, в якому спостерігається зниження окиснювальної активності та поступове уповільнення хімічних реакцій. На рисунку графічно представлені періоди окиснення турбінної оливи в умовах експлуатування.

Окиснення оливи зумовлює появу осадів та відкладень трьох типів. У турбінних оливах асфальтени домінують як осади першого типу. Осадами другого типу є суміш речовин, що умовно характеризуються як оксикислоти. В осадах третього типу переважають залізни, мідні, свинцеві та інші солі органічних кислот (карбонічних та оксикислот). Саме цей вид осадів і утворюється при взаємодії цих кислот з металами у присутності води і кисню [10].

Висновки

Таким чином, проведені дослідження турбінних олив дозволяють зробити висновок, що в умовах експлуатування турбінних олив в результаті реакції окиснення змінюється їх хімічний склад. Враховуючи причини перебігу реакції окиснення, не можливо запобігти їй протіканню. Тому, на даному етапі досить важливо подальше вивчення процесу окиснення та старіння турбінної оливи з метою подовження експлуатаційного ресурсу, зниження витрат та підвищення рівня надійної експлуатації турбоагрегатів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Наглюк И.С.* Оценка качества моторных масел при эксплуатации большегрузных самосвалов // Вісник Донецького інституту автомобільного транспорту. – 2009. –

№ 3. – С.22-27.

2. *Кузнецова Е.Я.* Определение склонности к смолообразованию топлив для реактивных двигателей и вопросы эксплуатации воздушного судна // Вісник КМУЦА. К.: НАУ. – № 3-4(7). – 2000. – С.207-210.

3. *Левитин Р.Е.* Изменение качества нефтепродуктов в процессе доставки их потребителю / Нефтегазовое дело. Тюмень: – 2007. Электронный доступ до ресурсу <http://www.ogbus.ru>.

4. *Никитин А.Г., Матвеева Е.Л.* Перспективные методы обеспечения чистоты авиаГСМ / Проблемы химмотологии: Материали II Міжнар. науково-технічної конф. – К.: НАУ. – 2008. – С.383-388.

5. *ГОСТ 981-75* Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления. – Официальное издание. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 7 с.

6. *ASTM D 943-02.* Standard Test Method for Oxidation Characteristics of Inhibited Mineral Oils. – Annual book of ASTM Standards. Section 5. – USA. – October 2002. – 10 p.

7. *ISO 4406-1999 [E]* Hydraulic fluid power – fluids – method for coding the level of contamination by solid particles. – ISO. – 2nd edition. – 1999. – 8 p.

8. *ГОСТ 6370-83.* Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. – Официальное издание. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 6 с.

9. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука. – 1965. – 375 с.

10. *Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В.* Химия минеральных масел. – М.: Гостоптехиздат. Изд. 2-е, перераб. – 1959. – 416 с.

11. *Черножуков Н.И., Крейн С.Е.* Окисляемость минеральных масел. Изд. 3-е, перераб. М.: Гостоптехиздат. – 1955. – 372 с.

12. *Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.* Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука. – 1973. – С.7-8.

13. *Дровнин С.С.* Исследование физико-химических свойств нефтяных масел при хранении и применении // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 6. – С.72-76.

Надійшла до редакції 16.04.2013