# 抗燃油在火力发电中的使用及出现问题

# 应对措施

# 杨赤霞

(华电潍坊发电有限公司 山东 潍坊 261204)

【摘 要】对磷酸酯抗燃油在火力发电机组中的使用提出监督要求以及出现问题采取的应对措施。

【关键词】磷酸酯抗燃油 使用 监督 措施

# 1 抗燃油的使用特性

## 1.1 密度

按 GB /T 1884 方法进行试验。磷酸酯抗燃油密度大于 1, 一般为 1.11~1.17。由于抗燃油密度大, 因而有可能使管道中的污染物悬浮在液面而在系统中循环, 造成某些部件堵塞与磨损。如果系统进水, 水会浮在液面上, 使其排除较为困难, 系统产生锈蚀。

## 1.2 优良的抗燃性

抗燃油由磷酸酯组成,外观透明、均匀,新油略呈淡黄色,无沉淀物,挥发性低,抗磨性好,安定性好,物理性稳定,发电厂电液控制系统所用抗燃油是一种抗燃的纯磷酸脂液体,难燃性是磷酸酯最突出特性之一,在极高温度下也能燃烧,但它不传播火焰,或着火后能很快自灭,磷酸酯具有高的热氧化稳定性。现代大型火电厂的蒸汽温度都在 540℃(如热板试验的着火点达到 700—800℃)以上,而汽轮机调节系统大都靠近过热蒸汽管道,使用磷酸酯抗燃油作为调节系统的工作介质,可以大幅度地降低因油泄漏二引起火灾的危险性。

磷酸酯抗燃油的自燃点在油的使用过程中一般不会降低,除非是受到了低自燃点成分如汽轮机油等的污染或发生分解,所以运行中的磷酸酯抗燃油应定期进行自燃点监测分析。

名 称	开口闪点℃	燃点℃	自燃点℃ -	热岐管着火试验		- 热板抗燃着火温度℃
				510℃	704℃	然似汎然有入価反し
三正丁基磷酸酯	150	188	426	通过	着火	_
混合三甲苯基磷酸酯	224	360	_	通过	着火	>800
三甲苯基磷酸酯	240	322	650	通过	着火	>800

表 1 常用磷酸酯抗燃油的抗燃性能试验结果

名 称	开口闪点℃	燃点℃	自燃点℃	热岐管着火试验		- 热板抗燃着火温度℃
				510℃	704℃	· 然似讥然有人血反し
三-(二甲苯基)磷酸酯	245	340	650	通过	着火	>800

注: 依据 ASTMD286 的实验方法测出的数据。

#### 1.3 介电性能

磷酸酯抗燃油的介电性能主要是以体积电阻率指标表示的。要求磷酸酯抗燃油具有较高的电阻率,提高磷酸酯抗燃油的电阻率可以减少因电化学腐蚀而引起的伺服阀等部件的损坏。

如果油品在运行中该项指标不合格,可能引起油系统调速部套的电化学腐蚀;尤其在伺服阀内,电阻率越低,电化学腐蚀越严重。电化学腐蚀对于系统部件是一种不可修复的损坏,最终可能导致这些部件(伺服阀)的更换。提高磷酸酯抗燃油的电阻率可以减少由于电化学腐蚀引起的伺服阀等调节系统部件的损坏。

#### 1.4 水解安定性

磷酸酯抗燃油有较强的极性,在空气中容易吸潮,与水作用发生水解,可生成酸性磷酸二酯、酸性磷酸一酯和酚类物质等。水解产生的酸性物质对油的进一步水解产生催化作用,完全水解后生成磷酸和酚类物质。

运行中磷酸酯抗燃油水解后,导致油的酸值升高,会引起油系统金属部件的腐蚀,严重的水解会使油发生变质,直接危及电液调节系统的安全运行。所以,良好的水解安定性对于运行中磷酸酯抗燃油的油质稳定非常重要。在新的导则(DL/T571-2007)中新抗燃油增加了水解安定性的指标。

## 1.5 颗粒度

磷酸酯抗燃油的颗粒度,是指油中固体颗粒的数量及其尺寸分布。试验报告中显示的是每 100 毫升油中含有的颗粒数。虽然油的颗粒度与磷酸酯的结构和组成没有直接关系,由于电液调节系统的油压高,执行机构部件间隙小,机械杂质污染会引起伺服阀等部件的磨损、卡涩,严重时会造成伺服阀卡死而被迫停机,所以磷酸酯抗燃油应用于调节系统的部件对颗粒度的要求非常严格,把颗粒度作为一个重要特性指标。

## 1.6 空气释放性和泡沫特性

空气释放性是指弥散在油中的雾沫空气从油中析出的能力,以空气释放值表示,温度是 50℃条件、运行油标准要求不大于 10min。

泡沫特性是油和空气混合产生的泡沫发生在油品表面的现象,即生成泡沫的倾向性和形成泡沫的稳定性。在一定的温度条件下,用空气在一定流速下吹 5min,然后静止 10min,在这两个周期结束时,分别测定泡沫体积,结果记录为 mL/mL。

由于磷酸酯抗燃油系统的运行压力比较高,通常在 14MPa 以上,如果运行油中夹带有较多的空气,会造成油的操作性能变差,从而对机组的安全运行构成危害。

## 1.7 氧化安定性

磷酸酯抗燃油的氧化安定性取决于基础油的成分、合成工艺及油中的抗氧化剂。抗燃油长期处于高温下运行,不可避免地要与空气接触发生氧化,而高温、水分、油中杂质以及油氧化后产生的酸性物质都会加速油质的劣化。所以选择氧化安定性好的油,在运行中严格控制油温、油中水分和杂质,保持油质纯净,对于延长运行油的使用寿命非常重要。磷酸酯抗燃油容易氧化,因此抗燃油系统装有净化装置进行连续再生。抗燃油净化装置中装有硅藻土过滤器,通过吸收酸性物质和水分,使抗燃油保持低酸值,并使氯含量符合要求。一般情况下,吸附剂应3个月至半年更换一次。

## 1.8 溶剂效应(与非金属材料的相容性)

磷酸酯抗燃油的分子极性很强,对非金属材料有较强的溶解或溶胀作用,在使用磷酸酯抗燃油时要慎重选择与其配套的非金属材料。一般用于矿物油的部分密封材料如耐油橡胶等,不适用于磷酸酯抗燃油,使用磷酸酯抗燃油的电液调节系统的橡胶材料一般选用氟橡胶、聚四氟乙烯等。在导则中的附录中列出了磷酸酯抗燃油与一些常用密封材料的相容性。

## 1.9 腐蚀性

三芳基磷酸酯抗燃油对金属材料本身没有腐蚀性,但油中的水分、氯含量、电阻率和酸值等超标,会导致金属部件的腐蚀,造成不可修复的破坏。运行油中氯含量检测没有发现超标的现象。

资料介绍,磷酸酯抗燃油的热氧化分解产物和水解产物对铜和铜合金有腐蚀作用,不主张使用 锌和锡材料,这些材料是磷酸酯抗燃油的水解降解催化剂。

# 1.10 辐射安定性

三芳基磷酸酯抗燃油的辐射安定性比矿物油差,在许多不同类型射线的照射下,磷酸酯均会分解,因此,它不宜用在受辐射的设备上。归纳起来,磷酸酯抗燃油的抗燃性、抗磨性优于矿物汽轮机油,而水解安定性、辐射安定性比矿物油差。

# 2 抗燃油的使用情况

华电潍坊发电有限公司近两年,比较突出的问题是抗燃油颜色变深,酸值升高接近注意值,电阻率超标等。下表是 2013. 8. 19 电科院测的四台机组磷酸酯抗燃油自然点、酸值、泡沫特性、电阻率的一组

项 目 名称 及编号	自然点℃	酸值 mgKOH/g	泡沫特性 24℃, ml	电阻率Ω•cm
运行有标准值	≥530	<b>≤</b> 0. 15	€200/0	≥6×10°
检验方法	DT/706-1999	GB/T264-1988 (1991)	GB/T12579-2002	DL/T 421

表 2 检测数据

项 目 名称 及编号	自然点℃	酸值 mgKOH/g	泡沫特性 24℃, ml	电阻率Ω•cm
#1 抗燃油	520	0. 093	20/0	$1.54 \times 10^{10}$
#2 抗燃油	535	0. 112	630/0	$3.73 \times 10^{9}$
#3 抗燃油	530	0. 142	20/0	3. 42×10 <sup>9</sup>
#4 抗燃油	530	0. 118	0/0	8. 60×10 <sup>9</sup>

近几年由于对磷酸酯抗燃油的认识不断提高,标准规程的完善,以及电网稳定运行对火电厂机 组安全稳定运行的要求越来越高,对运行中磷酸酯抗燃油颗粒度指标的好坏直接影响机组安全运行 在各电厂已经得到共识。因此加强汽轮机用磷酸酯抗燃油的监督管理工作,保证机组的安全运行非 常重要。

序号 项目 控制标准 试验方法 1 水分 (mg/L) ≤1000 GB/T7600 颗粒污染度 (NAS1638) 级 2 ≤6 DL432 3 酸值 (mgKOH/g)  $\leq 0.15$ GB/T264 4 电阻率 (20°C) Ω.cm  $\geq 6 \times 10^{9}$ DL/T421 24℃ ≤200/0 泡沫特性 (mL/mL) 5 93.5℃  $\leq 40/0$ GB/T12579 后 24℃ ≤200/0 空气释放值(50℃) min ≤10 SH/T0308

表 3 运行中磷酸酯抗燃油部分质量标准(DL/T571-2007)

# 3 抗燃油使用中出现问题的应对措施

磷酸酯抗燃油是一种合成润滑油,其生产工艺与矿物油不同,两者的性能和使用也存在很大的差别;在使用中,空气中的潮气、粉尘的进入,系统的磨损、温度升高等的影响,随设备带来的旁路再生装置没有得到合理的使用,使得有些机组投产后在比较短的时间内,抗燃油的某些指标超标,主要表现在外观、电阻率、颗粒度、水分、泡沫特性等超标,如果不采取有效措施处理抗燃油中的有害物质,会给机组的安全运行带来隐患,还可能发生伺服阀腐蚀、卡涩的事故。因此,汽轮机机组的调节系统在运行中有必要采取有效的措施及时除去抗燃油中产生的劣化和极性物质,保持抗燃油具有良好的性能指标。

抗燃油在监督中出现的问题主要有两个方面,一是油的指标发生变化后没有及时采取有效措施 进行处理和改善;二是管理制度不健全,监督和现场滤油处理结合不融洽也不能很好改善油的指标。

#### 3.1 抗燃油指标的变化问题

#### 3.1.1 外状

新磷酸酯抗燃油外状通常为淡黄色或接近于无色透明液体,正常情况随使用时间延长油劣化, 正常使用抗燃油颜色逐渐由浅变为深黄色或橙色;如果抗燃油在短时间内发现颜色变深比较快,应 怀疑系统可能存在过热源。

## 3.1.2 体积电阻率

磷酸酯抗燃油电阻率的高低与油的化学组成、油中含有的极性物质等有关,引起磷酸酯抗燃油 电阻率降低的因素有:

- (1) 极性污染物。如氯离子,水或油的酸性降解物;
- (2) 设备运行中磨损的金属碎屑,空气中灰尘污染;
- (3)添加剂的影响,许多合成润滑油中的添加剂是极性物质,它会降低油的电阻率指标;
- (4) 补加的抗燃油电阻率不合格,或者新油的电阻率没有达到标准,引起油的电阻率下降;
- (5) 新油注入系统前的系统没有进行冲洗过滤,导致污染物进入系统引起电阻率下降;
- (6) 抗燃油在运行中,随着使用时间的延长,油的老化水解以及可导电物质的污染等引起电阻率降低。

当抗燃油的电阻率降低时,必须连续投入专用的再生吸附滤芯滤油机处理才能提高电阻率的指标,如:西安热工研究生产的滤芯为吸附剂滤油机,颇尔(PALL)公司生产的滤芯为树脂吸附剂滤油机都能够改善电阻率指标。随设备带来的旁路再生处理装置中的硅藻土吸附剂由于含有钙、镁等金属成分,不能改善电阻率指标,长期使用还会影响油的颗粒度指标。建议尽量不使用。

# 3.1.3 颗粒度

颗粒度是保证机组安全运行的重要指标,它直接影响机组的安全运行。由于抗燃油供油系统油 压高,执行机构部件间隙小,随着使用时间的增长抗燃油在使用过程中会发生劣化,产生酸性物质 和不溶性物质;在使用中要及时清除这些有害物质保持油的颗粒度合格,进而保证机组的安全运行, 避免由于颗粒度长期超标引起伺服阀等部件的磨损、卡涩,卡死等事故的发生。因此运行中磷酸酯 抗燃油的颗粒度是现场运行中关注的首要问题,如果发现颗粒度不合格,需要查明原因,尽快处理。

颗粒度指标控制,都能做到有问题及时处理,指标能够很快合格;引起颗粒度超标的因素一般来源于油系统部件磨损、过滤器的破损失效、外界污染源的污染等,但是一些不恰当的取样方法或处理方式,也会造成颗粒度超标。如:

- (1)人为因素影响,没有使用专用采样瓶,采样时管道内的残油没有放净油样受到污染。建议使用专用采样瓶,清洗采样瓶时杜绝使用粉末状清洗剂。
- (2) 采样部位不合理,测试数据不能代表油系统的真实情况。比如采样点没有深入到油箱内,不具有代表性。华电潍坊发电有限公司抗燃油采样部位设置在回油管路。建议颗粒度油样的采取应在油流动区域采样检测,避免在死油区采样检测。

- (3) 滤油方式不合理也不能改善颗粒度指标,有资料介绍:装有硅藻土的旁路再生装置和专用处理颗粒的滤油机同时投入,油的颗粒度始终不能合格,若只投入外接专用滤油机,处理一周颗粒度指标达到合格。
- (4)滤油系统进、出口管道布置不合理也不能改善颗粒度指标,据资料介绍,某省某台机组运行后,颗粒度长期不合格,采取更换滤芯甚至更换滤油设备没有改善颗粒度指标;后经检查发现,滤油机进、出口管道位置太近,导致油在局部循环,没有起到净化效果,改造后,颗粒度很快达到合格。

如果单投入旁路再生装置还不能改善颗粒度,应考虑投入外接滤油机改善颗粒度指标;补油时 尽量通过滤油机补充,避免新油中的不溶性颗粒物质进入油系统。

## 3.1.4 水分

水分是抗燃油的重要指标之一,水分不但会导致磷酸酯抗燃油水解劣化、产生酸性物质,可能造成系统部件腐蚀,而且还会影响油的润滑性。如果运行磷酸酯抗燃油的水分含量超标,应迅速查明原因,采取有效的处理措施。

冷油器泄漏,油箱呼吸器的干燥剂失效,空气中水分进入油箱等,都会导致抗燃油水分超标。通常采用真空过滤器、脱水滤芯的措施改善运行油中水分指标。

## 3.1.5 泡沫特性

泡沫特性是油和空气混合产生的泡沫发生在油品表面的现象,是评价抗燃油中形成泡沫的倾向性和稳定性。如果抗燃油的泡沫特性差,那么油中滞留的空气多,不仅加快油的氧化,还会使油的可压缩性增大,当油系统压力部位高时泡沫消失,造成油系统压力波动,引起噪声和气蚀振动;当油系统压力部位低时泡沫又释放出来,造成油箱油位不准或假油位;当油通过伺服阀时,由于油压下降或不稳,影响电液调节的准确性。

泡沫特性超标的原因:长期运行的抗燃油老化产生的酸性物质、皂化物及极性物质;抗燃油中原有的消泡剂和其他添加剂被消耗减少;过滤滤芯保存不当受到细菌或不明物质污染都会引起抗燃油的泡沫特性超标。

泡沫特性超标后通过油再生不能很好地改善油的泡沫特性指标,目前,解决泡沫特性超标只有向油中添加消泡剂的办法,由于含硅消泡剂在油中呈细小分散状态,附着在空气泡表面,会阻碍空气泡接近、合并和变大,降低空气泡沫上升速度,从而会影响油的空气释放性。因此添加含硅消泡剂时应慎重考虑。

近年来西安热工院研制的非硅型消泡剂,对消除油面泡沫和油中气泡有良好的效果。虽然通过添加消泡剂可以改善油的泡沫特性,但是随着机组运行时间增长,当油中的消泡剂消耗完以后,泡沫特性指标又会升高。

## 3.2 管理方面的问题

管理制度不完善,处理措施不到位,油的监督和现场处理脱钩也是影响抗燃油指标的一个环节。

## 3.2.1 管理制度不完善

没有制定油的管理制度,或者管理制度不全面,责任不明确,发现问题没有及时处理等都不会 用好抗燃油。管理制度方面需要逐步建全和完善。

#### 3.2.2 滤油处理措施不到位

有的电厂滤油处理时间不够,有的厂使用的滤油机效果不好,都不能从根本上改善油的品质。 当发现油的某些指标超标时,应连续投入相应的滤油机直至该指标合格为止,如:若水分超标,需 要连续投入真空滤油机或脱水滤芯至水分合格,才能退出滤油设备;当油的酸值和电阻率超标时, 应连续投入降酸值、提电阻率的滤芯至酸值和电阻率合格,再退出滤油机。

## 3.2.3 油的监督和现场处理结合不融洽

抗燃油的监督是化水专业实施,现场滤油是汽机专业实施,如果两者结合不好也不能达到预想的效果。例如:化水专业需要采样检测颗粒度、酸值等指标,此时汽机专业正好在进行滤油处理, 其检测数据可能会突然升高。因此监督和滤油处理要相互交流、沟通和督促协商,全面做好抗燃油的监督工作。

## 4 对磷酸酯抗燃油的监督建议

#### 4.1 做好新油验收工作

目前,市场上使用的进口油生产商主要有:AKZO(阿克苏公司)、GLCC(大湖化学公司)、ESSO(美孚石油公司)、TOTAL(法国道达尔公司),前两家的产品在国内占有较大的市场份额;国产的抗燃油主要是天津滨海化工厂生产的抗燃油,华电潍坊发电公司抗燃油是AKZO(阿克苏公司)油。建议选择基础油性能好的油作为调节系统用油,因为这类油的空气释放性和氧化安定性比较好,油的使用寿命比较长。另外为了使用管理方便,同一个电厂最好使用同一供应商的油。

新油验收按照《电厂用磷酸酯抗燃油运行与维护导则》(DL/T571-2007)"新磷酸酯抗燃油质量标准"中的项目检测验收,对于不能检测的项目建议要委托有资质的检测单位,尽可能按照标准的规定都检测验收。

## 4.2 制定油的管理制度和滤油措施

要制定抗燃油的管理制度和油过滤处理措施,油的监督和处理要有专人负责管理,要建立油检测数据的台帐,做好滤油设备投、退时间,补油时间和补油量等资料的记录,发现问题及时处理解决,化水和汽机专业人员要相互交流和督促协商,真正发挥旁路再生装置或滤油机的作用,保证油的各项指标处于良好状况。

## 4.3 加强运行机组抗燃油的监督和滤油处理工作

#### 4.3.1 加强抗燃油的监督管理工作

取样是油质试验的基础,取样应由有经验的专业人员严格按照规定要求进行。特别是颗粒度样品,按照《电力用油颗粒污染度测量方法》(DL/T432-2007)规定取样,保证所采取的样品具有代表

性,不能在死油区采样;采样瓶的洁净度影响颗粒度的测试结果,建议使用专用采样瓶;对采样瓶进行清洗时,杜绝使用去污粉或洗衣粉等含有颗粒的清洗剂;定期检查旁路再生装置或滤油机处理效果,一旦发现旁路再生装置或滤油机失效应及时更换滤芯,以保证处理效果。

抗燃油其他指标控制要按照《电厂用磷酸酯抗燃油运行与维护导则》(DL/T571-2007)规定的运行中磷酸酯抗燃油质量标准监督控制,发现油品指标超标时,确认检测数据无误后及时汇报相关专业人员,使用专用滤油机处理至油品合格。发现某些指标变化比较快应查找原因,必要时从设备的不同部位采样检测,若发现油的颜色变化快要查找系统内是否存在过热点等。

## 4.3.2 加强抗燃油的滤油处理工作

(1) 旁路再生装置随机组同时投入运行

旁路再生装置是随汽轮机电液调节系统而设置,机组运行时,应连续投入运行,以保持油系统 干净,进而保持油品颗粒度合格。

(2) 不定期投入专用滤油机改善油品中的水分、酸值、电阻率

抗燃油的水分、酸值或电阻率超标,应针对性地连续地采用专用的、外接滤油机过滤处理,直至油品指标合格后,外接滤油机退出运行。

滤油机投运期间,应定期从其出口取样分析水分、酸值、电阻率,若两次化验间隔 24 小时以上,油的酸值和电阻率没有变化,说明吸附剂失效,应更换再生滤芯。

# 4.4 提高机组大修期间油的检修质量

机组运行 4~5 年后要进行 A 级检修,此时油系统内的各接触部件需要检查和校验,油箱底部可能积存油泥、杂质等不溶性物质,检查油箱、冷油器,可以了解这些设备的腐蚀、油泥和杂质情况,为机组的运行提供依据和措施。

系统检修质量的好坏,对磷酸酯抗燃油的理化性能影响很大。检修时,应彻底清洗油系统的污染物。调速器的伺服阀、错油门滑块和油动机有腐蚀点时,必须彻底清除,甚至更换部件。油箱要用面沾,要更换滤油网,精密滤芯堵塞时应更换,由于这些不溶性物质做催化剂,会加速抗燃油劣化速度。更换的密封材料必须与抗燃油相容。在检修结束后,应充分进行油循环过滤,保证油的颗粒度达到标准规定再开机。

#### 5 小结

随着对磷酸酯抗燃油认识不断完善,检测管理水平的不断提高,基本掌握了油品的变化规律、 性质和处理方法,在使用中当某些指标超标时,多数都能够有效解决,使油品的使用寿命也在不断 增长,为机组的安全经济运行提供了保障。

# 参考文献:

- [1]《电力用油分析及油务管理》 孙坚明 孟玉婵 刘永洛编 中国电力出版社,2009
- [2]《电厂用磷酸酯抗燃油运行与维护导则》(DL/T571-2007)中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布