

三芳基磷酸酯抗燃油的主要性能指标及劣化分析

一、抗燃油的主要性能指标

汽轮机 EH 系统采用的抗燃油由磷酸酯组成学名三芳基磷酸酯抗燃液, 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, 具体性能如下:

(1) 密度: 三芳基磷酸酯抗燃油密度在 20℃ 时一般为 1.13~1.17 g/cm³。由于密度大, 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, 引起系统锈蚀 (试验方法 GB/T1884)。

(2) 运动黏度: 较润滑油大, 40℃ 时一般为 39.1~52.9 mm²/s (试验方法 GB/T265)。

(3) 酸值: 酸值 ≤ 0.05 mgKOH/g, 酸值高会加速磷酸酯抗燃油的水解, 同时腐蚀 EH 系统元件, 从而缩短抗燃油和 EH 系统液压元件的寿命, 故酸值越小越好 (试验方法 GB/T264)。

(4) 抗燃性: 抗燃油的抗燃性可通过其闪点和自燃点来衡量, 闪点 ≥ 240℃, 燃点 ≥ 530℃, 而且因其粘度较高因此失火后的不易蔓延。

(5) 氯含量: 氯含量 ≤ 50~100 mg/Kg。EH 系统对氯含量的要求很严格, 因为氯离子会与油中的钙、镁等金属离子形成盐从而加速磷酸酯抗燃油的分解, 并导致伺服阀腐蚀 (试验方法 DL/T433)。

(6) 介电性能: 主要以电阻率为代表, 20℃ 时 ≥ 1.0 × 10¹⁰ Ω · m, 抗燃油电阻率降低会引起伺服阀的磨蚀, 其机理是化学腐蚀到磨蚀的过程 (试验方法 DL/T421)。

(7) 润滑性和抗磨性: 磷酸酯本身就是很好的润滑材料, 另外它具有优良的抗磨性能, 它在摩擦时对金属表面起化学抛光作用。

(8) 腐蚀性: 磷酸酯的腐蚀性很小, 但其热氧化分解产物和水解产物对某些金属有腐蚀作用, 特别是铜和铜合金。

(9) 抗氧化安定性: 抗燃油具有良好的抗氧化安定性, 不使用连续再生装置一般可运行 (2.5~3) × 10⁴ h, 若投入连续再生装置, 运行时间会更长。

(10) 脱气性和起泡沫性: 磷酸酯的空气释放速度比汽轮机油小 1/2~1/3, 常压下, 油中通常有约 10% 的溶解空气, 压力升高时, 空气于油中的溶解度随压力而成比例增加, 使之进入泵的不溶解空气在很长的压力油管中溶解于油, 但是节流时在很小的局部减压区段

内, 空气又可能从油中释放出来, 导致系统工作不稳定引起震动。油中有不溶解的空气还会影响到泵的运转, 同时会加速油的老化。回油管路的压力对泡沫的安全性和细微空气泡从油中释放出来的速度有明显的影响, 特别是脱气速度, 如果采用空气分离器可以提高脱气速度。

(11) 材料的相容性: 一般来说, 金属材料钢、铜、铝、镁、银、锌、镉和巴氏合金等能适应磷酸酯抗燃油。对某些特殊的金属材料, 需通过专门的试验后方可投入使用。

磷酸酯抗燃油对许多有机化合物和聚合材料有很强的溶解能力, 对一般耐油橡胶有溶胀作用, 因此, 对衬垫密封件有特殊要求, 使用中应仔细选择。常用的耐油橡胶如丁腈橡胶、氯丁橡胶和天然橡胶等弹性密封材料都不适应磷酸酯抗燃油, 而丁基橡胶、乙丙橡胶和氟化橡胶对抗燃液有良好的适应性; 一般的石棉橡胶板、聚氯乙烯塑料和有机玻璃不耐磷酸酯抗燃油, 而聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯塑料等对磷酸酯抗燃油有良好的适应性; 环氧树脂、酚醛树脂或热固性树脂等高度交联的聚合物通常也能耐磷酸酯, 而氯乙烯、苯乙烯、硝化纤维树脂、油性涂料和沥青等不耐磷酸酯抗燃油; 一些适用于普通矿物基汽轮机油的聚合材料也不适应磷酸酯抗燃油, 所以在选择调速系统密封材料时应特别注意与磷酸酯的适应性问题。国外进口的抗燃油, 都有一整套与其相适应的非金属密封材料供其使用。

二、抗燃油的劣化分析

1) 含水量对抗燃油的影响

EH 抗燃油是一种磷酸酯合成液, 遇水会产生分解, 其分解产物为酚和磷酸, 生成的磷酸反过来又成为抗燃油水解的催化剂 (见表 1 及图 1)。

EH 系统在运行时基本上处于封闭状态, 为防止水分渗入在油箱顶部装有干燥剂, 一般情况下, 水分的来源主要是吸收空气中的潮气如油箱密封不好、干燥剂失效、冷却器漏水等原因。

表 1 含水量对抗燃油的影响

油样水分含量	劣化后酸值 mgKOH /g				
	24h	48h	72h	96h	120h
原油	0.040	0.055	0.080	0.098	0.172
0.5%的水分含量	0.104	0.489	1.632	3.366	4.950
1%的水分含量	0.172	0.876	2.278	4.381	6.379

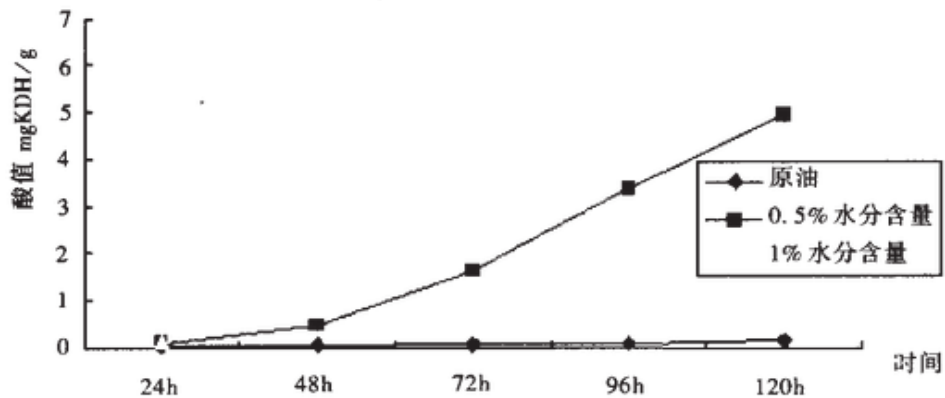


图 1 抗燃油不同含水量下劣化状态

2) 温度对抗燃油的影响

三芳基磷酸酯抗燃油在常温状态下氧化速度极为缓慢，但在较高温度下其氧化速度剧增，氧化后的结果是油质颜色变深、酸值升高。由表 2 可知如系统高温同时含水量超标则油质酸化更加严重。（见表 2 及图 2）

表 2 温度对抗燃油的影响

油品名称	温度	劣化后酸值 mg KOH / g				
		24h	48h	72h	96h	120h
原油	95℃	0.018	0.022	0.024	0.028	0.028
	115℃	0.040	0.055	0.080	0.098	0.172
1% 含水油样	95℃	0.037	0.077	0.231	0.277	0.283
	115℃	0.172	0.876	2.278	4.381	6.379

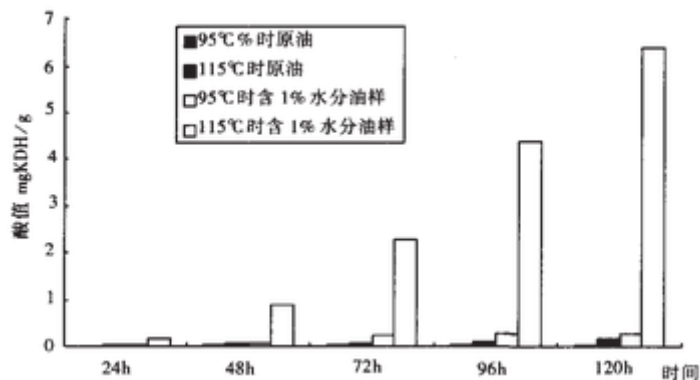


图 2 不同温度下抗燃油劣化后酸值的比较

EH 系统运行中热源主要有辐射热、传导热、液压元件运行产生的热量（如泵—电机）、油流经过阀口及节流器（系统长期运行后由于腐蚀、磨损等原因造成的内泄漏）产生的摩擦热、加热器误投入等。

3) 导电介质对油质的影响

导电介质的来源主要是 EH 系统运行时液压元件磨损、腐蚀所产生的金属微粒；不良再生装置分解产生的金属离子。导电介质的增加提高了油质的导电能力，降低了油质的电阻率，当电阻率低于使用标准时 EH 系统伺服阀极易产生电化学腐蚀，造成伺服阀振荡进而引起系统的振荡。

油质的电阻率超标是多种因素造成的，一旦超标应综合分析并同时检查其含水量、酸值、氯离子含量、颗粒度和油的颜色、系统管系及油动机附近温度等。

4) 清洗溶剂对油质的影响

EH 系统维护时不能采用含氯离子的清洗剂，活化的氯离子聚集在阀套、阀芯上会与金属离子结合生成金属盐（即腐蚀），而各类金属盐又是抗燃油的分解的催化剂。因此在 EH 系统检修和维护时对清洗剂应严加管控，严禁使用任何含氯化物的清洗剂作为阀芯、油箱以及管道的清洗介质。建议采用丙酮和无水酒精清洗和用压缩空气吹扫。

三、抗燃油的运行管理

因抗燃油的运行管理牵涉到多个部门和专业, 事关油液品质、滤油设备、日常维护和设备检修多方面问题, 故领导重视, 各级人员落实, 职责分明是管理上必须抓好的。

(1) 新抗燃油的验收需按设备制造商提供的抗燃油标准实施, 合格后入库存放, 现场加油前应抽样检查, 检修放油时应使用不锈钢桶, 不可用镀锌铁桶以防添加剂与锌形成金属皂基堵塞过滤器。

(2) 油系统大修时油箱及系统不宜用汽油及含氯较高的溶剂清洗, 可采用丙酮清洗和压缩空气吹扫, 大修后充油前要用同性质的油进行循环冲洗, 按设备制造商提供的标准检查合格后再正式进油。

(3) 严格监视再生, 定期检查油系统过滤器前后压差, 如压差达到报警值时应及时更换滤芯以确保抗燃油的清洁。

(4) 密封材料接触抗燃油后, 其膨胀率应小于 15%, 收缩率小于 5%, 因此选用的材料使用前应在抗燃油中浸泡 168 h, 若密封材料使用不当会引起材料膨胀过度或腐蚀, 最终导致

系统泄漏或系统中活动部件卡涩。

(5) 抗燃油长期处于高温下运行时,容易引起氧化甚至碳化,检测抗燃油管系、油动机附近的热源温度,加强高、中压汽门的保温工作,减少辐射热和传导热对抗燃油的影响。

(6) 保证再生装置长期连续投入,抗燃油再生装置可通过吸收酸性物质、氯离子和水分,使抗燃油保持低酸值,并使氯含量符合要求。通常吸附剂应 3 个月至半年更换 1 次。如有油质严重恶化应随时更换并加快更换频率。

(7) 为防止抗燃油污染,可加入抗氧化剂、抗腐蚀剂、消泡剂等添加剂,提高抗燃油的理化性能。运行中需加入添加剂时,应与抗燃油生产厂家协商并作相应的试验后方可实施。