

변압기에 용존된 Furan계 물질 분석

김재훈, 이병성*, 이세현**, 구경완***, 한상옥

충남대학교, 한전전력연구원*, 대전기능대학**, 호서대학교***

Analysis of Furanic Compounds Dissolved in Transformer Oil

Jae-Hoon Kim, Byung-Sung Lee*, Sei-Hyun Lee**, Kyung-Wan Koo***, Sang-Ok Han
Chungnam Nat'l Univ., KEPRI*, DaeJeon Polytechnic College**, Hoseo Univ.***

Abstract - The electrical and chemical characteristics in transformer insulations are changed due to thermal stress. In the chemical property, as the Kraft paper ages, the cellulose polymer chains breakdown into shorter lengths with a corresponding decrease in both tensile strength and degree of polymerization(DP). Furthermore, cellulose chains breakdown is accompanied by an increase in the content of various furanic compounds within the dielectric liquid. It is known that furanic components in transformer oil come only from the decomposition of insulating paper rather than from the oil itself. Therefore the analysis of furan products provides a complementary technique to dissolved gas analysis for monitoring transformers when we evaluate the aging of insulating paper by the total concentration of carbon monoxide and carbon dioxide dissolved in oil only.

In this paper the accelerated aging process of oil-paper samples have been investigated at a temperature up to 140°C for 500 hours. The oil-paper insulation samples have been measured at intervals of 100 hours. For analysis we used high performance liquid chromatography(HPLC) in accordance with IEC 61198 method.

1. 서 론

배전용 변압기의 수명은 제조상 결함이 없고 운전 중 과부하에 의한 열적 열화나 외적인 스트레스가 없다면 일반적으로 30년 이상 될 것이라고 알려져 있다. 이러한 배전용 변압기가 받는 주요한 열화 메커니즘은 과부하온 운전에 따른 열적 열화현상, 외부 단락전류 유입에 의한 단시간의 열적 열화현상, 진동에 의한 기계적 손상, 부분방전 열화현상으로 구분할 수 있다. 이러한 열화현상은 변압기 절연물의 전기적, 기계적 성능이 점차 저하시켜 변압기 고장을 유발시킨다.

이러한 배전용 변압기는 내부의 절연을 위해 절연유, 절연지 등을 사용하고 있는데, 변압기 충간 절연물로 사용되고 있는 셀룰로오스 절연지는 좋은 유전상수 값을 가지고 있으며 취급하기 용이하기 때문에 대부분의 변압기에서 많이 사용되고 있다. 또한, 변압기 절연유로는 광유가 대부분 사용되고 있지만, 최근 친환경적 절연유로써 식물유가 연구 개발되어 기존의 광유 대체용으로 제조 보급되고 있는 실정이다.

변압기의 수명은 일반적으로 절연유의 전기적 특성 보다는 절연지의 기계적 특성 변화에 의해 영향을 받고 있다고 알려져 있다. 열적 스트레스를 받은 절연지의 경우 전기적, 기계적, 화학적인 열화를 받게 되는데, 특히, 기계적, 화학적 열화는 상관관계가 있다고 알려져 있다. 즉, 절연지의 열 열화에 의해 절연지 내부의 글루코오스

분해 생성물이 절연지 내에 남게 되고 이 글루코오스는 또 다시 분해되어 푸란계 물질이라고 불리는 화합물을 생성하는데, 이러한 푸란계 생성물이 절연지에서 빠져나와 절연유에 스며들게 되어 결국 절연지의 기계적 내력의 지표인 중합도를 약화시키게 된다. 따라서 푸란계 생성물에 대한 연구는 절연지의 열화정도를 판단할 수 있는 중요한 요인이 될 수 있다.

일반적으로 절연지의 열화로 인해 생성되는 푸란계 물질은 2-furoic acid, 2-furfuryl alcohol, 5-methyl-2-furaldehyde, 2-acetyl furan, 2-furaldehyde, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde로 알려져 있다.

본 연구에서는 배전용 변압기의 열적 열화에 의한 열화 특성을 평가하기 위해 특별히 제작한 가속 열 열화 시험장치를 적용하여 140°C로 500시간 동안 변압기 절연물을 열화시켰다. 절연지가 열화 되었을 때 생성되는 푸란계 물질의 정량분석을 위해 고성능 액체 크로마토그래프(HPLC)를 사용하여 열화 경과시간에 따른 푸란계 생성물질에 대한 분석을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 가속 열 열화실험

변압기 내부의 절연물은 열에 의해 화학적, 기계적으로 변형되어 전기적 절연특성에 악영향을 미치게 된다. 이렇게 열화 되어가는 정도를 평가 및 분석하기 위해 실제 변압기를 등가화한 밀폐된 소형 시험 용기 안에 절연물을 넣고 밀폐시켜 장시간 고온으로 균등하게 가열하는 중탕방법을 본 연구에서는 사용하였으며, 시험 셀 내부의 시료는 주상변압기 50 [kVA]급에서 사용되고 있는 구성 자재와 동일한 비율로 절연지, 절연유, 에나멜 동선, 규소강판 등을 넣어 실험하였다. 그림 1과 표 1은 각각 가속 열 열화 모의 시험장치 및 실제 50 [kVA] 변압기에서 제조 시 각 재료의 구성 비율을 보여주고 있다.

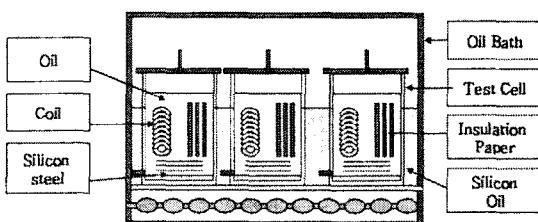


Fig. 1 Experimental equipment for accelerated aging

Table 1. Proportions of component materials in distribution transformers[50kVA class]

Contents	Core	Oil	Coil	Paper	etc.
Rate(%)	51.6	28.6	17.4	2.3	0.1

본 연구에서는 변압기 절연물인 절연지 및 절연유의 가속 열 열화특성을 평가하기 위해 현재 유입식 변압기에 사용되는 광유(1종 제2호) 및 식물성 절연유와 셀룰로오스 절연지를 준비하였다. 광유 및 식물유를 가속열화 셀에 넣기 전에 진공펌프를 이용하여 약 700 [torr]의 압력으로 오일속의 기포를 제거하였으며 절연지는 210 × 25 [mm²]의 크기로 절단하여 가속 열화 셀에 넣기 전 절연지 내부 수분을 제거하기 위해 105 [°C]의 진공건조온분에서 약 10시간 동안 건조시켰다.

이와 같이 준비된 가속 열화셀을 140 [°C]에서 500 시간(약 20일) 동안 항온조에 넣어 열화시켰다. 열화의 진행 상태를 파악하기 위해 100시간마다 시험 셀을 꺼내 각 절연유를 채취하여 분석하였다.

2.2 HPLC 분석방법

본 연구에서는 IEC 61198에서 규정하고 있는 HPLC 분석 방법 중 SPE(Solid Phase Extraction)법에 따라 분석을 수행하였다.

2.2.1 시료 전처리

SPE법은 HPLC 분석을 위해 시료의 전처리 과정을 필요로 하는데, 먼저 절연유 10 [g]을 10 [mL] 펜坦(Pentane) 표준원액에 희석시키고 일정 시간이 경과한 후 시료를 채취하여 간접물질을 제거하기 위해 Sep-Pak C18 Si 카트리지에 통과시켜 검출 한계 이하의 농도로 농축시킨다. 이때 사용된 카트리지는 Waters社에서 제조한 XTerra C18 5 μm, 4.6×250 [mm²]의 칼럼(column)을 사용였으며, 이후 세정을 위해 20 [mL] 펜坦 표준원액으로 시료를 깨끗하게 처리한 후에 푸란계 생성물을 검출하기 위해 20:80의 비율로 아세تون이트릴(Acetonitrile)과 물을 혼합한 용액에 2 [mL]의 측정시료를 통과시켜 측정하고자하는 푸란계 물질을 다른 물질들과 분리시켜 주는 작업을 거친 후에 이를 60분 동안 안정화시킨다. 그림 2는 시료의 전처리 작업을 보여주고 있다.

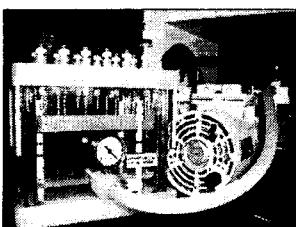


Fig. 2 Solid Phase Extraction

2.2.2 HPLC 분석

전처리된 시료 중 10 [μL]를 HPLC에 주입하여 분석을 수행한다. 본 연구에서 이용한 HPLC 분석기기는 Waters社에서 제조한 Alliance 2690 separation이며, UV 검출기(Waters社 996 Photo Diode Array, Model 996)를 이용하여 220 [nm]에서 측정하고자 하는 절연유의 푸란계 표준시료 화합물의 광대역 투과파장을 검출해 낸다. 이때 검출된 파장의 피크값은 표준물의 고유 파장구역으로써 기준이 된다. 그림 3과 4는 각각 HPLC 기기 및 HPLC 분석 구성도를 보여주고 있으며, 표 2에서는 HPLC 분석 조건을 나타내고 있다.



Fig. 3 Apparatus for HPLC

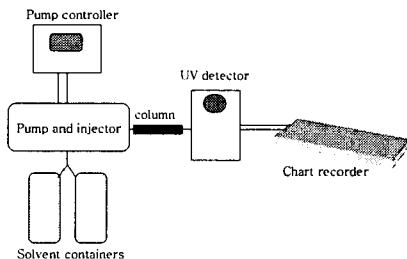


Fig. 4 Construction of HPLC analysis

Table 2. Chromatographic conditions used for the analysis of furanic compounds

Column	Waters Xterra C18 (5 μm, 4.6×250 [mm ²])
Injection Volume	30 [mL ³]
Mobile phase	acetonitrile : water=20 : 80 (v/v), isocratic condition
Flow rate	0.5 [mL/min]
Analysis time	30 [min]
Column cleanup time	100% acetonitrile, 10 [mL/min]
Equilibrium	acetonitrile : water=20 : 80 (v/v), 5 [min]
Wavelength in UV detector	220 [nm]

3. 실험결과

본 연구에서는 먼저 신품 및 열화된 시료에 대한 푸란계 물질의 분석을 수행한 결과, 일반적으로 알려진 6개의 푸란계 생성물 중 2-furfuryl alcohol, 2-acetyl furan, 그리고 2-furoic acid 등 3가지 생성물이 검출되었지만, 2-furoic acid의 경우 모든 시료에서 검출되지 않았다. 특히, 2-furaldehyde는 어떤 시료에서도 검출되지 않았다. Furfural이라 불리는 2-furaldehyde

는 절연지의 열화에 따라 절연유 속으로 용존되는 푸란계 생성물 중 대부분을 차지하고 있으며, 일반적으로 평균증합도(DP)와 함께 변압기의 기계적 응력에 영향을 미치는 요인으로 알려져 있다. 하지만 전술한 바와 같이 오히려 본 연구에서는 HPLC 분석 결과 2-furfuryl alcohol과 2-Acetyl furan의 양이 검출되었으며, 이에 대한 결과를 그림 5~8에서 보여주고 있다.

그림 5와 6은 광유에 함침한 바니시 처리된 셀룰로오스 절연지와 바니시 처리되지 않은 셀룰로오스 절연지의 경년 열화에 따른 HPLC 분석 결과를 나타내고 있다.

먼저, 그림 5에서처럼 열화 시간의 경과에 따라 2-furfuryl alcohol의 양이 서서히 증가하다가 특히, 300 시간 경과 후에 최고 5.8 [ppm] 정도까지 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 이는 바니시 처리 유무에 관계없이 비슷한 경향을 보임을 알 수가 있다. 즉, 열화가 진행함에 따라 절연지가 열적 스트레스를 받아 내부의 글루코오스 사슬이 끊어지게 되고 이때 푸란계 물질이 절연지로부터 떨어져나가 절연유 속에 스며들기 때문에 절연유 속에 푸란계 생성물의 양이 열화에 따라 증가하게 됨을 알 수 있다. 따라서 푸란계 생성물의 양이 증가한다는

것은 곧 가속 열화가 진행되고 있음을 알려주는 것이다. 이때의 중합도(DP)는 푸란계 물질이 절연지에서 떨어져 나가는 것과 마찬가지로 감소하게 된다. 이러한 절연지 중합도의 감소로 인하여 절연지의 기계적 응력, 즉, 인장 강도가 감소하게 되어 절연지의 수명을 단축시키게 된다. 하지만, 그럼 6과 같은 경우, 2-acetyl furan의 양은 일정한 경향을 보이지 않고 있지만, 그럼 5의 경우와 마찬가지로 100시간의 분석 값을 제외시켰을 때 열화시간에 그 양이 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 HPLC 분석을 처음으로 시도했기 때문에 추후 재분석을 통해 규명해야 할 것이다.

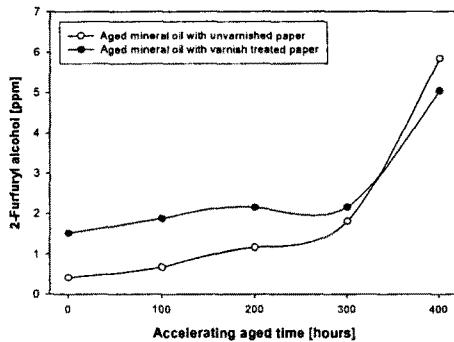


Fig. 5 Quantitative analysis of 2-furfuryl alcohol in mineral oil

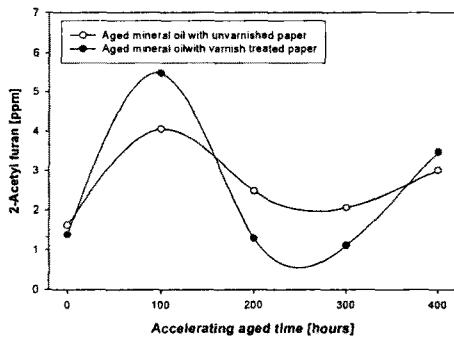


Fig. 6 Quantitative analysis of 2-acetyl furan in mineral oil

다음으로 그림 7과 8은 식물유에 함침한 바니시 처리되지 않은 셀룰로오스 절연지의 경년 열화에 따른 HPLC 분석 결과를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 광유에서와 마찬가지로 열화 시간의 경과에 따라 푸란계 생성물질의 양이 서서히 증가하다가 300시간 경과 후에 급격하게 증가함을 알 수 있었다.

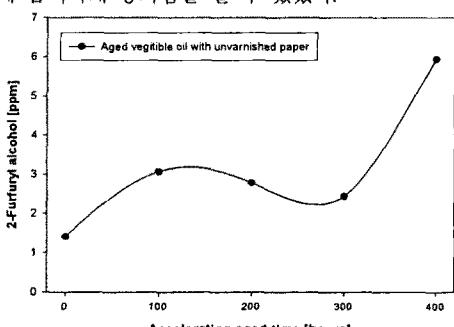


Fig. 7 Quantitative analysis of 2-furfuryl alcohol in vegetable oil

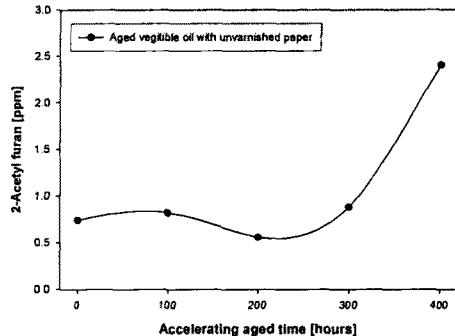


Fig. 8 Quantitative analysis of 2-acetyl furan in vegetable oil

이상에서와 같은 결과는 절연지가 열적 스트레스에 의해 열화가 빠르게 진행됨에 따라 파생물의 양도 증가함을 보여줌으로써 절연지 열화 정도 및 수명 평가하는데 있어 중요한 열화 요인으로써 사용할 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가속 열 열화 시험장치를 구성하였으며 이를 이용하여 장시간 열화시험을 수행하였다. 절연지의 경우 셀룰로오스계 절연지를, 절연유의 경우 광유와 식물유를 사용하였으며 가속 열 열화실험을 통한 절연지의 HPLC에 의한 분석 결과 2-furfuryl alcohol, 2-acetyl furan을 검출하였으나, 일반적으로 알려진 2-furaldehyde는 검출되지 않았다. 이는 선행 연구와의 결과와는 상이하였으나 열화 시간의 경과에 따라 푸란계 파생물의 양은 증가하였으며, 이는 열화를 통해 절연지에서 푸란계 물질이 빠져나가 절연유 속에 용해되었기 때문이다.

국외에서는 이미 이러한 연구가 활발히 진행되었으며 현재 변압기 전단의 중요한 요인으로 부각되어 연구되고 있으나, 국내에서는 아직까지 많은 연구가 이루어지지 않았으며 최근에 변압기 전단 및 수명에 대한 연구와 함께 푸란계 생성물질과의 관계에 대한 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 그렇기에 아직까지 HPLC 분석에 대한 명확한 지표가 밝혀지지 않은 바, 추후의 추가적인 분석을 통해서 푸란계 생성물질의 정량적인 분석을 규명하고 더 나아가 평균 중합도 및 인장강도와의 관계를 토대로 변압기 수명에 대한 신뢰성을 향상시켜야 할 것이다.

본 논문은 산업자원부에서 시행하는 전력산업연구개발 사업의 지원으로 수행된 논문입니다.

[참 고 문 헌]

- [1] International Electrotechnical commission, Publication 1198, Mineral Insulating Oils Method for the Determination of 2-furural and Related Compounds, First Edition 1993.
- [2] M.C. Lessard, C.Lamarre, A.Gendron and M.Masse, "Determination of Paper Degradation By-products by Direct Injection on an HPLC Column", Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual Report, Conference on 22-25 Oct., pp.230-234, 1995
- [3] M.J.Fabre, "Deteriorating processes and Products of Paper in Oil", Application to Transformers, Rev. Gen. Elec., 66, 17, p.17, 1957
- [4] D.H.Shroff, A.W.Stannett, "A Review of Paper Ageing in Power Transformers," IEE Proceedings, 132, C-6, p.312, 1985