

헤드스페이스 추출에 의한 절연유중 가스 분석방법의 신뢰도 향상

박현주, 황선진, 임병훈, 최병훈
한전 전력연구원

Improvement of Transformer Diagnosis Reliability by Head-space Extraction

Park Hyun Joo, Hwang Seon Jin, Lim Byoung Hoon, Choi Byoung Hoon
KEPRI

Abstract - 본 논문은 헤드스페이스 추출에 의한 절연유중 가스분석 결과의 정확도 향상을 위해 여러 가지 인자들을 고려하였으며, 진단결과 의 신뢰도 향상을 위해 표준절연유를 직접 제조하여 이에 의한 교정을 통해 분석법의 진단 신뢰도 향상을 제고하였다. 기존의 추출율이 높은 토폴러 추출방법에 대한 결과와 Headspace 분석법에 의한 결과를 각각 비교하고, Headspace 추출법에 의한 결과의 정확도 향상을 위해 여러가 지 인자들을 고려하였다. 향후 최적 조건을 수립하여 수온에 의한 인체 유효성이 없는 Headspace 분석법으로의 전환을 모색하고자 한다.

1. 서 론

유중가스분석에 의한 변압기 이상진단은 한전에서 1980년대부터 적용 하고 있으며, 현재까지 절연유중의 가스추출율이 가장 높은 방법인 토폴러 추출방식을 적용하고 있으나, 최근 환경문제 등 수온의 사용을 지양 하고 있는 세계적인 추세에 맞춰 한전에서도 향후 절연유중 가스분석을 헤드스페이스 추출방식을 적용하고자 검토하고 있다. 이 방법은 장치의 조작이 간단하여 비전문가들도 쉽게 접근할 수 있는 방법이나, 가스추출 율이 낮기 때문에 그 정확도를 신뢰하기 어려운 문제점을 가지고 있었다. 따라서, 본 연구에서는 헤드스페이스 분석방법의 신뢰도 향상을 위 해 여러 가지 인자들을 고려하였으며, 표준절연유 제조방법을 수립하고 직접 제조하여 가스크로마토그래프에 대한 교정작업을 실시하여 Headspace 방식에 의한 최적 조건을 수립하고자 하였으며, 최적 조건 수립 후 실제 시료들에 대한 토폴러 분석값과 비교 검토하였다.

2. 본 론

2.1 헤드스페이스 샘플링 조건

이 방법은 아르곤으로 퍼지된 닫힌 샘플 용기 안에서 가스 상과의 시료접촉으로 구성된다. 즉, 오일 속에 용해되어 있는 가스들의 농도(C_L⁰)의 일부분이 헤드 스페이스로 이동하는 원리를 이용한 것이다. 평형상태에서 오일중의 잔류 가스 농도(C_L)와 헤드 스페이스 상의 농도(C_G) 그리고 오일 중의 가스 초기 농도 (C_L⁰) 사이의 관계는 다음과 같이 유추할 수가 있다.

$$C_L^0 V_L = C_L V_L + C_G V_G \quad (식 1)$$

V_L = 오일 시료의 부피
 V_G = 헤드 스페이스의 부피

평형상태에서 두 상간의 이들 가스 농도의 비율은 다음과 같다.

$$C_L = K C_G \quad (K = \text{partition coefficient}) \quad (식 2)$$

그러면, C_L⁰은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$C_L^0 = C_G \left(K + \frac{V_G}{V_L} \right) \quad (식 3)$$

헤드 스페이스 분석법은 기본적으로 위의 식에 의해 오일중의 가스 농도가 계산되어 지고 이러한 조작은 다음의 두 단계를 포함한다.

- 단계 1(시간 = 0) : V_L 부피의 오일 시료가 C_L⁰의 농도로 총 부피 V의 바이알에 놓여진다. 오일 시료와 헤드 스페이스 공간 사이의 열역학적 평형이 이루어질 때까지 일정 온도에서 기계적 섞임을 계속 해 준다.

- 단계 2(평형) : 오일 시료중의 가스의 농도와 가스 상의 농도는 각각 C_L과 C_G이다. 헤드 스페이스 공간이 아르곤에 의해 압 력이 가해지고 루프에 가스들이 채워지게 된다. 그러면, 루프 안 에 있는 가스들이 가스크로마토그래프로 주입된다.

2.1.1 분석절차

분석을 시작하기 전 아래와 같은 셋팅 조건들을 설정하였다.
- Headspace 바이알 부피의 측정 : V_G/V_L의 상비가 농도계산 에 매우 중요한 요소이기 때문에 꼭 수행해야 한다. 20개의 바이알을 실험실 분위기에서 500ml의 물과 평형을 이루도록 한다. 각각의 바이알을 0.01g까지 정확하게 무게를 측정한다. 그런 후 바이알 가장자리까지 물을 채우고 다시 0.01g까지 바이알의 무게를 재측정 한다. 그런 다음 각 바이알의 부피 를 다음 식에 의해 계산한다.

$$V = \frac{W_W - W_E}{D_W} \quad (식 4)$$

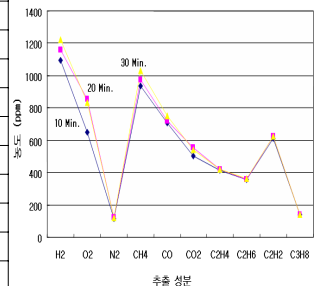
V = 바이알의 부피
W_W = 물로 채워져 있는 바이알의 무게
W_E = 빈 바이알의 무게
D_W = 실온에서의 물의 밀도

위 식6에 기준하여 20개의 바이알의 부피를 측정한 결과 20ml 의 바이알을 사용한 경우 평균값이 21.667ml를 나타내었고, 표준 편차는 0.1411ml로서 0.7% 이하를 만족한 값이었다.

- 시료량 결정 : 헤드 스페이스 분석법에서는 토폴러 방식과는 달리 따로 Multiplier 와 Divisor를 입력을 하지 않는다. 그래서 주입되는 시료의 양에 따라 추출되는 가스 량이 추출가스농도에 영향을 미치게 된다. 20ml 바이알에 동일 시료를 가지고 각각 10~15ml씩 넣어 가스분석을 하였다. 그 결과 15ml에서의 가스 농도가 가장 높게 나타났으며 적은 량에서는 검출되지 않던 가스도 검출되었다.

- 시료의 equilibration 시간 : 바이알에서 시료의 평형시간이 가스 추출율에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 10분, 20분, 30분의 순서로 한 개의 시료에 대한 추출효율을 비교하였다. 분석결과 평형시간이 10분일 경우 일부 가스들의 추출효율이 떨어 졌으며 20분과 30분의 평형시간에서는 거의 유사한 추출효율을 나타내었다.

	10 Min.	20 Min.	30 Min.
H ₂	1097	1156	1221
O ₂	650	852	835
N ₂	116	122	124
CH ₄	935	972	1032
CO	707	721	750
CO ₂	505	554	538
C ₂ H ₄	411	418	421
C ₂ H ₆	357	359	364
C ₂ H ₂	609	625	624
C ₃ H ₈	140	138	139

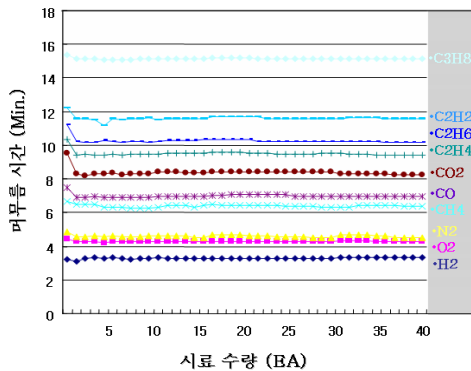


<표, 그림 1> 바이알 상평형 시간에 따른 추출효율의 안정성

- 시료 수량에 따른 머무름 시간 안정도 : 헤드스페이스 샘플러에서 다량의 시료를 분석할 경우, 시료 수량에 따른 머무름 시간의 안정도 및 시료의 정확도를 확인하기 위해 표준절연유 시료를 10개, 20개, 30개, 40개에 대한 머무름 시간 및 농도를 확인하였다.

시료수량 (EA) 분석성분	1	2	3	4	5	10
H ₂	3.2	3.11	3.26	3.31	3.25	3.27
O ₂	4.42	4.26	4.25	4.26	4.23	4.26
N ₂	4.85	4.56	4.55	4.60	4.57	4.59
CH ₄	6.65	6.50	6.50	6.51	6.32	6.28
CO	7.48	6.90	6.90	6.95	6.90	6.92
CO ₂	9.51	8.30	8.20	8.30	8.30	8.30
C ₂ H ₄	10.36	9.40	9.46	9.40	9.43	9.47
C ₂ H ₆	11.20	10.2	10.19	10.19	10.26	10.19
C ₂ H ₂	12.20	11.59	11.55	11.49	11.15	11.64
C ₃ H ₈	15.38	15.11	15.14	15.11	15.05	15.15

	15	20	25	30	35	40
H ₂	3.29	3.29	3.29	3.29	3.33	3.33
O ₂	4.27	4.28	4.28	4.28	4.27	4.27
N ₂	4.50	4.65	4.58	4.48	4.6	4.48
CH ₄	6.30	6.43	6.38	6.32	6.45	6.35
CO	6.95	7.08	7.08	6.95	6.97	6.97
CO ₂	8.35	8.40	8.40	8.40	8.32	8.25
C ₂ H ₄	9.55	9.58	9.45	9.50	9.40	9.40
C ₂ H ₆	10.3	10.35	10.25	10.25	10.2	10.15
C ₂ H ₂	11.58	11.70	11.60	11.60	11.65	11.55
C ₃ H ₈	15.15	15.20	15.15	15.15	15.15	15.15



〈표, 그림 2〉 시료 수량에 따른 머무름 시간(R.T..) 안정성

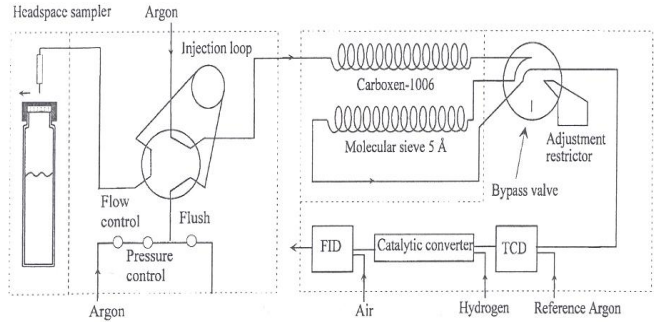
〈표 3〉 시료 수량에 따른 검출 농도 안정성

(단위: ppm)

시료수량 (EA) 분석성분	10	20	30	40
H ₂	653	680	487	480
O ₂	13614	34198	40087	61827
N ₂	62482	7298	6538	82200
CH ₄	517	522	489	448
CO	587	557	570	586
CO ₂	442	481	707	515
C ₂ H ₄	669	677	632	607
C ₂ H ₆	595	591	583	580
C ₂ H ₂	642	615	554	582
C ₃ H ₈	347	358	298	362

분석결과, 시료수를 40개까지 오토샘플러로 분석할 경우, 각 성분별 머무름 시간의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 그리고, 시료농도의 안정성을 확인하기 위해 같은 농도의 시료를 40개 분석하고 10, 20, 30, 40번째의 시료에 대한 농도를 비교한 결과

를 표 3에 나타내었다. 결국, 오토샘플러에 의한 가스분석 시 시료를 한번에 20개까지는 농도의 안정성을 유지하며 분석이 가능할 것으로 판단된다. 본 실험을 위해 사용된 기스크로마토그래피와 Headspace 샘플러의 개략도와 조건을 아래 그림 3과 표 4, 5에 나타내었다.



〈그림 1〉 Headspace GC의 개략도

〈표 4〉 Headspace sampler 기기 조건

Temperature	Sample	70℃
	Transfer line	150℃
	Injection valve	150℃
Pressure	Vial overpressure	70KPa(0.7bar)
	Equilibration at 70℃ with shaking	30 min
Times	Pressurization	0.25 min
	Pressure equilibrium	0.25 min
	Expansion in injection loop	0.25 min
	Injection	0.90 min
Shaking power		Maximum level
Carrier gas		Argon 12mL/min

〈표 5〉 기스크로마토그래프 기기 조건

Temperature	Bypass valve	120℃
	FID	250℃
	TCD	250℃
	Catalytic converter	350℃
Times	Oven	40℃ for 3min 24℃/min to 170℃ for 2min 24℃/min to 250℃ for 1min
	Bypass valve (indicative value)	0-3.2 min molecular sieve bypassed
		3.2-7.5 min column in series
		7.5-9 min molecular sieve bypassed
		9-13.8 min column in series
13.8 min to the end molecular sieve bypassed		

2.2 표준절연유 제조방법

2.2.1 장치의 원리

표준 절연유 제작 장치는 오일 중에 포함된 가스를 분석하고자 하는 장비의 검량선 작성 또는 교정에 사용하는 표준유(기존 농도의 분석 대상 가스를 용해한 절연유)를 제작하기 위한 장치이다. 표준 절연유 제작 장치는 크게 소형 진공 정유기와 샘플링 믹서로 이루어져 있다. 소형 진공 정유기는 신유를 이용하여 탈기유를 제조하는데 약 3시간 정유함으로써 용존 가스량이 0.3% 이하인 탈기유를 제조한다. 샘플링 믹서는 제조한 탈기유를 표준

가스를 이용하여 희망하는 농도로 표준 절연유를 만들고 외부 공기와 접촉하지 않은 상태에서 채유할 수 있다. 또, 용해하는 표준 가스는 전용 가스실린더를 사용하여 탈기유 내에 주입, 신속히 용해할 수 있다. 이 장치는 IEC 567의 규격을 기본으로 설계되어 있다.

〈표 6〉 표준절연유 제작장치의 규격

제 원	샘플링 믹서	소형 진공 정유기
형 식	SS-MIXER	VSS-0003
오일 처리량(L)	1.5	3
크 기 (mm)	340(W)×340(D)×1350(H)	530(W)×450(D)×1360(H)
무 게 (Kg)	30	60
처리 온도 (℃)	상온	50
처리 능력	최대가스 용해량 (전체 오일 양의 8%)	유증 가스량 0.3% 이하 (원유 10%의 경우)

2.2.2 제작방법

표준 절연유를 만들기 위해 신유는 전기절연유(제 4류 제 3석 유류)를 사용하였다. 신유를 소형 진공 정유기의 급유구를 통해 약 3 L를 주입한다. 소형 진공 정유기의 내부 온도는 히터를 이용하여 50℃로 유지하면서, 50℃의 신유는 진공 정유기 내부의 티타늄 볼에 분사된다. 이렇게 분사된 신유는 티타늄 볼에 부딪히면서 가스 성분은 빠져나가게 되고, 탈기유만이 남게 된다. 이런 과정을 약 3시간 가량 지속하게 되면 유증 가스량이 0.3% 이하인 탈기유가 제작된다. 이렇게 제작된 탈기 유는 외부 공기와 접촉 없이 샘플링 믹서로 주입된다. 샘플링 믹서의 오일 탱크는 탈기 유를 이용하여 3회 정도 세척한 후 사용한다. 오일 탱크에 탈기 유를 주입하고 전체 오일량에 대한 각각의 표준가스 농도를 이용하여 희망하는 농도를 조제하는데, 이때 필요한 표준 가스를 가스실린더에 담아, 가스 주입구에 주사바늘을 넣어 주입한다. 이 때 오일 탱크 내부는 오일 탱크 상부에 모인 표준 가스를 용해시키기 위해, 샘플링 믹서의 교반부를 에어를 이용하여 가압을 하고 있는 상태로, 내부 압력이 1.8 Pa이다. 따라서 주사바늘을 통해 오일 탱크 내부에 가스를 주입하기 위해서는 주사바늘을 통해 빠져 나오는 가스의 압력이 1.8 Pa보다 높아야 하며, 실제 표준 절연유 제작을 위해 2.2 Pa의 압력을 유지하며 가스를 주사바늘을 이용하여 오일 탱크 내부에 주입하였다. 가스 주입 후 교반부 조작 레버를 좌우로 조작하여 가스를 용해시킨다. 가스의 용해가 완료된 절연유를 표준 절연유라 하며, 표준 절연유를 채유용 실린더에 담아 사용한다. 이때 채유용 실린더는 3회 정도 제작한 표준 절연유로 세척하여 사용한다. 100ppm, 250ppm, 600ppm총 3개의 표준시료를 제조하였으며, 표준가스는 표준과학연구원에서 제조된 1,000ppm, 10,000ppm 가스를 사용하였다. 제조 후 토폴러 장치를 이용하여 농도를 분석하고 그 평균치를 가스크로마토그래피의 교정 농도로 사용하였다.

〈표 7〉 표준절연유 분석결과

100 ppm	1	2	3	평균	표준편차	RSD
H ₂	123	121	118	121	2.5	2.1
O ₂	6438	5962	5464	5955	487.0	8.2
N ₂	87202	85654	84395	85750	1406.0	1.6
CH ₄	112	111	112	112	0.6	0.5
CO	104	102	103	103	1.0	1.0
CO ₂	139	133	132	135	3.8	2.8
C ₂ H ₄	88	87	89	88	1.0	1.1
C ₂ H ₆	69	68	70	69	1.0	1.4
C ₂ H ₂	83	82	83	83	0.6	0.7
C ₃ H ₈	39	39	42	40	1.7	4.3

250 ppm	1	2	3	평균	표준편차	RSD
H ₂	291	294	298	294	3.4	1.2
O ₂	2330	2820	2428	2526	259.6	10.3
N ₂	22587	23836	23226	23216	624.4	2.7
CH ₄	268	274	279	274	5.8	2.1
CO	286	289	298	291	6.0	2.1
CO ₂	260	272	270	267	6.6	2.5
C ₂ H ₄	206	216	216	213	5.9	2.8
C ₂ H ₆	172	184	180	178	6.2	3.5
C ₂ H ₂	227	234	237	233	5.1	2.2
C ₃ H ₈	75	88	78	80	6.7	8.3

600 ppm	1	2	3	평균	표준편차	RSD
H ₂	640	602	613	618	19.1	3.1
O ₂	5515	4826	4986	5109	360.9	7.1
N ₂	51713	48392	49042	49715	1760.1	3.5
CH ₄	649	641	628	640	10.5	1.6
CO	658	646	639	647	9.8	1.5
CO ₂	637	645	630	637	7.6	1.2
C ₂ H ₄	560	562	550	557	6.7	1.2
C ₂ H ₆	497	501	488	495	6.5	1.3
C ₂ H ₂	584	586	573	581	7.1	1.2
C ₃ H ₈	279	286	281	282	3.6	1.3

〈표 8〉 표준절연유에 의한 검량곡선의 직선성

분석성분	상관계수
H ₂	0.9995
O ₂	0.4872
N ₂	0.9665
CH ₄	0.9985
CO	0.9987
CO ₂	0.9988
C ₂ H ₄	0.9829
C ₂ H ₆	0.9863
C ₂ H ₂	0.9953
C ₃ H ₈	0.9570

〈표 8〉은 제조된 표준절연유에 의한 검량곡선의 직선성을 나타내었으며, O₂, N₂, C₃H₈를 제외하고는 0.9 이상의 상관계수를 나타내었다.

3. 결 론

최적의 조건을 찾기 위하여 시료량, Headspace sampler 기기 내 Equilibration 시간, 시료수량에 따른 머무름 시간 안정도 등을 고려하여 본 결과 적정 시료량은 15 μ l, Equilibration 시간 20분에서 높은 추출율을 보였으며, 오토샘플러에 의한 적정 시료수는 20개인 것으로 나타났다. 또한 표준절연유를 직접 제조하여 가스크로마토그래피의 검량곡선을 그린 결과 대부분의 주요 가스들에 대해 높은 상관계수를 나타내었다. 대개의 경우 표준가스로 GC를 교정할 경우 분배계수 등을 고려하여야 하나, 표준절연유에 의한 교정 시 샘플과 같은 조건으로 추출하여 분석하기 때문에 검량곡선에 의해 바로 정량이 가능하다는 것이 장점이다. 향후 토폴러 추출방법에 의해 분석한 결과값과 비교하여 데이터를 구축하면서 헤드스페이스 추출법의 좀더 향상된 추출율을 확보하고자 한다.

[참 고 문 헌]

- [1] ASTM D 1816
- [2] "유입 변압기의 보수관리", 일본전기협동연구회, 제 54권, 제 5호, 1999
- [3] 남창현 외, "절연유중 용존가스 분석기술", 전력연구원 pp.1-103, 1998