絶縁紙への CO_2 、 CO ガスの吸着現象 ——変圧器寿命診断のための基礎検討——

正員 牧 野 芳 弘 (三菱電機)

正員 原 隆 志 (三菱電機)

正員 宮 本 晃 男 (三菱電機)

Absorption Phenomena of CO_2 and CO in Insulating Paper

Yoshihiro Makino, Member, Takashi Hara, Member, Teruo Miyamoto, Member (Mitsubishi Electric Corp.)

In recent years, since 25~30 years operating oil immersed transformers have been increasing in number, development of life diagnosis method in the transformer is carried out actively.

We find that the insulating paper has property which absorbs CO_2 and CO in oil.

In this study, absorption phenomena of CO_2 and CO in the insulating paper are investigated to get good accuracy life diagnosis. Results are as follows.

- (1) These phenomena are also confirmed in the actual transformers.
- (2) Content of CO_2 and CO in oil decreases with decreasing temperature.
- (3) Property of absorption in the insulating paper disappears above 80°C .

キーワード：変圧器，絶縁紙，絶縁油，吸着，炭酸ガス，一酸化炭素，寿命診断

1. ま え が き

油入変圧器の規約寿命は30年とされている⁽¹⁾。最近では、25~30年を経過する変圧器が増えているため、予防保全の観点から変圧器の余寿命を診断する技術の開発が盛んである。現状の変圧器余寿命診断技術の概略は、以下のようである。

変圧器の寿命は、絶縁紙の機械強度の低下によると考えられている^{(2)~(4)}。そのため、温度が最も高い部分の絶縁紙の劣化度を正確に推定しなければならない。

変圧器に使用されている絶縁紙を大別すると、導体のコイル絶縁紙、構造材料のプレスボード、リードを巻回している絶縁紙などに分けられる。これらのなかで、一般にはコイル上部の絶縁紙の温度が最も高い。

従来は平均重合度で絶縁紙の劣化度が調べられている。機械特性試験をしていないのは、実変圧器から採取できる量がわずかであることと、たとえば多くのコイル絶縁紙がとれたとしても、導体素線の巻き癖が抗張力試験結果をばらつかせてデータにならないためもある。

絶縁紙の平均重合度を測定して調べる方法は信頼性の高い寿命予測が可能であるが、診断は変圧器の内部点検の機会に限られる。

その点、採油は随時できるので、昨今では油中溶解ガス分析で測定される CO_2 量^{(5)~(8)}とか、油中フルフ

ラール量^{(9)~(12)}から余寿命を推定する方法に関心が移っている。しかし、これらの方法を実用化するにはここで述べる吸着現象というやっかいな問題が残っている。

従来から、CO₂量による変圧器余寿命診断の精度向上が望まれていたのは、この吸着現象に対する配慮がなかったことも一因と考えられる。

ここでは、寿命推定精度の向上を図るため、油中CO₂とCOガスの絶縁紙への吸着現象について述べる。

2. 実験方法

実験にあたっては、まず気相中で絶縁紙にCO₂ガスが吸着されるかどうかを調べた。図1に実験に用いたガラス製容器を示す。容器は隔壁を介して2室に分離されている。一室には真空状態で絶縁紙を、他室にはHeガスで希釈したCO₂ガスを101 kPaで封入した。2室合せた容積は250 ml、封入した絶縁紙は5~10 g、CO₂ガスの濃度は1.5~24.4%である。絶縁紙は、あらかじめ乾燥したものをを用いた。

ガラス容器にガスおよび材料を封入した後、容器内にあらかじめ封入してあった鋼球で隔壁を破壊して、CO₂ガスと絶縁紙とを接触させた。

約5日間室内に放置した後、ガラス製容器内のガスを採取してCO₂ガス濃度をガスクロマトグラフで測定した。ガスの採取は以下のようにして行った。

ガラス製容器の溶封部先端を真空ゴム管の一端に挿入し、真空ゴム管の他の端に真空ポンプ、圧力計およびガスサンプルコックを接続し、配管内を真空引きする。その後、真空ゴム管を曲げ、溶封部先端を破壊させて、ガラス製容器内のガスをガスサンプルコックに

図1 ガラス製容器

Fig. 1. Glass vessel for absorption experiment.

導いて採取した。採取したガスの量は、採取時のガスサンプルコック内の圧力と容積とから計算で求めた。

比較資料として、絶縁紙を封入しないものについても同様の実験を行った。

次に、変圧器を想定し、油中系で行ったCO₂ガスの吸着実験を以下に述べる。

実験には図2のようなベローズを備えたステンレス鋼製容器を用いた。ベローズは温度変化による絶縁油の膨張収縮と分析試料油採取によって起こる絶縁油の容積変化の緩和に利用している。

絶縁油と絶縁紙との比率は実変圧器相当とした。絶縁紙は実験容器に封入して約16時間、120°C加熱脱気してから脱気油を充填した。容器底にはマグネットの回転子を入れており、マグネットスターラで外部から絶縁油を攪拌できるようにした。

実験容器内油量は1,200 mlである。絶縁紙はJIS 2種プレスボード、絶縁油はJIS 1種4号油を使用した。実験容器に脱気油を充填した後、図2の採油口からCO₂、CO、CH₄、C₂H₆、C₃H₈のガスを注射器で注入した。電気協同研究第36巻1号記載のデータ⁽¹³⁾によると、絶縁紙が劣化して発生するCO₂とCOとの割合は、おおむね10対1でCO₂が多い。量的には数千ppmである。絶縁油に溶解する量は、これを参考にした。

CH₄、C₂H₆、C₃H₈のような可燃性ガスは、日常、変圧器の異常診断のために分析している。これらガスも絶縁紙に吸着されるかどうかを確認するために、一緒に溶解させた。油中ガス濃度の初期値は、注入直後の分析で求めた。

図2 吸着実験容器

Fig. 2. Vessel for absorption experiment.

実験容器は熱風循環式のオープンに入れて、一定時間ごとに絶縁油を採取した。温度依存性のデータをとるため、油温は油中ガス濃度がほぼ平衡になったところで変えていった。

油中ガスの分析には、ストリッピング法というガス分析方法を利用した。この方法は、通常ガス分析が数百 ml の絶縁油を必要とするのに対し、わずか 1.5 ml の油量で油中溶解ガスの分析ができる。測定方法は以下のようである。

ガスクロマトグラフには一定流量で、絶えずヘリウムのキャリアガスが供給されている。そのガス供給管途中に抽出管を設けて、キャリアガスで試料油をバブリングさせてからガスクロマトグラフに供給する。バブリングで溶解ガスは油中から放出されて、これが試料ガスとなって分析される。

このたびの実験が吸着平衡を乱すことなくできたのは、このようにわずかな油量ですむガス分析方法を用いたことによる。

3. 実験結果

〈3・1〉 気相中におけるガスの吸着 図1のように、絶縁紙を充填した実験では、CO₂ 濃度が減少し、絶縁紙のない場合には、CO₂ ガス濃度の減少がなかった。この現象は、CO₂ ガスが絶縁紙に吸着されることに起因していることが考えられる。

図3はCO₂ ガス濃度の減少量から求めた絶縁紙に対するCO₂ ガスの吸着量を示す。

CO₂ ガスの絶縁紙への吸着量は、雰囲気中のCO₂ 濃度が高いほど多くなる傾向が見られ、絶縁紙とCO₂ との親和力のあることが、このデータからうかがえる。

〈3・2〉 油中におけるガスの吸着 各ガスは以下のようにして絶縁油に溶解させた。CO₂ は 10,000 ppm, CO は CO₂ の 1/10 の 1,000 ppm, その他のガスは 200 ppm になるように調整した。実際の初期濃度は、CO₂ が 10,900 ppm, CO が 845 ppm, その他のガスが 150~300 ppm であることを注入直後のガス分析で確認し、この値を初期濃度とした。その後、30~100°C の温度で放置して、各温度の油中ガスの平衡濃度を測定した。

図4に各ガスの油中濃度変化を示す。油温は、30→80→60→40→90→70→100°Cの順に変化させた。温度の変化に伴い、油中ガス濃度に変化が見られたのはCO₂ とCOのみで、炭化水素ガスの変化はあまりない。

CO₂ とCOは油温が高いほど、油中ガス濃度は増大する傾向がある。稼働変圧器で観測される油中CO₂

図3 CO₂ 吸着量とHe中CO₂ 濃度との関係
Fig. 3. Absorption CO₂ content vs. CO₂ % in He.

図4 油中ガス濃度の経時変化

Fig. 4. Gas content in oil vs. time lapse.

およびCO濃度は、通常、夏に高く冬は低い傾向があった。これらは吸着現象が原因であったことがわかる。

80°Cと90°Cの油中ガス量は初期濃度とほぼ同じ値になっていることから、80°C以上の高温では絶縁紙への吸着はなくなっていることを示している。

図4の実験ではCO₂とCOの吸脱着を繰返している。CO₂に比べるとCOの吸脱着速度が速いように見られる。吸着エネルギーについては後述するが、この差はCO₂よりCOの吸着エネルギーが小さいことが原因とも考えられる。

4. 考察

〈4・1〉 CO, CO₂の吸着量の温度依存性 実験の結果、気相中および油中のいずれにおいてもCO₂や

COが絶縁紙に吸着される現象が認められた。

ここでは、油中のガス吸着実験の結果に対して、吸着現象を考慮した(CO₂+CO)からの寿命推定方法について考察する。

従来の(CO₂+CO)からの寿命推定では、油中ガス分析データがそのまま使用されていた。

〈3・2〉節の実験結果から明らかとなったように、油温が80°C以上では、分析データがそのまま使えて問題ないが、変圧器運転時の油温は、通常、80°C以下である。正味のガス発生量は、採油温度のガス量から80°Cのガス量に補正して求めなければならない。

図4のデータを基にして、図5にCO₂濃度とCO濃度の温度依存性を示す。油中ガス濃度の温度依存性の直線部は、次のArrhenius式で表せる。

$$M = M_0 \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 M : 絶対温度 T の油中ガス量 (ppm), M_0 : 定数, E : 吸着の活性化エネルギー (cal/mol), R : 1.987 cal/mol·deg

CO₂ の E は 5.2 kcal/mol, CO では 1.3 kcal/mol になる。80°Cおよび採油温度 T の油中ガス量は共に(1)式で表せる。従い、それぞれ温度の(1)式を作り、両者の差から、採油温度 T のガス量で80°Cのガス量に換算する式が得られる。

$$M(\text{CO}_2) = M_1 \exp\{2,260(1/T - 0.0028)\} \dots\dots\dots (2)$$

$$M(\text{CO}) = M_2 \exp\{560(1/T - 0.0028)\} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $T = 273 + t$, t : 油温 (°C),

0.0028: 80°Cの絶対温度の逆数

(2)式は油温 t °Cで採油したときの油中CO₂量 M_1

図5 CO₂濃度とCO濃度の温度依存性
Fig.5. Temperature dependence of CO₂ and CO contents in oil.

が、80°Cでは $M(\text{CO}_2)$ になる。(3)式も同様に、油温 t °Cで採油したときの油中CO量 M_2 が、80°Cでは $M(\text{CO})$ になる。

〈4・2〉 実変圧器油中CO₂濃度の温度依存性

ここでは、油中のCO₂濃度についての実験結果と実際の変圧器で調べた結果との関係について考察する。

図6に、4台の正常変圧器から採取した油中CO₂分析データの温度依存性を示す。これは、2年かけて測定した結果である。この結果は、従来から採油のたびにCO₂量が変わり、CO₂濃度は夏、冬の採油で2倍程度の違いが見られるという経験と一致している。

なお、正常変圧器でも、CO₂やCOは徐々に増加する。図6のデータをとるにあたっては、この点を考慮して、負荷の小さい変電用の変圧器を選んだ。そのため、初めて採油したときの濃度に比べ、約2年後に採油したほぼ同じ温度の濃度は、微増であった。

図6に図5の結果もプロットして示す。実験室データと実変圧器のCO₂濃度の温度依存性の傾きとはほぼ一致している。実験室データでは吸着の活性化エネルギーを表すので、両者は同じ現象と思われる。

図6に示す4台の正常変圧器は1955~1979年に製造され、運転経歴も異なるものの、CO₂濃度の温度依存性の傾きは変わらない。このことから、CO₂の絶縁紙への吸着現象は、絶縁紙の劣化程度に影響されないことが推測される。

図6はCO₂についてプロットしたが、COについても同様の結果が得られている。

〈4・3〉 寿命診断方法の考え方 以上の結論を利用すると、変圧器の余寿命が推定できるようになる。寿命診断方法の考え方を以下に示す。

30年経過した変圧器の絶縁紙の平均重合度は200

図6 実変圧器油中CO₂量と温度との関係
Fig.6. Temperature dependence of CO₂ content in actual transformer.

～660⁽²⁾), 34～37 年で 120～540⁽¹⁴⁾ に低下している。平均重合度の数値だけでは、どの程度劣化しているかわかりにくい、ちなみに、平均重合度が 500 の絶縁紙では、折曲げると折目に亀裂が入り、300 ではもむと、もみ海苔のようにもろくなっている。

コイル絶縁紙を巻いた紙巻きモデルについて、衝撃を加えたときの絶縁紙の破損率が平均重合度との関係で調べられている⁽¹⁵⁾。破損率は平均重合度の低下と共に増大しており、平均重合度 500 (平均重合度残率にして約 50%) あたりから急増している。

このような状況と文献(6), (8), (16)とから、変圧器内絶縁紙の寿命は、平均重合度にして 500 あたりが考えられている。平均重合度が 500 まで劣化したときの (CO₂+CO) 発生量は、絶縁紙 1g 当たり 1ml とされている⁽⁶⁾。

温度が最も高いコイル上部の絶縁紙は、プレスボードを含む全絶縁紙からみれば少ないが、温度が高いだけ、その分 CO₂ ガスは多く発生する。しかし、油中ガス分析によって得られる CO₂ 量は、全絶縁紙からの発生量である。そのため、変圧器の寿命予測をするためには、寿命に効くコイル上部絶縁紙から発生した CO₂ 量を求めなければならない。

これを計算し、余寿命を予測するには、次のようなデータが必要である。

- (1) CO₂ と CO は経年劣化の発生であることの確認
- (2) 過去に脱気処理していないかどうかの確認
- (3) (CO₂+CO) 量の発生速度の温度依存性データ
- (4) 変圧器の油量と絶縁紙量およびその比率
- (5) コイル上部の絶縁紙量およびその温度と湯温との差
- (6) 採油温度がわかっている油中ガス分析データ
- (7) 変圧器の運転年数
- (8) 吸着量の温度依存性データ
- (9) 平均重合度 500 での絶縁紙 1g からの (CO₂+CO) 生成量

CO₂ と CO とは変圧器の異常でも発生するので、(1)の確認を念のためしておく必要がある。経年劣化かどうかは IEC 法⁽¹⁷⁾と Rogers 法⁽¹⁸⁾の油中ガス分析診断方法で、共に「経年劣化」と判断された場合とする。

次に寿命診断するような変圧器は、ある程度年数が経過している。長年運転している間には、内部点検がされて脱気処理をしていることもある。

(2)の脱気処理がされていても、その脱気処理前の

ガス分析データが残っていれば、ガス量を累積して (CO₂+CO) 量が算出できる。算出する場合も(2), (3)式を利用する。

例えば、寿命診断したいときに採取した油中 (CO₂+CO) 濃度から 80°C に換算した値に、前記脱気して飛散した量を加算すれば、経年劣化で生成した総量が求められる。

この総量は、全部の絶縁紙から発生したものである。このうち、寿命に最も大きな影響を与える温度の高いコイル上部の絶縁紙から発生する (CO₂+CO) 量を求めるには、(4)と(5)の設計データ、(3), (6)～(9)のデータを利用する。この周辺の考え方は月岡らの論文⁽⁷⁾が参考になる。

問題は(9)のガス量になるまでの年数の予測をどうするかにある。

電気協同研究 第 36 巻 1 号記載・第 3-1-10 図⁽¹³⁾のグラフの縦軸を、リニア軸に書き換えてプロットし直すと、油中 CO₂ ガス量 N (ppm) と運転年数 Y (年) との関係は次のように単純な式で表せる。

$$N = aY \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 a は運転開始日から採油日までの平均 CO₂ ガス発生速度になる (この電気協同研究データの調査台数は 221 台とされている)。

(4)式の関係を利用すれば、寿命の予測が可能である。すなわち、採油日以降も今までと同じ運転条件となるが、絶縁紙の寿命と仮定した (CO₂+CO) 発生量 1ml/紙 1g⁽⁶⁾の値を a で除すれば、寿命までの年数が推定できることになる。

5. む す び

CO₂ と CO は絶縁紙に吸着するが、80°C を超えると吸着しなくなること、炭化水素ガスは絶縁紙に吸着されないことなど、寿命診断にとって重要な知見が得られた。

それらのまとめを以下に示す。

(1) CO₂ と CO は絶縁紙によく吸着されることが、実験室のデータと実変圧器の追跡調査からも明らかになった。

(2) 吸着される量は低温で著しく、高温で少ない。

(3) CO₂ と CO の平衡吸着濃度の温度依存式が得られた。

温度依存式は以下のように表せる。

$$M = M_0 \exp(-E/RT)$$

ここで、 M : 絶対温度 T の油中ガス量 (ppm), M_0 : 定数, E : 吸着の活性化エネ

ルギー (cal/mol), $R: 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$
 CO_2 の E は 5.2 kcal/mol , CO では 1.3 kcal/mol である。

(4) 80°C を超えると、ほとんど吸着されなくなる。

(5) CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 の炭化水素ガスは、絶縁紙に吸着されないことが確認された。

(平成3年7月12日受付, 同4年1月20日再受付)

文 献

- (1) JEC 204 (1978): 「変圧器」
- (2) 楠本・高見・石井・玉置: 「電力用変圧器の経年劣化に関する研究」, 昭56電気学会全大, No. 643
- (3) W. J. McNutt: "Short-circuit characteristics of transformers", K 760534 IEEE Tutorial Course Appl. Distrib. Power Transformer, p. 30 (1976)
- (4) D. A. Yannucci: "Faults influence transformer life", *Electric World*, 190, 50 (1978)
- (5) 田村・姉帯・石井・河村: 「経時生成ガスによる絶縁紙の劣化診断」, 電学論 A, 101, 30 (昭56-1)
- (6) 梅村・阿部・三輪・永井: 「油浸絶縁系の劣化評価技術の向上」, 同上 D, 107, 1130 (昭62-9)
- (7) 月岡・森・後藤: 「最近の油中ガス分析による油入変圧器の故障と経年劣化の診断技術」, 同上 D, 107, 1137 (昭62-9)
- (8) 玉置・板倉・牧野: 「変圧器の寿命診断技術」, 昭60電気学会東京支大, S. 5-4
- (9) D. H. Shroff: "A review of paper aging in power transformers", *IEE Proc.*, 132, 312 (1985)
- (10) E. Serena: "Monitoring of Power Transformers by HPLC Analysis", CIGRE Study Committee 15-WG01 (1986)
- (11) 寒作・高本: 「高速液体クロマトグラフィーの変圧器診断への適用」, 第10回絶縁油分科会研究発表会要旨集, p. 42 (平2)
- (12) 難波・宮本: 「フルフラールによる変圧器寿命診断の基礎試験」, 電学論 A, 112, 139 (平4-2)
- (13) 電気協同研究会: 「油中ガス分析による油入機器の保守管理」, 電気協同研究, 36, No. 1 (昭60)
- (14) 木村・高見・川口: 「電力用変圧器の劣化実測」, 昭54電気学会全大, No. 1045
- (15) 石井・横山・板倉・牧野: 「油入変圧器絶縁紙の劣化診断」, 電気学会静止器研究, SA-84-50 (昭59)
- (16) 宮崎・伊藤・漆山・中村・横山・菅谷: 「変圧器の経年劣化度合の調査結果および点数評価方法について」, 昭62電気学会全大

- (17) IEC: "Interpretation of analysis of gases in transformers and other oil-filled electrical in service", IEC Pub., p. 599 (1978)
- (18) R. R. Rogers: "IEEE and IEC Codes to Interpret Incipient Faults in Transformers, Using Gas in Oil Analysis", *IEEE Trans., Electr. Insulation.*, EI-13, 349 (1978)

牧 野 芳 弘 (正員)

昭和19年9月7日生。39年3月兵庫工業高等学校化学科卒業。同年4月三菱電機(株)伊丹製作所入社。主として分析

による油入変圧器の異常診断方法の開発に従事。現在、赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。

原 隆 志 (正員)

昭和30年7月4日生。49年3月島根県立出雲工業高等学校工業化学科卒業。同年4月三菱電機(株)伊丹製作所入社。

主としてガス分析による油入変圧器の保守管理業務に従事。現在、赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。

宮 本 晃 男 (正員)

昭和17年10月18日生。43年3月東京都立大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。同年4月三菱電機(株)中央研究所入社。高分子絶縁材料の開発に従事。

49年6月から赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。工学博士。