

# 絶縁油中ガス分析値に及ぼす 油中総ガス量の影響

Effect of Total Volume of Gas in Oil on Volume Concentration of Each Component Gas Extracted from the Oil

佐藤 一昭<sup>※1</sup>  
Kazuaki Satoh  
林 幸雄<sup>※2</sup>  
Yukio Hayashi  
宮島 極<sup>※2</sup>  
Kiwami Miyajima  
稲田 晃<sup>※2</sup>  
Akira Inada  
阪井田 仁<sup>※3</sup>  
Hitoshi Sakaida

The analysis of dissolved gases in oil-filled electrical equipment can be put to good use, as information on its natural ageing and faults. So it is important to determine accurate amount of these gases in oil for keeping normal operation of oil-filled electrical equipment.

Dissolved gases such as CO, CO<sub>2</sub> and hydrocarbons in standard oils containing N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> of 0.3~8vol.% were extracted by two methods and analysed with gas chromatography. One of these extraction methods was a vacuum piston method and the other was a stripping method.

It was found that in the case of the vacuum piston method, volume of CH<sub>4</sub> gas extracted from standard oils decreased with decrease of the total volume of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas. Another compositions of gas such as CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> showed the same tendency as that of CH<sub>4</sub>. On the other hand, in the case of the stripping method, volume of CH<sub>4</sub> and other gases extracted from the same oil were not affected by the total volume of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas.

## 1 まえがき

変圧器の絶縁油中ガス分析値はその故障診断<sup>[1]</sup>や余寿命予測<sup>[2][3]</sup>を行うための重要な指標として使われている。すなわち、ガス分析値の水素 (H<sub>2</sub>)、メタン (CH<sub>4</sub>)、アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) などから変圧器内部の部分放電や過熱などの異常を、また一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) などから絶縁紙などの劣化状態を推測できる。これらの診断や予測を行うためには油中ガス分析値を正確に求める必要があるが、現在国内では、その分析方法として統一されたものはなく種々の方法が行われており<sup>[4]</sup>、各種の分析方法で求められた分析値は必ずしも一致していない<sup>[5][6]</sup>。

油中ガス分析装置は大別して2つの部分、すなわち油中のガスを気中に追い出す油中ガス抽出装置 (以下、抽出装置という) と抽出されたガスを定性、定量するガスクロマトグラフ (以下、ガスクロという) を使用したガス分析装置で構成される。これらのうちガスクロは分析装置として完成されたもので、標準ガスによる校正も容易であり分析値精度は十分に高いが、もう一方の抽出装置には種々の方法のものがあって、これが分析精度に大きな影響を与えていると考えられている<sup>[7]</sup>。

一般的に使用されている抽出装置には、トリチェリー真空、テブラーポンプ真空、真空ピストンなどの真空中に油中ガスを抽出する方法のものと、ストリッピング法と呼ばれる油中にアルゴン (Ar) やヘリウム (He) などの不活性ガスを吹き込んで油中ガスを強制的に追い出す方法のものがある。これらの各方法のガス抽出率 (抽出ガス量 / 油中ガス量) に及ぼす、ガスの種類と量、抽出速度、温度、

真空度などの抽出条件の影響が必ずしも明らかになっていないために、それぞれの分析値に差が生じているのではないかと考えられる。

本報告は真空ピストン法とストリッピング法の2つの油中ガス抽出方法で、窒素 (N<sub>2</sub>) を主体とする油中に溶存している総ガス量 (以下、総ガス量という) を大幅に変化させた絶縁油を分析して、両方法による分析値に対して総ガス量がそれぞれ異なる影響を与えることを明らかにした。

## 2 試験方法

### 2.1 標準試料絶縁油の作成方法

油中の各種ガス含有量が既知の標準試料絶縁油 (以下、試料油という) を以下の方法で調整した。

0.1Torr以下の真空度で24時間以上スターラーで攪拌しな

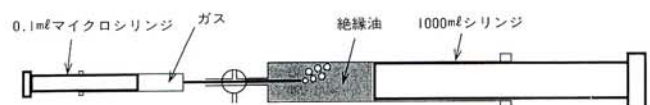


図1 / 標準試料油の作成方法  
Fig.1/Method for preparing standard oil

※1 技術開発本部 知的財産部 ※3 電力事業本部 品質保証部  
※2 技術開発本部 研究部

から脱気した新品の絶縁油1000mlを容積1000mlのシリンジに入れる。これに図1に示す方法で、油中に目的のガスを容積0.1mlのシリンジで必要量注入してから、室温で24時間以上スターラーで攪拌してガスを完全に油中に溶解させる。溶解したかどうかは注入ガスの泡の有無で判定する。この注入したガスが完全に溶解したと仮定してそのガスの油中溶解量とする。

1つの試料油にメタン (CH<sub>4</sub>)、エチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、エタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) をそれぞれ、20~1000vol. ppm (以下、ppmという) 溶解し、これにさらに窒素 (N<sub>2</sub>) と酸素 (O<sub>2</sub>) を0.3~8% (3000~80000ppm) 溶解させた。以上の操作は、大気からのN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>などの試料油への混入を防ぐためにAr雰囲気グローブボックス中で行った。

表1に以上の方法で調製した試料油14種類中の各ガス分析値を示す。No.1からNo.12までの試料油は油中の総ガス量を、主にN<sub>2</sub>により0.37%から8.48%まで変化させたもので、No.1とNo.2、No.3とNo.4…No.11とNo.12はそれぞれのCOを100ppmと500ppm、CO<sub>2</sub>を200ppmと1000ppm、その他のCH<sub>4</sub>などを20ppmと100ppmの目標濃度に調製した。No.13とNo.14はNo.7、No.8に比較して総ガス量はほぼ同じであるが、N<sub>2</sub>に対するO<sub>2</sub>の濃度をNo.7、No.8に比較して大きくしたものである。なお、表1の各ガス分析値は上記の方法で別に調製した試料油を使って作成した検量線で校正した油中ガス分析装置で確認のために分析した値である。これらの値を各試料油中各ガス分析値の最も確からしい値(以下、標準値、または標準分析値という)とする。

## 2.2 油中ガス分析方法

真空ピストン法とストリッピング法の二種類の油中ガス抽出法による分析装置で上記の試料油を同時に分析した。

### 2.2.1 真空ピストン法

図2に真空ピストン法による油中ガス抽出方法を示す。試料油150mlをスターラーで攪拌し、真空度を0.1Torrに保持した容積700mlの真空ピストン室中に11分間で油中ガスを抽出する。その後ピストンを移動させてピストン室内の抽出ガスをガスクロに注入する。以上の操作により試料油から真空中に抽出された油中ガスのうち途中の配管に残るものを除いて82%がガスクロに注入される。ガスクロに使用したガス分離用のカラムは、モレキュラーシーブス (O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO測定用) とポラパックQ+T (CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>測定用) で、分離されたガスの検出器はどちらも熱伝導度検出器 (TCD) である。キャリアガスHeの流量はモレキュラーシーブスでは26ml/min、ポラパックでは16ml/minである。

表1 / 標準試料油中のガス濃度

Tab.1/Concentrations of dissolved gases in standard sample oils

試料油No.	(vol. ppm)								総ガス量
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
1	2680	619	84	233	18	19	20	20	3690
2	2890	543	459	1010	99	109	105	111	5330
3	9650	1850	114	193	21	21	21	21	11900
4	7300	1020	488	980	113	114	114	113	10200
5	18200	1850	114	230	22	23	24	22	20500
6	20700	3110	460	1080	113	117	117	111	25800
7	29700	1600	85	220	20	21	22	21	31700
8	28800	2670	493	987	113	117	105	111	33400
9	55300	2420	111	231	19	19	21	19	58100
10	54500	2200	482	930	105	106	106	107	58500
11	75600	3950	104	246	20	20	19	20	80000
12	78900	3890	507	1030	115	118	122	118	84800
13	24700	5450	100	215	18	19	19	18	30500
14	26400	5600	462	1010	110	111	110	114	33900

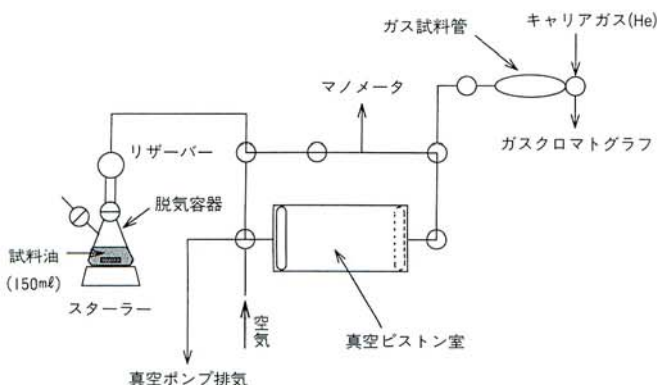


図2 / 真空ピストン方式の油中ガス抽出装置  
Fig.2/Vacuum piston extraction apparatus

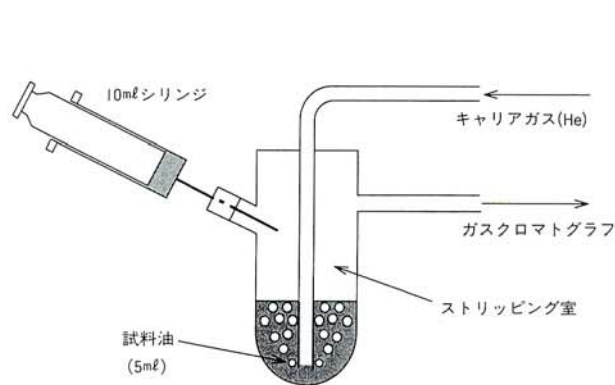


図3 / ストリッピング方式の油中ガス抽出装置  
Fig.3/Stripping extraction apparatus

この方法における油中ガス抽出率（抽出ガス量／油中ガス量）を田沢ら<sup>8)</sup>の方法を参考にして以下のように決めた。任意の各種ガス濃度の絶縁油について、上記のガス抽出操作を連続して3回行ったときの、1, 2, 3回目の抽出量,  $S_1, S_2, S_3$ mlの合計を全油中ガス量とし、ガス抽出率Aは(1)式で示されるとする。ある絶縁油について、1回の抽出で得られるガスの含有量がBmlであったとすると、この時の油中ガス濃度C%は配管内ガス残率0.18, 抽出率A, 試料油量150mlを使って(2)式で示される。

$$A = \frac{S_1}{S_1 + S_2 + S_3} \dots\dots\dots(1)$$

$$C = \frac{B}{(1 - 0.18) \times A \times 150} \times 100(\%) \dots\dots\dots(2)$$

ガスクロはあらかじめ各種ガス濃度が既知のHeベースの標準ガスを使って較正した。また、上記ガス抽出率決定のために使用した絶縁油の総ガス量は約7%であった。

### 2.2.2 ストリッピング法

図3にストリッピング法による油中ガス抽出方法を示す。ストリッピング室にマイクロシリンジを使用して入れた5mlの試料油中にHeガスを10ml/minで3分間細管を通して注入し、Heガスの細かい泡と一緒に抽出される油中ガスをキャリアガスのHeでガスクロに注入する。ガスクロに使用したガス分離用のカラムはモレキュラーシーブス( $O_2, N_2$ 測定用)とポラパックQ+T( $CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2$ 測定用)で、分離されたガスの検出器は前者にTCD, 後者に水素炎イオン化検出器(FID)を使用した。キャリアガスHeの流量はモレキュラーシーブスでは30ml/min, ポラパックでは40ml/minである。ストリッピング法で感度の高いFIDを使用するのは、真空ピストン法と異なって、この方法ではガスクロに注入される分析ガスの総量が少ないためである。

この方法で使用したガスクロの各ガス成分に対する検量線は2.1の方法で調製した各ガス濃度が既知の試料油を使って作成した。ただしこのときの試料油の総ガス量は約7%であった。

## 3 試験結果

14種類の試料油中ガス濃度を真空ピストン法は2回、ストリッピング法は3回繰返し測定した。図4は両分析法による $CH_4$ の分析値の平均値と標準値との比(分析値/標準値)を総ガス量で整理したものである。ストリッピング法の分析値は総ガス量に関係なく、全ての試料油について標準値とほぼ同じ値を示した。一方、真空ピストン法の分析値は総ガス量の影響を大きく受け、総ガス量が3%以上で

は標準値の0.6~0.8であるのに対し、3%以下で急激に小さくなり総ガス量0.3%では標準値の0.2~0.3の小さい値になった。この方法では油中総ガス量が少なくなるほど、油中ガスの気中への抽出率が小さくなるために図4の結果が得られたと考えられる。

真空ピストン法では、総ガス量がガス抽出率を決めるために使用した絶縁油と同じ約7%の場合の分析値でも標準値の0.7で小さい。これは2.2.1で述べた、連続3回のガス抽出操作では油中ガスは全体の70%しか抽出されていないことを示している。星川ら<sup>9)</sup>は油中ガス抽出方法がベローズピストンの場合の油中 $CH_4$ の抽出率は30回の抽出操作で85%に飽和することを報告している。

以上のように真空ピストン法ではベローズピストン法と同様に、抽出率は100%にできないので、分析値はそのままでは常に真値よりも小さくなる。したがって、真空ピストン法では総ガス量が7%の場合には分析値に1/0.7を乗ずる必要がある。しかし、総ガス量が7%よりも少ない場合は得られた分析値に1/0.7を乗じても標準値よりは小さくなり、図4の傾向は変わらない。

以上の結果は $CH_4$ 濃度が低い20ppmと、高い100ppmの試料油の間で差は認められないので、 $CH_4$ 濃度の高低は総ガス量と分析値との関係に影響を及ぼさないと考えられる。次に、総ガス量がほぼ同じ3%で $N_2$ と $O_2$ との比が異なる、No.7, 8とNo.13, 14の分析値(図中の○, ◆)を比べるとほぼ同等であるので、図4の結果には総ガス量が最も大きい影響を与え、総ガス中のガス種は影響を与えないのではないかと考えられる。

実変圧器の絶縁油中の総ガス量は開放式や $N_2$ 封入式では約7%が多いが、隔膜式では約1%と少ないのが一般的で

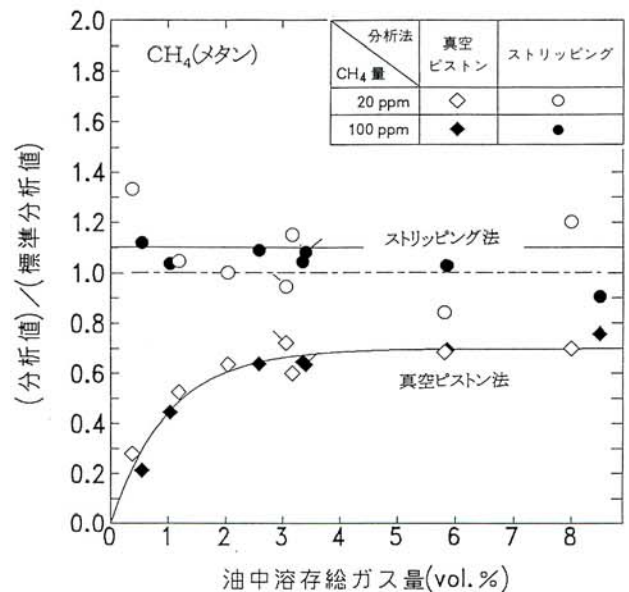


図4 /  $CH_4$ 分析値に及ぼす油中総ガス量の影響  
Fig.4/Effect of total volume of gas in oil on volume of  $CH_4$  gas extracted from the oil

ある。これは、前者は絶縁油が空気または $N_2$ と常時接触する構造であるのに対し、後者は空気との接触が無い構造のためである。いずれにしても、総ガス量の大部分は空気成分の $N_2$ と $O_2$ である。

以上の結果から、真空ピストン法では油中 $CH_4$ 濃度が同じ隔膜式と開放式の各変圧器の油中 $CH_4$ 濃度を測定すると、総ガス量の多い開放式に比べて総ガス量の少ない隔膜式の分析値は2分の1にしかならないことになる。

図5～図9は図4と同様に $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_2$ 、 $CO$ 、

$CO_2$ の両分析法による分析値を総ガス量で整理したものである。どのガス成分も図4の $CH_4$ と同様に、ストリッピング法の分析値は標準値とほぼ同じで総ガス量の影響を受けないのに対し、真空ピストン法の分析値は総ガス量の影響を大きく受け、総ガス量が少なくなるほど分析値が小さくなる。また、各分析ガス成分の濃度の高低は、試験した濃度の範囲では総ガス量と分析値の関係に影響を及ぼさなかった。

表2に示す実験式は図4～図9の真空ピストン法におけ

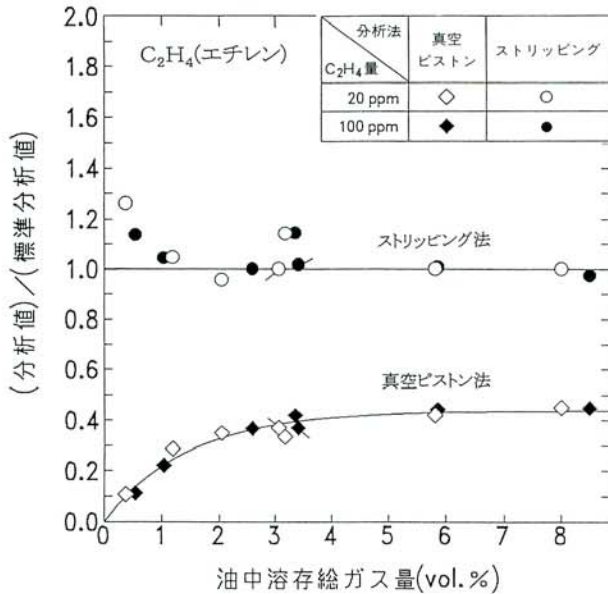


図5 /  $C_2H_4$ 分析値に及ぼす油中総ガス量の影響  
Fig.5/Effect of total volume of gas in oil on volume of  $C_2H_4$  gas extracted from the oil

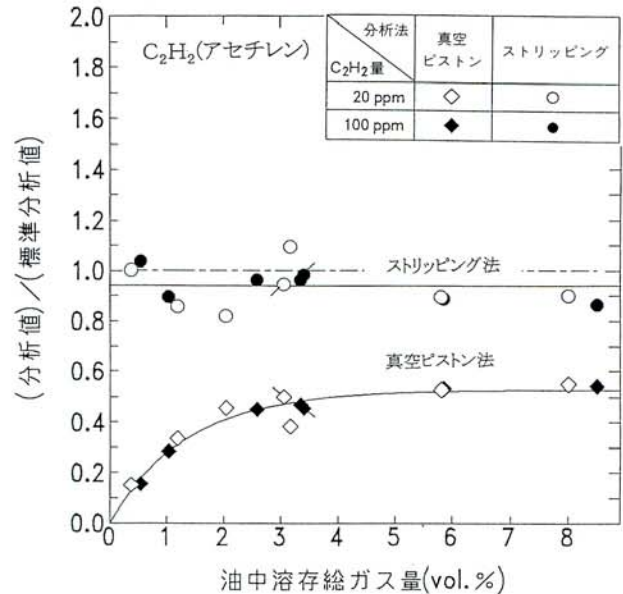


図7 /  $C_2H_2$ 分析値に及ぼす油中総ガス量の影響  
Fig.7/Effect of total volume of gas in oil on volume of  $C_2H_2$  gas extracted from the oil

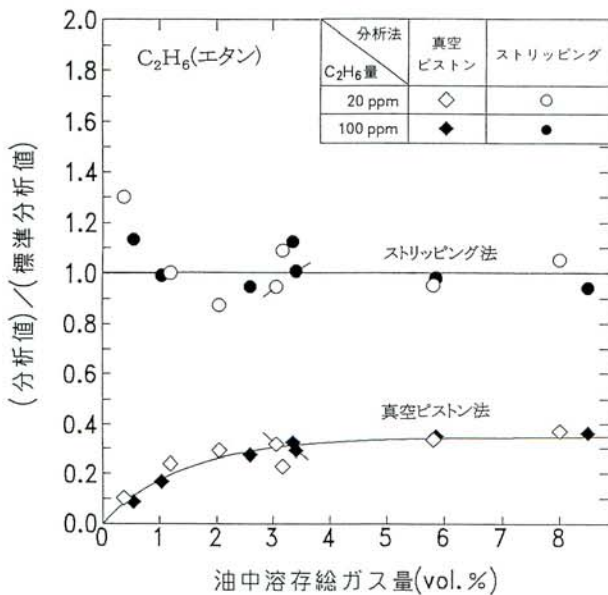


図6 /  $C_2H_6$ 分析値に及ぼす油中総ガス量の影響  
Fig.6/Effect of total volume of gas in oil on volume of  $C_2H_6$  gas extracted from the oil

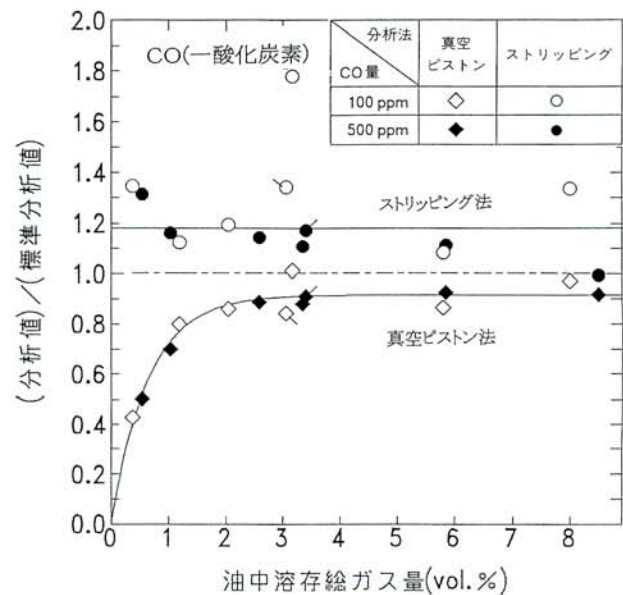


図8 /  $CO$ 分析値に及ぼす油中総ガス量の影響  
Fig.8/Effect of total volume of gas in oil on volume of  $CO$  gas extracted from the oil

る各ガスの油中総ガス量(X%)と分析値/標準分析値(Y)との関係を表す。これらの実験式による計算値と実測値との相関係数は0.93~0.98であり良い一致を示した。これらの実験式を使って補正すれば、任意の総ガス量における各油中ガスの正しい分析値を求めることができる。

## 4 考察

図10に真空ピストン法による分析値/標準値の比と総ガス量との関係を、試験したガス成分全部についてまとめて

表2/真空ピストン法で得られた油中総ガス量(X%)と分析値/標準分析値(Y)との関係を表す実験式

Tab.2/Experimental formula for the relation between total volume of gas in oil (X%) and volume of gas in oil/standard volume of gas in oil (Y) which is obtained with a vacuum piston method.

ガス	実験式	相関係数
CO	$Y=0.92(1-\exp(-1.54X))$	0.965
CH <sub>4</sub>	$Y=0.70(1-\exp(-1.00X))$	0.962
CO <sub>2</sub>	$Y=0.61(1-\exp(-0.79X))$	0.930
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$Y=0.53(1-\exp(-0.74X))$	0.967
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$Y=0.44(1-\exp(-0.68X))$	0.977
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$Y=0.35(1-\exp(-0.68X))$	0.943

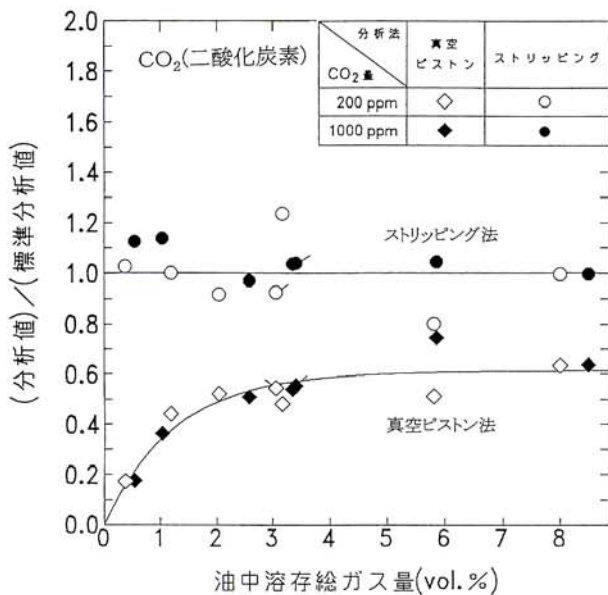


図9/CO<sub>2</sub>分析値に及ぼす油中総ガス量の影響

Fig.9/Effect of total volume of gas in oil on volume of CO<sub>2</sub> gas extracted from the oil

示す。真空ピストン法ではCO分析値が最も標準値に近い大きい値となり、以後CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の順に小さくなっている。表3は20°Cにおける絶縁油への各ガスの溶解度<sup>⑧</sup>を示す。各ガスの溶解度はCOが最も小さく、以後CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の順に大きくなる。すなわち真空ピストン法では油中溶解度の小さいガスほど標準値に近い大きい分析値を示し、反対に溶解度の大きいガスほど標準値に比べ小さい分析値を示す。これは2.2.1で述べた3回連続してガス抽出を行うという抽出条件では、油中溶解度の小さいガスほど真空中への抽出率が大きくなるためである。この油中溶解度が小さいガスほど真空中への抽出率が大きくなることを、山田<sup>⑨</sup>はトリチェリー法について、また星川<sup>⑩</sup>はベローズピストン法について報告している。ただし、これらの実験に使用した絶縁油のガス総量は報告されていない。

本報告では油中水素(H<sub>2</sub>)の分析結果は報告していないが、H<sub>2</sub>の油中溶解度はCOよりも小さい5 vol%<sup>⑧</sup>であるので、総ガス量とH<sub>2</sub>分析値との関係は図10に示すCOに比べて分析値/標準分析値は大きくなると推定される。すなわち、総ガス量が1%から8%の範囲では分析値/標準分析値は約1.0であり、1%以下ではこの値は急に小さくなると

表3/絶縁油への各ガスの溶解度(20°C)

Tab.3/Solubility coefficients of gases for typical mineral oils at 20°C (vol%)

ガス	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
溶解度	12	43	108	120	170	240

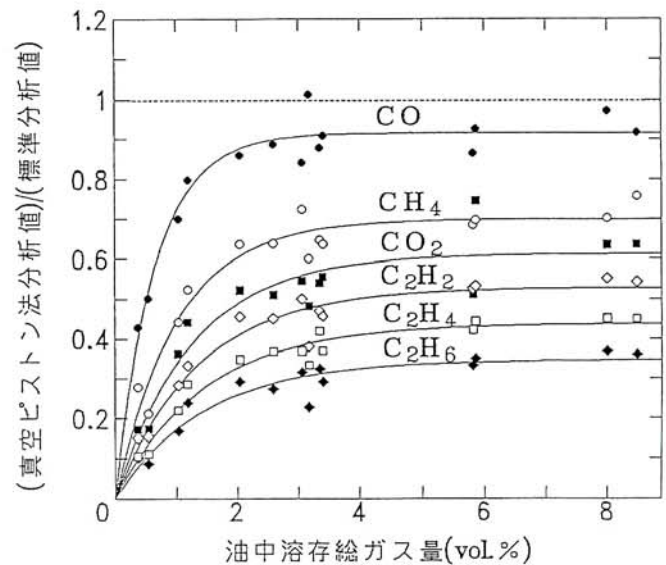


図10/真空ピストン法による各種ガス分析値に及ぼす油中総ガス量の影響

Fig.10/Effect of total volume of gas in oil on volume of each gases extracted from the oil by stripping method

推定される。

真空ピストン法において試料油を入れたガラス容器内の油からの脱気状況を観察すると、脱気の初期に油中に多くの小気泡が発生し、これらが油面上の真空中に放出されるのが認められる。この時、油中の総ガス量が多いと小気泡が多く発生するが、総ガス量が少ないと小気泡はほとんど発生しない。この気泡中のガス成分は大部分が $N_2$ と $O_2$ と考えられるが、油中の微量ガスはこの気泡に捕捉されて $N_2$ と $O_2$ と一緒に油面上の真空中に抽出されると考えられる。また、真空中に例えば $CH_4$ を溶解した試料油を長時間放置して、油から真空への油中 $CH_4$ の拡散を十分に行ってからでも、試料油の底から $N_2$ ガスを少量注入して気泡を発生させると、真空中の $CH_4$ が増加することを経験している。これは油と真空との間の $CH_4$ が平衡状態になった後でも、油中に発生させた気泡で油中 $CH_4$ がさらに真空中に抽出されることを示していると考えられる。

以上からその大部分が $N_2$ と $O_2$ の総ガス量の多い油からは、多くの気泡が発生するためにこの気泡に捕捉されて、その他の微量ガスも真空中により多く抽出されると考えられる。これに対して、総ガス量の少ない油から発生する気泡は少ないために、油中微量ガスの抽出量も少なくなると考えられる。気泡中に微量ガスが捕捉される機構としては、①気泡が油中を上昇するときに油と気泡との界面で微量ガスの拡散が生じる、②多量にある $N_2$ と $O_2$ が油中で気泡を形成するとき一緒にその中に入るなどが考えられるが、油中に気泡を発生させるストリップング法の微量ガスの抽出率が大きいことを考慮すると、①の機構が主体なのではないかと考えられる。

一方、ストリップング法では総ガス量の多少に関係なく微量ガスは常に最大量が抽出されるが、これは $He$ などを油中に注入して気泡を強制的に発生させるためと考えられる。

以上のように、真空ピストン法による油中ガス分析値は総ガス量の影響を大きく受けて、総ガス量が少ない場合の抽出率は総ガス量が多い場合に比べて小さくなるので、例えば、総ガス量が7%の絶縁油で求めた抽出率を、総ガス量1%の絶縁油にそのまま使うとその分析値は真値に比べて大幅に小さくなる。したがって、真空ピストン法を使った油中ガス分析では、あらかじめ総ガス量と分析値との関係を明らかにしておき、得られた分析値を総ガス量で補正する必要がある。

以上の総ガス量による補正は他の真空中に油中ガスを抽出する方法である、トリチェリー真空、テブラーポンプ真空の各方法でも真空ピストン法と同様に必要ではないかと考えられる。もちろん、この場合も各抽出方法の装置ごとに、図10と同様の総ガス量と分析値との関係をあらかじめ求めておく必要がある。

一方、ストリップング法による油中ガス分析値は、総ガス量の影響を受けないので、総ガス量による補正を必要としない。

## 5 まとめ

絶縁油中のガスを抽出する方法に真空ピストン法を使った油中ガス分析値は0.4~8 vol%の範囲の $N_2$ と $O_2$ を主体とする油中総ガス量の影響を大きく受けて、総ガス量が少ないほど分析値は真値に比べて小さくなる。したがって真空ピストン法を使った油中ガス分析で正しい分析値を得るためには、総ガス量による分析値の補正が必要である。

一方、ストリップング法を使った油中ガス分析値は総ガス量の影響を受けないので、その分析値は総ガス量による補正を必要としない。

## 参考文献

- (1) 油入機器油中ガス分析保守管理専門委員会編：「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(1)，P 23 (1980)
- (2) 田村，姉帯，石井，牧野：「絶縁紙の劣化生成ガスによる過熱診断」，電学論A 100(7)，P 409 (1980)
- (3) 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 10(11)，P 30 (1981)
- (4) 石油学会編：「電気絶縁油ハンドブック」，講談社，P 35 1 (1989)
- (5) 石油学会絶縁油分科会油中ガス分析専門委員会：「油中ガス分析におけるガス抽出器の検討」，(1980)
- (6) 石油学会絶縁油分科会油中ガス分析専門委員会：「油中ガス分析の精度の向上について」，(1991)
- (7) ibid (4) P 354 (1989)
- (8) 田沢，久保，牧原：「トランス油中ガス簡易測定器の開発について」，中部電力研究資料第49号，P 29 (1971)
- (9) 星川，清水，榊，末永：「油中ガス自動分析装置の開発」，石油学会第5回絶縁油分科会研究発表会 P 46 (1985)
- (10) ibid (4) P 73 (1989)
- (11) 山田，楚村，今村，石井，吉原：「油中ガス自動分析装置による変圧器のモニタリング」，三菱電機技報，vol.54 No.7，P 14 (1980)