

## 변압기 열화진단을 위한 절연유중 퓨란화합물 최적 분석기법 고찰

박현주, 김석분  
대전 전력연구원

### Proposals for an Optimum Analysis Method for Furanic Compound in Insulating Oil for Paper Degradation Assessment

Hyun-joo Park, Suk-bun Kim  
KEPRI

**Abstract** - 절연유중 용존가스분석에 의한 진단방법은 변압기 내부에 이상유무를 판단하는 좋은 방법이다. 이 중에서 CO<sub>2</sub>와 CO가스에 의한 열화진단도 가능하나, 이들 가스들은 운전 중인 변압기 내에서 절연지 속으로 매우 잘 흡수되어 진다고 알려져 있다. 절연지는 도체의 주위를 감싸고 있어서 변압기를 폐기할 때까지는 중이로 된 절연물의 상태를 분석하기가 어렵기 때문에 절연유중에 용해되어 있는 CO와 CO<sub>2</sub> 농도를 분석하여 절연지의 열화 정도를 판단하고 있지만, 절연유의 일반적인 열화에 의해서도 이들 가스가 발생하기 때문에 정확하게 판단하기가 어렵다. 따라서, 절연물의 열화 정도를 파악하기 위해 절연유중의 퓨란화합물에 대한 최적 분석법을 도출하여 열화진단에 대한 정확도를 높이고자 하였다.

#### 1. 서 론

변압기 내부의 주요 성분은 권선과 코일 및 절연물로 크게 나눌 수 있는데, 이들 구성물질 중 권선과 코일은 30-40년 운전 기간 동안 별다른 문제를 야기하지 않기 때문에 일반적으로 변압기의 수명은 거의 절연물의 수명과 일치한다고 알려져 있다. 또한 절연물은 절연유와 절연지를 포함하는데, 이들 중 절연유 또한 30년 사용 후에도 크게 물성이 변하지 않는다는 것이 실험적으로 입증되어 있어 변압기의 수명은 절연물중 절연지의 수명에 달려있다고 볼 수 있다.

일반적으로 절연지의 경우 인장강도나 평균중합도 시험을 통해 열화상태를 판단할 수 있지만, 운전 중인 변압기에서 이들 물성을 분석하기는 어렵다. 따라서, 간접적으로 절연지의 열화상태를 진단할 수 있는 퓨란계 화합물의 분석이 많이 이용되고 있다. 이 논문에서는 최적의 퓨란 화합물 분석법을 확립하기 위해 액액추출과 고체상추출(SPE)방법 및 직접 분석법을 이용하여 HPLC에 의해 퓨란화합물을 분석하는 방법을 검토하였다. 일반적으로 직접 주입방법은 더 높은 검출한계를 가지고 있다. 그리고, 추출하는 방법에 비해 직접주입방법이 더 방해요인이 크다. 따라서, 각각의 추출방법과의 비교실험을 통해 최적 방법을 선정하였다. 이 방법은 광유와 실리콘유, 아스카렌 등의 광유 기원의 물질 등에 적용한다.

#### 2. 본 론

##### 2.1 시험방법

절연유중의 퓨란계 화합물을 액/액 추출 또는 고체상 추출에 의해 일정량의 부피로 추출해내는 것이며, 절연유를 직접 주입하는 방법 또한 사용될 수 있다. 분석에 적합한 컬럼과 UV 검출기를 갖춘 HPLC로 추출액 또는 일정량의 절연유를 주입한다. 그리고, 알려진 농도의 검정곡선에 의해 정량한다. 기기조건은 다음과 같다.

- 주입부피 : 15 ~ 30 $\mu$ l
- 이동상 : 물/아세트니트릴 또는 물/메탄올 gradient
- flow rate : 0.5  $\mu$ l/min to 1.5  $\mu$ l/min
- 컬럼온도 : 상온에서 40 $^{\circ}$ C
- 컬럼 : 3.9  $\times$  300 mm C18 60 to 125A, 4 to 10 $\mu$ m  
4.1  $\times$  150 mm PRP-1 100A, 5 to 10 $\mu$ m



**<그림 1> 고성능 액체크로마토그래피**

직접 주입을 위해서는 274nm에서 281 nm 사이의 고정된 파장이 가장 좋은 크로마토그램을 얻을 수 있으며, furfuryl alcohol만 215에서 220 nm사이의 파장을 사용하여 분리할 수 있다. 가장 마지막 퓨란화합물을 컬럼에 흘려보내고 나서 아세트니트릴 또는 메탄올의 양을 100%까지 증가시켜 컬럼 내에 잔류하는 절연유의 오염물질을 제거한다. 그 다음 이동상의 용매 비율을 초기 조건으로 다시 맞추고 약 10분에서 15분 동안 다음 주입에 앞서 컨디셔닝한다.

##### 2.1.1 액체/액체 추출방법

절연유를 일정량의 용매에 녹여 퓨란화합물을 추출해 내는 방법이다. 메탄올, 아세트니트릴 등의 용매 1mL에서 2mL를 재서 바이알에 10mL의 시료를 넣고 약 3-5분 동안 vortex mixer를 사용하여 혼합한다. 두 개의 층으로 분리되면 윗 층은 추출층이고 아래층은 비극성 부분이고 추출층은 HPLC 분석 시에 사용되는 이동상과 비율이 같도록 희석하여 사용한다. 추출효율은 다음과 같이 계산한다.

$$EE(\%) = (R0/Rs) \times (Ve/10) \times Df \times 100 \quad (\text{식 1})$$

EE = 계산된 추출효율

R0 = 1 mg/L의 오일중의 표준물질에 대한 평균 적분 피크 면적

Rs = 1 mg/L의 용매중의 추출 표준물질에 대한 평균 적분 피크 면적

Ve = 추출을 위해 사용된 용매의 부피(일반적으로 1에서 2.5 ml)

10 = 상수 (분석을 위해 사용된 절연유 표준물질의 부피)

Df = 액/액 추출에서의 희석 factor. HPLC의 초기 이동상 용매비율과 같다.



**<그림 2> 액체-액체 추출 사진**

##### 2.1.2 고체상 추출(SPE)방법

SPE(Solid Phase Extraction)칼럼을 진공 manifold에 넣고 3-5mL의 헥산을 진공상태에서 흘려보낸다. 10mL의 시료를 헥산과 혼합한 후 3mL/min보다 더 빠르지 않게 SPE 칼럼을 통과시킨다. 잔류하는 오일을 씻어내기 위해 10-20mL의 헥산을 SPE 칼럼에 통과시킨다. 그리고, 5분동안 진공상태에서 칼럼을 건조시킨다. SPE 칼럼에 머물고 있는 물질들을 아세트니트릴/물 혼합용매로 3mL/min보다 빠르지 않게 흘려 보내준다. SPE 칼럼으로부터 처음 2에서 2.5mL를 수집한다. 수집된 용출액의 부피를 기록한다. 용출액은 PTFE(polytetrafluorethylene) 마이크로 시린지 필터로 여과하고, SPE 카트리지는 버린다. 추출효율은 다음과 같이 계산한다.

$$EE(\%) = (R0/Rs) \times (Ve/10) \times 100 \quad (\text{식 2})$$

위의 두가지 방법에 의한 추출효율은 <표 1>에 나타난 바와 같이 고체상 추출법이 약 10 - 20% 높게 나타난다. 일반적으로 액-액 추출과정은 추출하는데 시간이 많이 소요되고 번거로우며 추출효율이 낮기 때문에 다량의 시료를 분석하는 실험실에서는 적합한 방법이 아니다.

<표 1> Typical Extraction Efficiencies

대상물질	액-액 추출(%)	고체상 추출(%)
Furfural	71 - 77	88 - 96



<그림 3> SPE 추출 사진

2.1.3 직접 분석방법

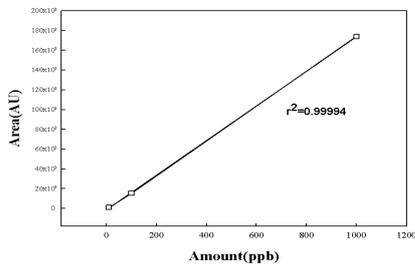
이 방법은 절연유의 전처리 과정 없이 바로 컬럼에 주입하여 분석하는 방법으로 다량의 시료를 분석하는데 적합하나, 여러 가지 방해요인 및 컬럼의 성능을 유지하는데 어려움이 있다. 따라서, 분석방법의 설정 시 적합한 용매를 사용하여 컬럼 내에 잔존하는 오일을 효과적으로 제거하고 기기의 성능을 잘 유지 관리하는 것이 매우 중요하다. 기기조건은 다음과 같다.

- 주입부피 : 20 ~ 30μl
- 이동상 : 물/아세토니트릴 gradient
- flow rate : 0.5 ml/min to 1.0 ml/min
- 컬럼온도 : 상온에서 30℃
- 컬럼 : Waters Nova-Pak C18 Reversed Phased 300 × 3.9mm 60A, 4mm

2.2 분석결과

2.2.1 교정(Calibration)

추출대상 물질인 furfural에 대한 10, 100, 1000ppb 표준용액을 제조하여 아래 그림과 같이 검량곡선을 그린다. 이 곡선에 의해 각 추출방법별로 표준절연유에 대한 분석 후 추출효율을 결정한다.



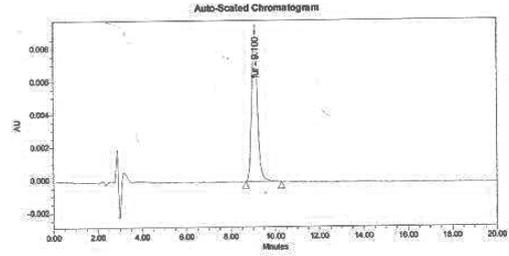
<그림 4> 표준용액에 의한 검량곡선

2.2.2추출방법별 분석결과

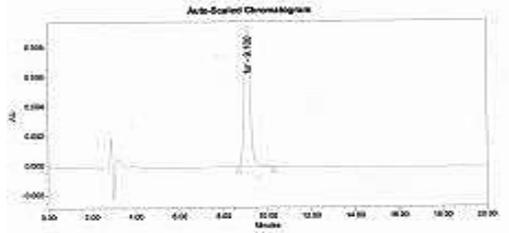
추출효율을 알아보기 위해 1,000ppb의 농도를 가지는 표준용액(물/아세토니트릴)과 표준절연유를 제조하여 각각을 분석하였다. 표준절연유는 시료 10mL를 채취하여 핵산 10mL와 혼합한 뒤 SPE컬럼을 통과시키고 컬럼에 모아진 furfural을 이동상과 같은 용매(아세토니트릴:물=1:3) 3mL로 추출하였다. 액-액 추출법에서는 시료 8mL를 아세토니트릴 2mL와 잘 혼합한 후 아세토니트릴 층을 분리하여 이동상 용매와 같은 비율이 되도록 물 6mL를 섞는다. 오일을 직접 컬럼에 주입한 결과와 함께 세 가지 방법에 대한 추출효율 및 표준절연유 1,000ppb에 대한 결과를 <표 2>에 나타내었다.

<표 2> 표준절연유(1,000ppb)에 대한 분석결과

대상물질	농도평균(ppb)	추출효율(%)	분석소요 시간(min)
액-액 추출	858.5	63.88	전처리 : 20 HPLC : 20
SPE 추출	971.50	96.48	전처리 : 10 HPLC : 20
직접 분석	971.05	-	HPLC : 90



<그림 5> 직접분석법에 의한 크로마토그램



<그림 6. SPE 추출법에 의한 크로마토그램>

표준절연유(1,000ppb)에 대한 각 방법별 검토결과 SPE추출방법과 직접 분석법이 유사한 결과를 나타내었다. 액체-액체 추출방법은 예상했던 바와 같이 추출효율이 낮아 저농도 영역의 분석에 적합하지 않을 것으로 판단된다. 또한, SPE 추출방법은 추출하는 조건에 따라 추출효율이 매번 변동할 가능성은 있으나, 추출용매가 적게 사용되며 간편하고 신속하게 분석할 수 있는 장점이 있다. 직접 분석법은 전처리 과정없이 직접 분석할 수 있는 장점은 있으나, 분석 시간이 90분이 소요되며 그에 따른 용매의 소모량이 많고 오일의 직접 사용에 따른 기기 유지보수비가 많이 소요되는 단점이 있다.

2.2.3 시료 분석결과

위의 실험에 따라 절연유중의 furfural 분석에 적합한 방법인 SPE 추출과 직접 분석법을 이용하여 절연유 시료를 분석하고 그 결과를 <표 3>에 나타내었다. 실제 시료에 대한 분석결과, 100ppb에서 1,500ppb까지의 농도 범위에서 직접 분석법에 의한 결과값이 더 높게 나타났다.

<표 3> 농도영역별 비교 분석결과

시료명	직접 분석 (ppb)	SPE 추출(ppb)
A	123	108
B	569	526
C	1,512	1,472

3. 결 론

- 절연유중 furfural에 대한 최적의 분석방법을 수립하기 위해 3가지 방법별 추출효율 및 기타 조건에 대해 검토하였다. 분석결과 SPE 추출방법과 직접 분석법이 유사한 결과를 나타내었다. 분석시간 및 사용 용매 등의 기타 제약인자를 종합하여 두 방법에 대한 선택 사용이 가능하다. 본 실험에서는 실제 시료에 대한 분석결과, 직접 분석법이 더 적합함을 확인할 수 있었다.
- 변압기의 수명에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있기 때문에 각 변압기별 furfural에 대한 분석데이터를 지속적으로 관리하기 위해서는 정확한 농도의 분석이 필요하다. 따라서, 데이터의 변동요인 없이 증가 추이를 관찰하면서 변압기를 관리할 수 있도록 최적의 분석법을 확보하고자 하였다.

[참 고 문 헌]

[1] ASTM D 5837  
 [2] "유일 변압기의 보수관리", 일본전기협동연구회, 제 54권, 제 5호, 1999  
 [3] C.H.Zhang & J.M.K.MacAlpine, "Furfural concentration in transformer oil as an indicator of paper ageing : Field measurements", IEEE, 2006 pp 1-6  
 [4] Muhammad Arshad, Syed M.Islam and Abdul Khaliq, "power transformer aging and life extention", 8th International Conference on Probabilistic Methods Applied to Power Systems, Iowa State university, Ames, Iowa, September 12-16, 2004