

ガスしゃ断器管理上の化学的諸問題

Some Chemical Problems of Sulfurhexafluoride Circuit Breaker

有 川 喜 次 郎* 中 島 史 登*
Yoshijirô Arikawa Fumito Nakajima

吉 岡 芳 夫** 柳 沢 省 三***
Yoshio Yoshioka Shozô Yanagisawa

要 旨

SF₆ ガスを消弧媒体とする大電力用しゃ断器は実用化の段階にはいったが、そのすぐれた電気的特性は弗素原子の高い電気陰性度による。しかし電流しゃ断時に活性な低弗化物を生成する可能性があるため、SF₆ ガス応用機器の運転管理に当たっては活性な弗化物の生成機構についてじゅうぶん理解し、さらに生成物の除去法などガス精製に関する技術を確立する必要がある。本報告はガスしゃ断器開発に当たって実施した研究の結果から、化学的諸問題に関し要約したものである。

1. 緒 言

最近、SF₆ ガスの高い絶縁耐力とすぐれた消弧性能を利用して、都市の過密化に対処する新しい形のコンパクト変電所用ガス絶縁機器の開発が行なわれている。

SF₆ ガスは化学的にきわめて安定であるが、大電流しゃ断時のような激しい放電条件下では、イオンやラジカル状に解離し、その大部分は放電の終了とともに安定な SF₆ に再結合する。しかし一部分は、有害な低弗化物になる。これらは著しい反応性をもっているのも、もし迅速に除去されなければ、水分の存在とともに機器内の有機絶縁材料の劣化あるいは金属腐食を起し、機器の絶縁特性を低下させることになる。したがってガスしゃ断器をはじめとする SF₆ ガス絶縁機器では、信頼性の向上のために種々の放電条件における分解機構、分解生成物の特性とその発生量を正しく推測し除去法と低水分の維持に関する適切な管理方法を確立しておかなければならない。

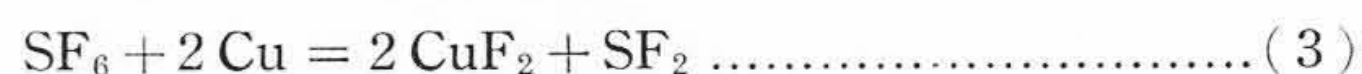
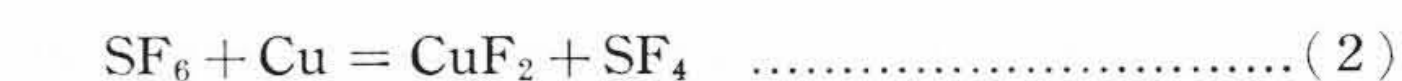
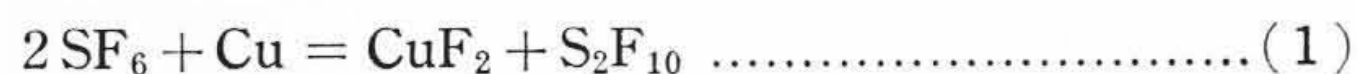
われわれは SF₆ ガス絶縁機器の開発に当たって、まず SF₆ の放電による分解機構について定量的考察を可能にするためすべての反応を化学量論的に表示することを試みるとともに、一連の基礎実験を行なった。放電条件と SF₆ の分解量の関係を明らかにし、さらに分解生成物の除去と水分管理に必要な各種吸着剤の特性と選択に関し有用な知見を得た。ここでは、これら重要な化学的諸問題について述べる。

2. SF₆ の分解機構と生成物

2.1 分 解 反 応

放電時の分解ガス、析出物の生成反応については、多くの検討^{(1)~(4)}がなされてきた。Schumb 氏ら⁽²⁾は解離したイオンあるいはラジカルの再結合による各種弗化物の生成過程について述べ、また Manion 氏ら⁽⁴⁾は放電条件によって(S₂F₂, SOF₂)あるいは(SF₄, SOF₂)が生成すると報告している。しかし生成物の組成が複雑で反応性に富むため、生成物について研究者により結果が一致せず明確にされていない点が多い。

放電時に解離した SF₆ は結合過程において最も安定な SF₆ に再結合するが、金属電極を用いる放電では、ある程度の低弗化物と微粉状の析出物の生成がみられる。このような分解は放電により発生した電極材料の蒸気と SF₆ との酸化還元反応と考えれば、銅電極の場合次のように示すことができる。



金属銅が CuF₂ に酸化されると同時に、イオウは種々の原子価状に還元され遊離イオウのほか各種の低弗化物を生成する。ほかの金属電極を用いた場合も同様であるが、いかなる弗化物が主として生成するかは金属の還元力、SF₆ に対する金属蒸気量、弗化物の熱安定性などが関係する。アークは電極近傍に集中し、SF₆ に対して金属蒸気が通常過剰に存在するので、イオウのより低原子価の弗化物ほど生成しやすいと考えられる。これまでの測定結果でも、S₂F₁₀ の確認例は少なく、主として SF₄, S₂F₂, SF₂ であることはこれらの考察結果と一致している。

さらに、生成弗化物中 S₂F₁₀, SF₂, S₂F₂ は加熱によって、次のような不均化反応(Disproportionation)が起こる。

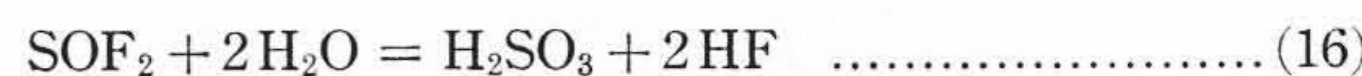
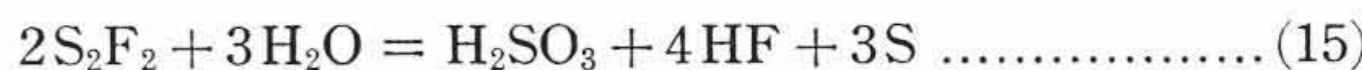
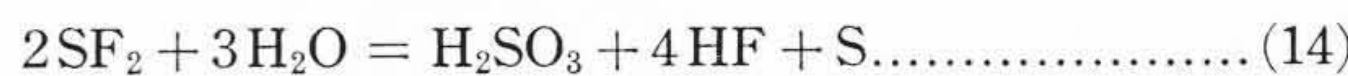


放電の過程で、どのような温度履歴を受けたかによって、分解ガスの組成比は上述反応により大きく変化する可能性がある。

また、ガス中に水分があると容易に加水分解し、反応性の著しい H₂SO₃ と HF となる。これが装置内において絶縁劣化、腐食の原因となるため、ガスしゃ断器では水分の管理が特に重要である。水分濃度が低い場合、次のように部分加水分解反応が起こる。



水分濃度が高い場合は完全に加水分解し H₂SO₃ と HF となる。



放電時の酸化還元反応、さらに二次的な不均化および加水分解反応などが条件によって種々の程度に起こることになる。このような反応の多様性が最終的な生成物を複雑なものとし、その同定を困難なものとしている。しかし SF₆ の分解を三つのおもな反応群に分類して化学量論的に考察することは、生成物の推定に有効である。

なお、上記のごとく分解生成物は非常に反応性に富み、多かれ少なかれ毒性をもっている。しかししゃ断器の解体点検作業においては吸着剤による分解ガスの除去、ガスマスク、ゴム手袋などの使用

* 日立製作所日立研究所 工学博士

** 日立製作所日立研究所

*** 日立製作所国分工場

表1 加水分解時のモル比の比較

試料	結合イオン [Sc]	水素イオン [H ⁺]	弗素イオン [F ⁻]	遊離イオン [SF]
標準ガス				
SF ₄	1.0	6.0	4.0	0
SF ₂	1.0	6.0	4.0	1.0
S ₂ F ₂	1.0	6.0	4.0	3.0
SOF ₂	1.0	4.0	2.0	0
分ガス				
(A)*	1.0	5.0	2.0	0.9
(B)**	1.0	4.9	3.2	1.4

* (A): 800A, 200回 しゃ断
** (B): 3,000A, 10回 しゃ断

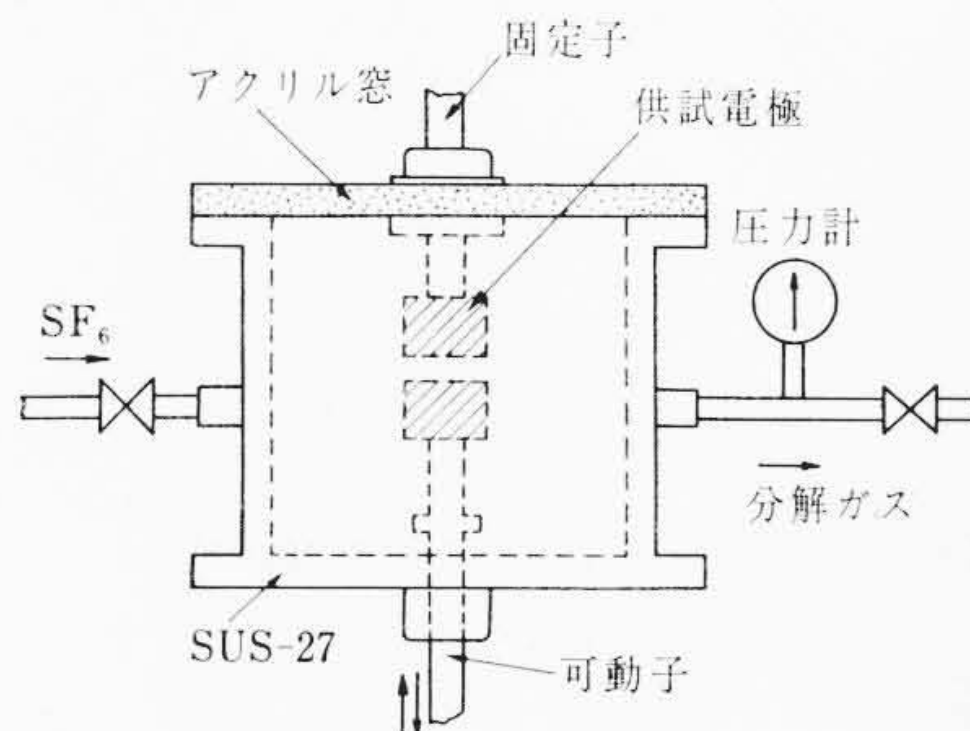


図1 モデルしゃ断器

といった安全対策によって障害は避けられる。

2.2 分解ガス

SF₆の分解は電極金属の還元作用によるとして、低弗化物の生成を考えた。しかし実際のしゃ断器内ではいかなる化合物が主として生成するかは、放電時の多くの因子に左右され、簡単に結論づけられない。しかし2.1での考察から、水分がある限度に管理されている場合はS₂F₂, SF₂の低弗化物を主とし、さらに不均化、部分加水分解により生成するSF₄, SOF₂の混合系と推定される。分解ガスの同定はガスの精製あるいは分解量の決定に重要である。

分解ガスの分析法としては、これまでガスクロマト、マスおよび赤外スペクトル法などが用いられてきたが、いずれの場合も試料が反応性に富むため試料採取、導入時の水分、容器材料との反応による組成変化を考慮する必要がある。この点、試料をアルカリに吸収させて完全に加水分解し、得られた水溶液について分析検討する方法が有効である。

表1には生成が予想される各種弗化物について加水分解した場合できるH⁺, SO₃²⁻, F⁻, 遊離イオウのモル比(SO₃²⁻を1とする)を示した。(13)~(16)式から明らかなように遊離イオウはSF₂, S₂F₂にそれぞれ特異な値であり、H⁺とF⁻の値はSOF₂に特異である。したがって組成が複雑でない場合各成分を分析すれば、主成分の同定が可能である。

分析試料を得るためには、分解ガスが高濃度で得られるよう図1に示したモデルしゃ断器を用いた。放電室(270 ml)にSF₆ガスを2気圧に充てんし、800 Aと3,000 Aの電流しゃ断を繰返した。分解ガスをアルカリ液に吸収後測定し、各成分のモル比を(A)および(B)として表1に示した。[Sc]と[Sf]の値にのみ注目すればSF₂と考えられるが、[H⁺], [F⁻]の値が著しく異なり、SF₄, SF₂, S₂F₂からの値とSOF₂との中間値である。この値はSF₄, SF₂, S₂F₂のいずれかとSOF₂の混合したものとするれば説明できるが、このような混合系で[Sf]の値が1に近い値であるためには初期生成物はS₂F₂と推定される。分解ガスの主成分をS₂F₂, SOF₂とすれば、SOF₂は加水分解により遊離イオウを生成しないので、[Sf]の値から各成分%を計算することができる。結果を表2に示したが、上述放電条件下ではS₂F₂とSOF₂が約1:1の割合で生成することがわかった。この結果を用いてモル比を計算したが、表2の標準S₂F₂, SOF₂の値に近く、このように化学分析による生成化学種の同定も可能である。一方、分解ガスは赤外分光分析計や図2(a)に示す日

表2 遊離イオウ量から計算した各弗化物の生成量

試料	生成低弗化物		モル比			
	成分	%*	[Sc]	[H ⁺]	[F ⁻]	[Sf]
(A)	S ₂ F ₂	47.3	1.0	6.5	3.9	3.0
	SOF ₂	52.7	1.0	4.4	2.0	0
(B)	S ₂ F ₂	45.8	1.0	6.0	4.4	3.0
	SOF ₂	54.2	1.0	4.0	2.2	0

* S₂F₂+SOF₂=100

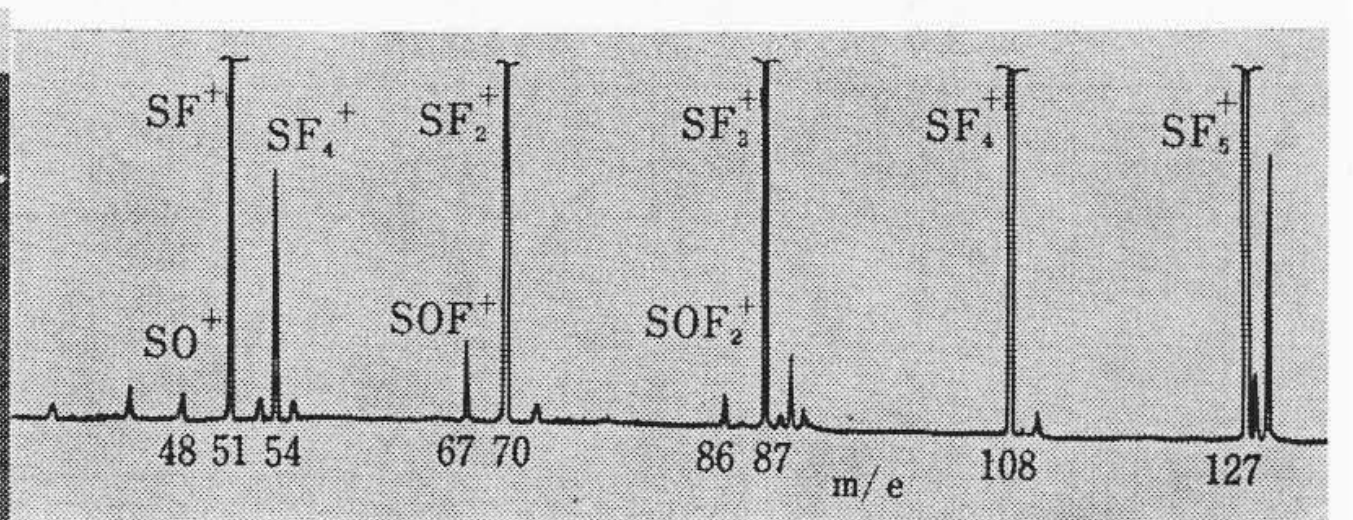
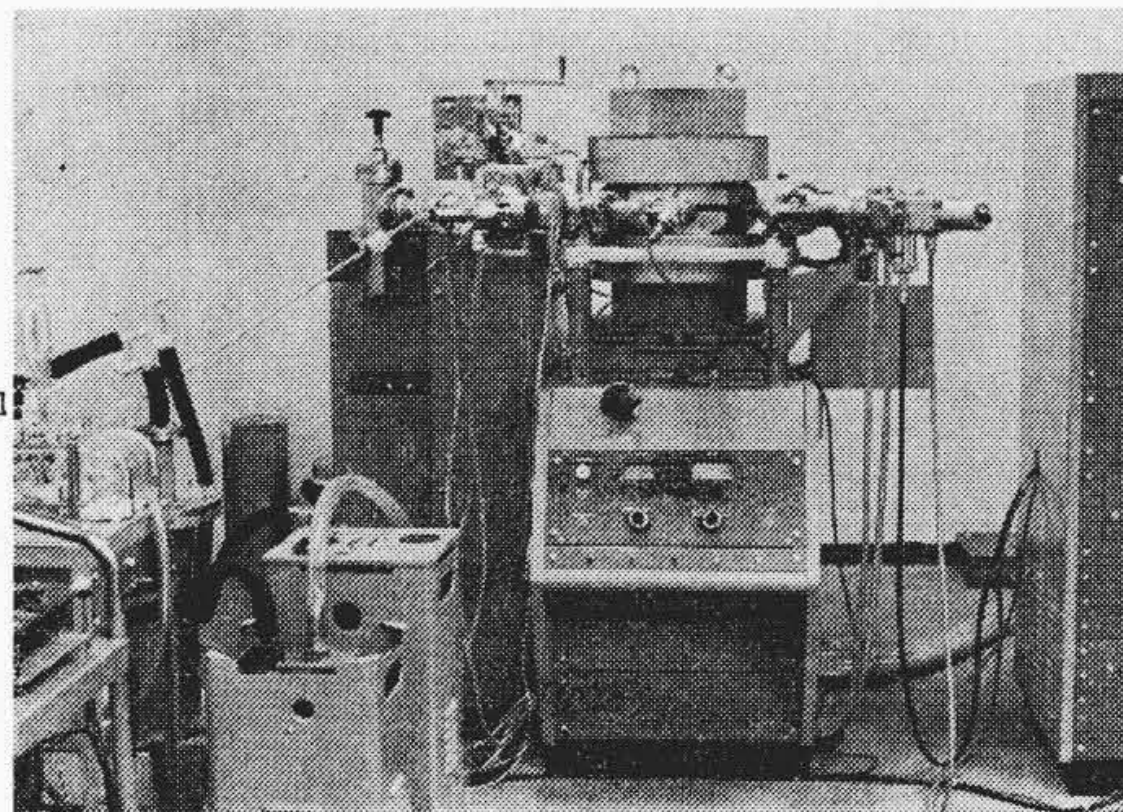


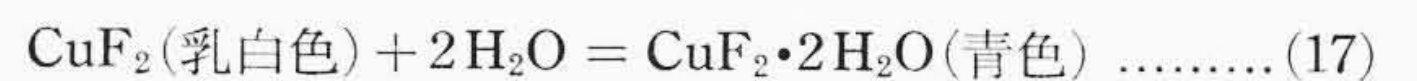
図2(b) 分解ガスのマス・スペクトル例

図2(a) 日立RMU-6形質量分析計

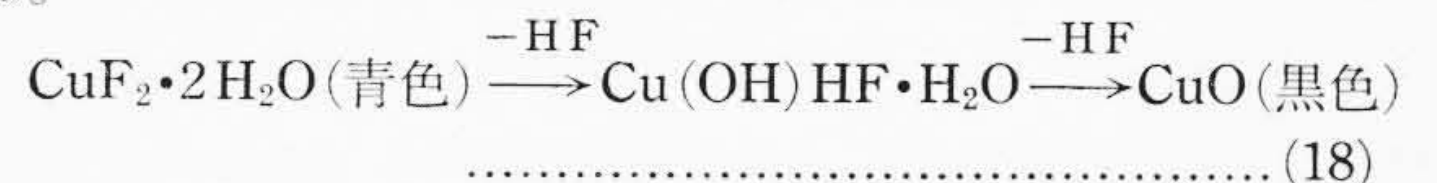
立RMU-6形質量分析計によっても、同時に測定された。図2(b)には分解ガスのマス・スペクトル例を示したがSOF₂⁺(m/e=86), SOF⁺(67), SO⁺(48)が認められ、上述の結果と一致している。

2.3 微粉状析出物

固形析出物は電極材料金属の弗化物(CuF₂)と未反応の金属屑である。CuF₂は電気絶縁物であるが、大きな特質は昇華性と水和および加水分解反応である。放電後微粉状の析出物が観察されるが、温度がCuF₂の昇華温度1,100℃以下になると凝縮し直接固体としてガス相から析出するためである。銅電極の場合、析出物は乳白色であるが空気中では青色をおびる。これは水和し2水塩の生成による。



しかし、水和物は加熱によっても脱水されず、加水分解しHFを生成する。



このように析出物の主成分であるCuF₂は強い吸湿性を示すので、粉の管理についてもじゅうぶん配慮する必要がある。

3. 放電条件とSF₆の分解量

3.1 電極材料とSF₆の分解量

SF₆の分解量は放電条件、特に電極材料と電流の大きさによって異なると考えられる。そこでまず電極材料とSF₆の分解量について述べる。

表3は、図1のモデルしゃ断器で9種の電極材料について行なった実験の結果を示したものである。まず各電極材料の1kA・s当たりのSF₆分解量をCu-Wを基準として比較すると、表3の第(3)欄に示したように、しゃ断電流800 Aのときは、Cu, Ag, CuCrではCu-Wより少なく、Fe, SUS, Brass, Alではかなり多い。またしゃ断電流3,000 Aでは、Ag以外はCu-Wより多く、Fe, Brass, SUS, Alではやはり相当多いなど、電極材料と電流の大きさによって大きな違いのあることがわかる。この違いの理由を明らかにするために、各電極材料の1kA・s当たりの消耗量(Cu-Wを基準にして示した)と電極1g消耗当たりのSF₆の分解量を計算して、表3の第(4), (5)欄に示した。これらの結果より、電極消耗1g当たりのSF₆分解量は、材料によって決まる一定値があること、およびしゃ断電流の増加によるSF₆の分解量の増加は、主として電極消耗量の増加によることが明らかであろう。

表3 SF₆ガスの分解と電極消耗に関する実験結果

(1) 電極材料	(2) しゃ断電流 (kA)	(3) kA・s 当りの ガス分解量の 比較*	(4) kA・s 当りの 電極消耗量の 比較*	(5) 電極 1g 消耗当 りのガス分解量の 比較 ((3)/(4))	(6) 消耗電極の弗化 物生成率の比較 (反応率の比較)*	(7) 粉末状生成物と 消耗量の重量比 (g/g)
Cu-W	0.8 3.0	1.00 2.21	1.00 2.52	1.000 0.880	1.000 0.862	0.92 0.77
Ag-W	0.8 3.0	1.01 7.01	1.83 13.90	0.550 0.510	0.905 0.820	0.45 0.26
Cu	0.8 3.0	0.26 2.72	2.38 41.10	0.110 0.066	0.130 0.069	0.71 0.69
CuCr	0.8 3.0	0.45 3.40	2.09 48.20	0.220 0.071	— —	0.93 0.40
Ag	0.8 3.0	0.26 1.49	11.30 138.00	0.023 0.011	0.081 0.037	— —
Fe	0.8 3.0	1.75 11.10	3.82 13.90	0.460 0.800	0.280 0.480	1.31 1.66
SUS-27	0.8 3.0	2.16 38.20	2.28 53.00	0.950 0.720	— —	1.78 1.26
Brass	0.8 3.0	3.18 13.90	11.10 49.50	0.290 0.280	— —	0.97 1.05
Al	0.8 3.0	22.00 86.70	7.90 33.60	2.780 2.580	0.820 0.760	2.11 —

* Cu-W 800 A しゃ断時のデータを 1.0 とした。

一方、消耗 1 g 当りのガス分解量は 2.1 で述べた反応式によって理論的にも算出できるが、実際の放電では、消耗した電極の全部が金属弗化物を生成するのではなく、金属原子のまま飛散する部分があり、この割合は材料によってかなり違うと考えられる。そこで 1 g の電極が消耗したときの SF₆ 分解量(実測値)と、1 g の電極が分解しうる SF₆ の量(理論値)の比をとって、消耗した電極の反応率を算出してみた。表 3 の第(6)欄には、Cu-W の反応率を 1 とし材料による反応率の比較結果を示したもので、電流値による反応率の差は少ないが、Cu-W、Ag-W、および Al は高い反応率であり、Cu、Ag は反応率が低く、また Fe は中間であるなど材料による差が大きいことが明らかである。

次に、電流しゃ断によって発生する白色の固形状生成物の量について述べると、この量は同一材料では、電極の消耗量に比例しているが、比例定数(生成物の量/電極消耗量)が 1 より小さいグループ(Cu-W、Ag-W、Cu、CuCr)と 1 より大きいグループ(Fe、SUS、Al)など材料によって差があることがわかる。ただし Ag と Ag-W は茶かっ色の粉末で、吸湿性が強く、容器壁などに付着する性質が強かった。

3.2 しゃ断電流と SF₆ 分解量

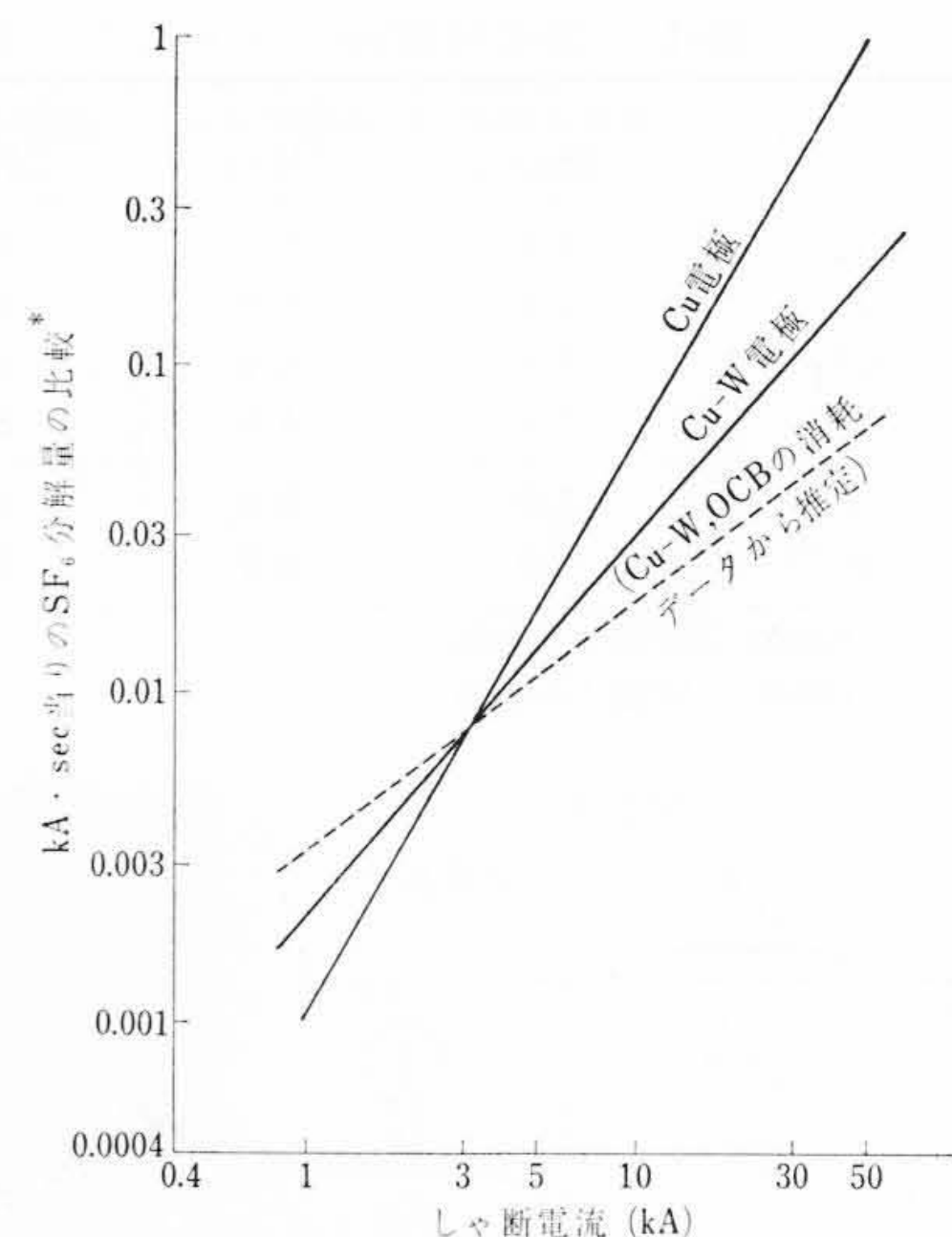
3.1 で 3,000 A までの SF₆ 分解量を述べたが、しゃ断電流がさらに大きくなると、kA・s 当りの分解量も増加すると考えられる。そこでパッファ形のしゃ断器を使って大電流しゃ断による SF₆ の分解量を調べた。図 3 は、しゃ断電流の大きさと kA・s 当りの SF₆ の分解量の関係を示したものである。電極材料によって特性が違っているが、いずれも電流増加とともに分解量がふえており、3.5 kA 付近を境としてそれより大きい電流では Cu-W のほうが Cu よりも SF₆ の分解量が小さくなっている。この結果から、一般に、SF₆ の分解量 V は次式で与えられることがわかる。

$$V = \alpha I^\beta t \dots\dots\dots (19)$$

ただし、 I : 電 流 t : アーク時間
 α, β は電極材料によって決まる定数で少なくとも $\beta > 1$ である。

SF₆ の分解量が電流の大きさとともに急に大きくなるのは、アークの熱によるガスの分解というよりもむしろ、電極消耗量の増加によることは先に述べたとおりである。

以上の実験結果は、電極材料と消耗量がわかれば逆に SF₆ の分解量が算出できることを示している。図 3 の破線は油入しゃ断器の電極消耗特性⁽⁵⁾から SF₆ の分解量を推定したもので、今回の実験結果とかなり近い値になったのは興味深い。



(* 50 kA Cu 電極の分解量を 1.0 としたときの相当値)

図 3 しゃ断電流と kA・s 当りの SF₆ 分解量の関係

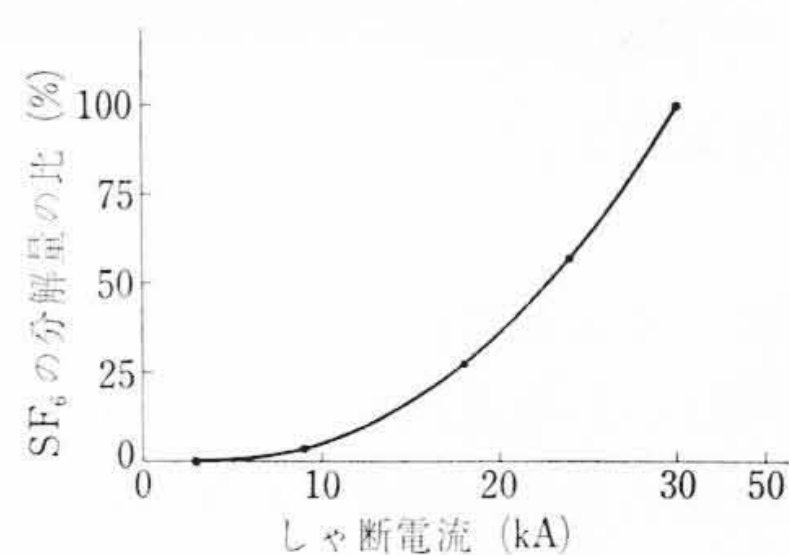


図 4 しゃ断電流の大きさと SF₆ の分解量

次に、コロナ放電や微小放電における SF₆ の分解について検討する。この場合は電流値が mA 程度のため(19)式で推定するとほとんど SF₆ は分解しないことになるが、20 時間程度の連続放電によりかなり SF₆ が分解することが知られている。このような微小電流連続放電に対しては、したがって(19)式は利用できない。その理由は、微小放電が局部に集中し持続することによって、電極材が蒸発し、大電流しゃ断時と同様に金属弗化物を形成するため、連続放電後の針状電極の消耗量から SF₆ の分解量を算出すると、妥当な値になることが明らかになっている。

3.3 実しゃ断器の動作責務と SF₆ の分解量の特性

さて、分解ガスを吸着する吸着剤の量を決めるために、しゃ断器の動作による分解ガスの量を正しく推定する必要がある。そこで(19)式を利用して、しゃ断器の動作責務と SF₆ の分解量の関係を検討しよう。図 4 は定格しゃ断電流 30 kA のしゃ断器で、標準動作責務 O-1 分-CO-3 分-CO を行なったときの SF₆ の分解量のしゃ断電流による変化を示したものである。しゃ断電流が小さいときは、SF₆ の分解量もずっと少なくなることがわかる。また最大しゃ断電流の 30 kA を 1 回しゃ断するのと、定格電流 1,200 A を 2,550 回しゃ断するのがほぼ等価であり、吸着剤の吸着時間を考慮すれば、吸着剤の選定は最大しゃ断電流のしゃ断回数に合わせて定めれば良いと言える。

4. ガス精製用吸着剤

4.1 吸着剤の選定

ガスしゃ断器においては耐分解ガス材料、非吸湿性材料が吟味されて使用されているが、SF₆ ガス中に分解ガスと水分が存在すると材料の腐食、絶縁劣化を促すので、これらは積極的に除去してやる必要がある。そのために固体吸着剤を用いる吸着除去法が用いられるが、その吸着剤としては次の諸条件を具備していなければならない。

- (1) 分解ガスに対する吸着能がすぐれていること。
- (2) 分解ガスと反応して二次的に有害なガスを発生しないこと。
- (3) 水分吸着能、すなわち吸湿能がすぐれていること。
- (4) 機械的強度がすぐれていて使用中摩耗粉化、潮解しないこと。

表4 各種吸着剤の特性

吸着剤	A	B	C	D	E	F	G	H
比表面積 (m ² /g)	365.0	390.0	350.0	295.0	360.0	520.0	500.0	510.0
荷重破壊強度 (kg/粒)	6.0	5.0	3.0	22.0	15.0	3.0	3.0	3.0
耐摩耗強度 (wt%)	99.5	98.0	90.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
分解ガス吸着量	11.3	5.4	0.6	0.5	2.6	31.0	0.5	0.5

工業的に広く利用されている吸着剤は乾燥剤であり、活性アルミナシリカゲル、合成ゼオライトなどがある。これらは一定の形状の粒子として強度のじゅうぶんなものが安定した品質で大量に生産されている。SF₆ ガス精製には活性アルミナおよび合成ゼオライトの中から性能のすぐれたものを選定することとした。

4.2 分解ガス吸着特性

SF₆ 分解ガスの吸着剤に関するデータは、これまで Gerasimov 氏ら⁽⁶⁾の簡単な報告があるだけで不じゅうぶんである。ここでは各種吸着剤について全ステンレス製の流通式吸着測定装置によって分解ガス吸着量を測定した。得られた結果をほかの諸特性の測定結果とともにまとめて表4に示す。吸着測定は SF₄, SO₂F₂, SiF₄ およびモデルしゃ断器で発生させた分解ガスを用いて行なったが、表4は分解ガスの一成分である SF₄ についてのデータの比較である。吸着剤A～Eは活性アルミナ、F～Hは合成ゼオライトである。

活性アルミナAと合成ゼオライトFとが格段すぐれた吸着能を有する。これら両吸着剤について温度による吸着量の変化を測定した結果を図5に示す。一般の物理吸着では温度上昇とともに吸着量は低下するが、分解ガスの吸着量はあまり低下しないから、これは化学吸着と考えられる。分解ガスは非常に反応性に富み、吸着剤中のOH基、残留水分、アルカリ分などと反応して吸着捕捉(ほそく)される。

4.3 水分吸着特性

活性アルミナ、合成ゼオライトはともに乾燥剤として工業的に広く利用されていて、ガス中の水分は数ppm以下まで除去できることが知られている⁽⁷⁾。水分吸着特性については比較的高湿度領域のデータが知られているだけで、SF₆ ガスしゃ断器で対象となるような数十ないし数百ppm、すなわち露点が氷点下数十℃といった低湿度領域における平衡吸着量に関するデータはあまり公表されていない。低湿度領域における水分吸着量、すなわち吸着等温線を図6に示す。低湿度領域では合成ゼオライトのほうが活性アルミナよりも格段すぐれた水分吸着能を具備している。水分の吸着は物理吸着であって温度の上昇とともに吸着量は急に低下する。吸着水分は250～300℃に加熱することによって脱着するから、これらの吸着剤の使用に当たっては最初この温度で乾燥処理すればよい。

4.4 吸着剤粒子の強度

吸着剤の強度はしゃ断器の場合特に重要である。この強度は粒子1個に対する荷重破壊強度と振とう法による耐摩耗強度とによって評価した。表4に示したように各吸着剤はいずれも強度のすぐれたものである。また、吸着剤A、Fについては分解ガス吸着後の荷重破壊強度を測定したところ、それぞれ6.3、3.0kg/粒であって表1に示した新品についての値と同じであった。これらの吸着剤は、使用中分解ガスを吸着することによって強度が劣化し、崩壊粉化するというような懸念は全くない。

5. 吸着精製の効果

5.1 二機能吸着層

しゃ断器における吸着剤の役割は分解ガスの除去と水分の除去である。これら二者の共吸着においては、まず一方が多く吸着されると他方の吸着は多かれ少なかれ妨害される。実測した結果、1成分の飽和吸着は他方の吸着量を1/2ないし、数分の1に減少させることを認めた。そこで、一種の吸着剤で両者を吸着除去しようとする

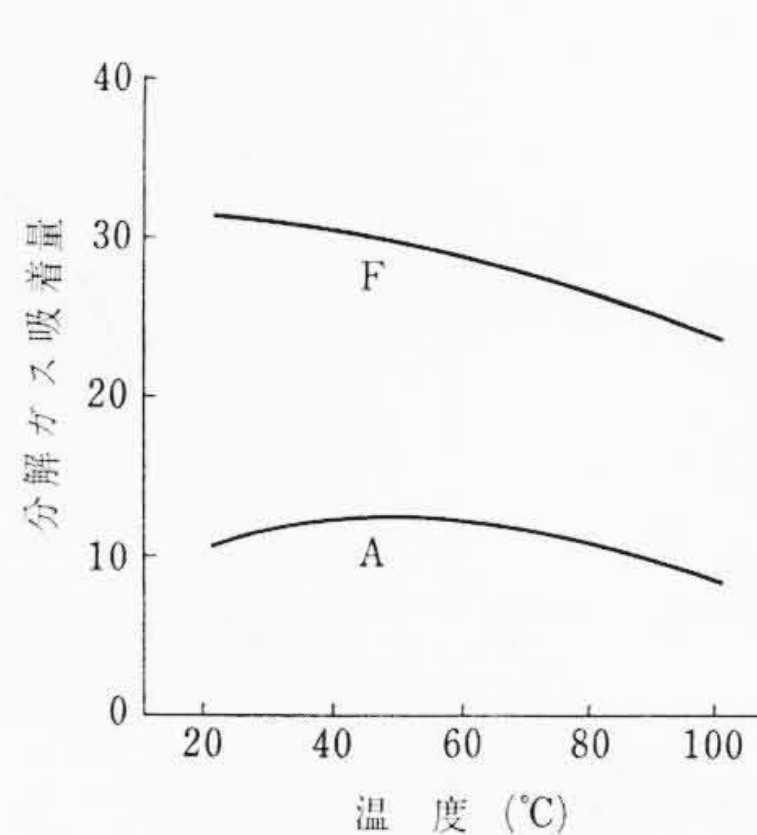


図5 分解ガス吸着特性

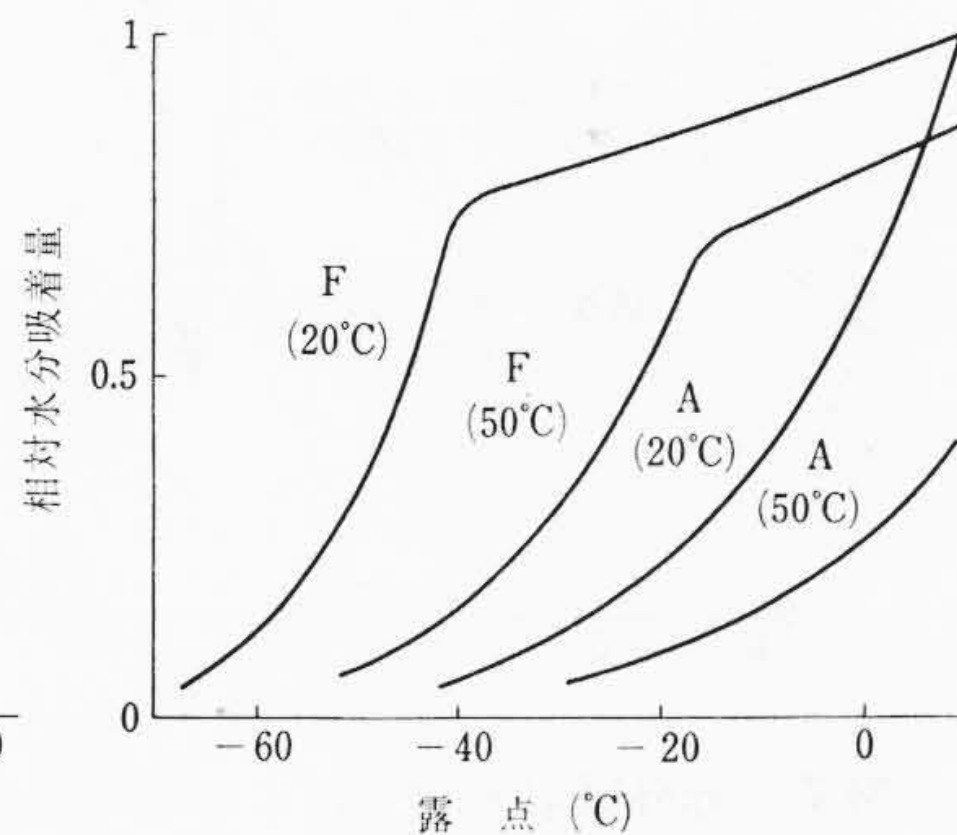


図6 水分吸着特性

よりも、4. で述べた吸着剤の特性を生かして、二種の吸着剤を用いておのおの役目を分担させる二機能吸着層方式が適当である。この方式は分解ガス吸着剤④を上流層、水分吸着剤⑤を下流層とする二層にするか、または⑤を④でサンドイッチにすることによって達成され、次のような利点がある。

- (1) 分解ガスはおもに④層に吸着されるので、⑤層の水分吸着能は分解ガスによる劣化から守られる。
- (2) ④層で吸着しきれない分解ガス成分があっても(たとえばSO₂) ⑤層で吸着捕捉するように吸着剤を選定できる。
- (3) より経済的な吸着剤選定ができる。

吸着装置設計においては、分解ガス発生量を推算して分解ガス吸着能のデータから分解ガス吸着剤の所要量を決定でき、また器内水分、有機材料から放出される水分量、パッキング部からの透湿量を見積って、維持すべき水分濃度と吸着データに基づいて水分吸着剤の所要量を決定することができる。

5.2 吸着装置の方式と吸着速度

しゃ断器をはじめとする各種の電気機器のような密閉器内の内部ガスの乾燥法としては次の2方式がある。

- (1) 静的吸着方式
- (2) 循環吸着方式

静的吸着方式は器内に所定量の吸着剤を収納する方式で、この場合吸着剤層へのガスの強制的貫流はなく、気相における対流、拡散がdriving force となって吸着剤表面に到達して吸着が起こる。したがって、この方式は吸着速度が小さいという欠点があるが、装置はきわめて簡単である。循環吸着方式はガスを吸着剤層に強制的に流通させる動的吸着方式であり、その長所は静的吸着方式に比べて短時間内に吸着精製できること、および器内の構造が複雑でガスの自然対流がじゅうぶん起こり得ないような場合にも効果的である。しかし、ガスを循環させるために装置が複雑化するという欠点がある。

しゃ断器の構造や機能に応じて上記両方式のうちいずれを選定するか、あるいは両方式を併用することとなるが、この場合吸着速度が重要な問題であるので解析検討を加えた。

静的吸着方式の吸着速度は次式で与えられる。

$$\frac{C}{C^{\circ}} = \exp\left(-\frac{D}{\delta} \cdot \frac{A}{V} \cdot t\right) \dots\dots\dots (20)$$

ただし、C, C[°]: 時間t>0, t=0における濃度 (g/l)

D: 拡散係数 (cm²/s)

δ: 境界膜厚さ (cm) A: 吸着剤層表面積 (cm²)

V: しゃ断器容積 (l) t: 時間 (s)

吸着速度はD/δ: 物質移動因子 (Mass transfer factor) とA/V: 装置形状因子 (Geometrical factor) とによって定まる。装置設計上、吸着剤層露出面をできるだけ大きくしてA/Vを大きくすることが重要であり、また対流効果が大きくてδが小さいほど有利である。A, Vは装置寸法によって与えられ、Dはガスの物性値から算定できるが、δは実験によって求めなければならない。強制対流のない

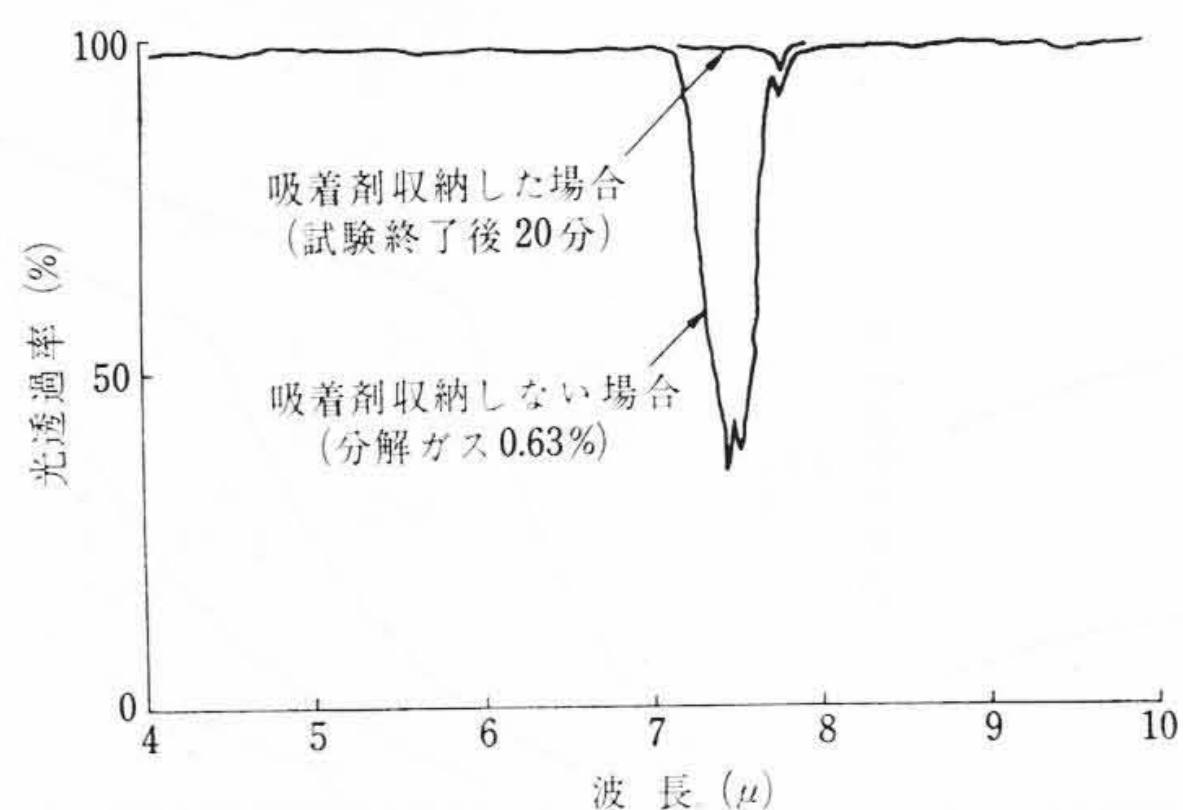


図7 赤外吸収分析法による吸着剤の効果測定例

場合 $\delta=1\sim 2\text{ cm}$ 程度であるが、対流によって δ は著しく小さくなり、特に電流しゃ断時には器内のガスはかく乱されるので δ はけた違いに小さくなり、したがって吸着速度は大きくなる。モデルしゃ断器を用いてしゃ断試験し、吸着剤を収納した場合と収納しない場合の分解ガスを測定して比較した。図7はそのときの分解ガスの赤外吸収スペクトルである。吸着剤を入れない場合の分解ガス濃度は0.63%であるが、吸着剤を入れて試験した場合しゃ断試験終了後20分後には分解ガスは完全に吸着除去されていて定量下限(0.05%)以下であった。

以上の基礎的検討に基づいて静的吸着方式における分解ガス、および水分の吸着除去速度を、前もって推定することができる。水分吸着速度は後述するように器内 SF_6 ガス中への混入速度と比較して検討する必要がある。

循環吸着方式の吸着速度は次式で与えられる。

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{R}{V_g} \cdot t\right) \quad (21)$$

ただし、 R : 循環ガス流量 (l/s) V_g : SF_6 ガス全量 (l)

この方式の吸着速度は R/V_g によって定まり循環ガス流量が大きいほど大きくなる。たとえば毎分全ガス量の $1/20$ の流量で循環すると20分後には器内の濃度は $1/10$ に減少することとなり、静的吸着方式に比べて短時間内の吸着除去が可能になる。なお、水分に関しては物理吸着であるから用いた吸着剤の平衡吸着に対応する気相濃度以下にはなり得ない。

6. 水分管理

6.1 水分の放出

しゃ断器内の SF_6 ガス中に混入する水分源としては有機絶縁材料中に含まれる水分の放出とパッキング部からの透湿とがある。前者の水分放出に関しては材料中の水分含有量とその放出速度について検討した。広く用いられるエポキシ樹脂は $0.1\sim 0.5\text{ wt\%}$ の水分を含んでいた。この水分は SF_6 ガス中に徐々に放出されるがそれは吸着剤によって除去できる。しかし、吸着剤の負担を軽減するためにも水分含有量はできるだけ少ないほうが好ましい。

水分放出速度については簡単なモデルにより材料からガス中への水分の拡散の問題を解いて検討したが⁽⁸⁾、たとえば厚さ 4 cm の材料では図8に示すように含有水分の50%が放出されるまでに約1年、90%放出されるには4年かかることとなり、水分の放出はきわめて遅い。

6.2 水分の浸透

パッキング部の透湿については基礎的に試験した。すなわち、パッキングシールした容器に SF_6 ガスを充てんし、パッキング部を相対湿度95%以上に保持して内部の水分濃度の変化を測定した。その結果は図9に示すように、1,000時間では測定誤差内で水分透過量は非常に小さかった。吸着剤を内部に収納した場合には内部の水分濃度は減少している。

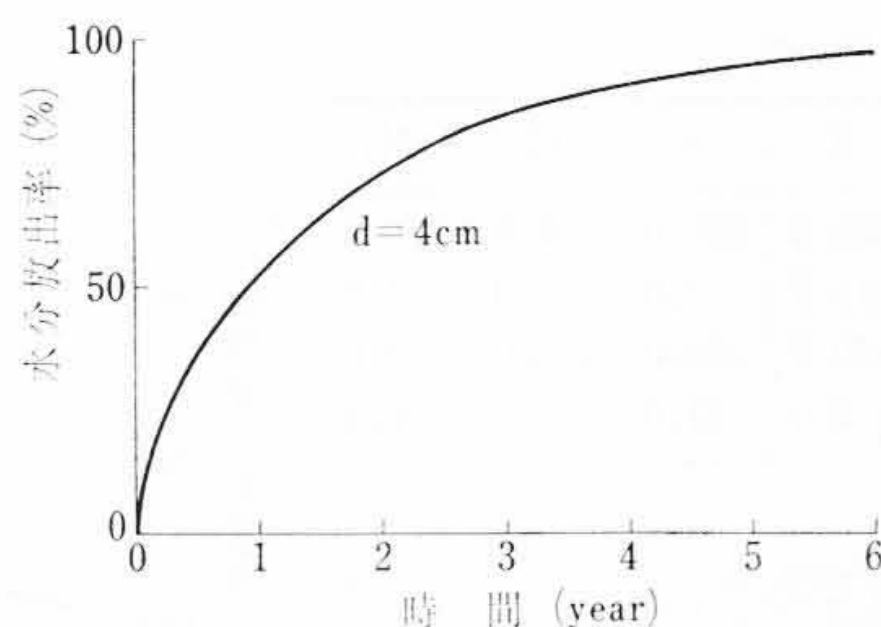


図8 エポキシ樹脂よりの水分放出速度

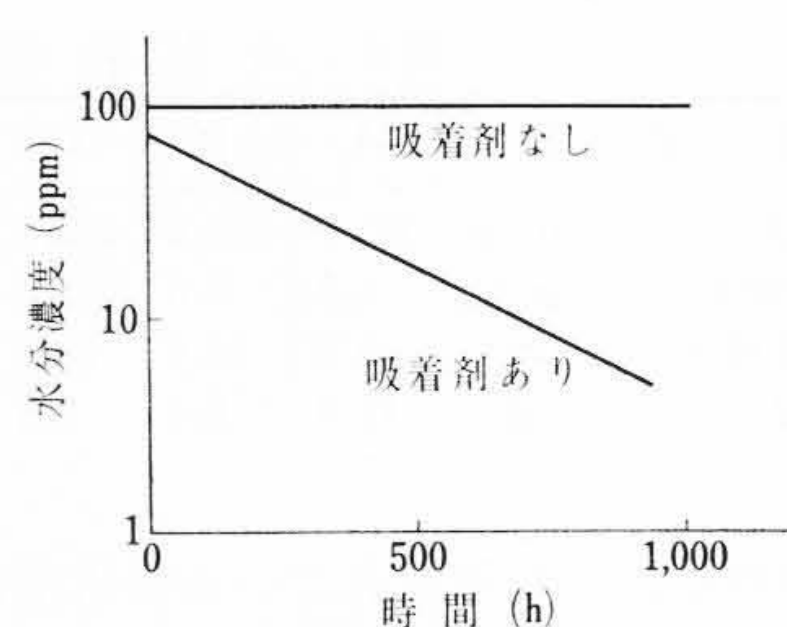


図9 パッキングの水分透過試験結果

パッキング部の水分透過は高分子膜のガス透過式

$$q = PA_0 \frac{P_1 - P_2}{d} \quad (22)$$

を用いて解析した⁽⁹⁾。

ただし、 q : 水分透過速度 (g/s)

P : 透過係数 ($\text{g}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$)

A_0 : ガス透過面積 (cm^2)

P_1, P_2 : 両側の水蒸気圧 (cmHg)

d : 厚さ (cm)

上記の実験結果より透過係数 P の概略値が得られるから、実しゃ断器における水分透過速度ならびに一定期間内の透過量を推定することができる。水分透過速度はきわめて小さく、エポキシよりの初期の水分放出速度よりも小さい。

以上2種の水分源から SF_6 ガス中に混入する速度は非常に小さいことが明らかになった。吸着剤による水分吸着速度は5.2で述べたようにこの混入の速度に比べてけた違いに大きいから、 SF_6 ガス中に混入する水分は逐次吸着剤によって吸着除去され、したがってじゅうぶんな量の水分吸着剤を使用しておけば器内の SF_6 ガスは常に低湿度に維持されることになり安全である。

7. 結 言

SF_6 しゃ断器において、 SF_6 の特異性に基づく化学的諸問題について検討を行ない、それらに関する対策と基本的技術を確認した。 SF_6 の分解による低弗化物の生成については、電極金属との酸化還元、不均化および加水分解のおもな三つの反応群において化学量論的に考察し、分解ガスの検討に応用した。また電極材料と分解ガス量の間に特異な関係がみられ材料選択に有効な指針を得た。分解ガスおよび水分を除去するための各種吸着剤の特性について平衡および速度論的に吟味し、効果的なガス精製と水分管理法を決定することができた。これらの研究結果は日立ガスしゃ断器の製品化に活用されている。

本研究を実施するに当たり、終始ご指導とご助言をいただいた日立製作所日立研究所ならびに国分工場の関係者に心から謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) Schumb, W. C., Trump, J. G. and Priest, G. L.: Ind. Eng. Chem., 41 (No. 7), 1348 (1949)
- (2) Edelson, D., Bieling, C. A. and Kohman, G. T.: ibid., 45, (No. 9), 2094 (1953)
- (3) Leeds, W. M., Browne, T. E. and Strom, A. P.: A. I. E. E. Transactions, 76, 906 (1957)
- (4) Manion, J. P., Philosophos, J. A. and Pobinson, M. B.: I. EEE Transaction on Insulation, No. EI-2 (No. 1), 1 (1967)
- (5) Pucher, W.: Elektr. No. 9, 362 (1965)
- (6) Gerasimov, D. A. and Sidorkina, T. D.: J. Appl. Chem., USSR, 37, 2043 (1964)
- (7) Kohl, A. L. and Riesenfeld, F. C.: "Gas Purification", McGraw-Hill, N. Y. (1960)
- (8) Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", Oxford Univ. Press, London (1958)
- (9) 高分子学会, 高分子と吸湿委員会編: 「材料と水分ハンドブック」—吸湿防湿, 調湿, 乾燥—共立出版 (1968)