

BWR格納容器内有機材料 熱分解生成ガス分析の計画

2022年9月6日

日本原子力研究開発機構
安全研究センター

飯田芳久、阿部仁、大野卓也

ねらい

- 昨年度は、窒素雰囲気にて熱分解生成ガスの定性分析を実施した。
(TG-MS法、GC-MS法)
- 今年度は、窒素雰囲気に加え、より酸化性の高い雰囲気(酸素／窒素混合)での無機及び有機ガス成分の定性・定量分析を進める。
- ◆ 無機成分、低分子量有機成分等の成分に応じた分離カラムと検出器を使用した、熱分解生成ガスの定性・定量分析
(TG-MS法、管状炉-GC法)

➤ 分析試料

試料番号	材質	用途
1	難燃性エチレンプロピレンゴム	原子炉容器下部制御・計装PNケーブルの絶縁材
2	特殊クロロprenゴム	原子炉容器下部制御・計装PNケーブルのシース
3	難燃性特殊耐熱ビニル	高圧動力用CVケーブルのシース
4	ウレタン	保温材

①熱分解生成ガスの定性分析

酸素／窒素混合雰囲気

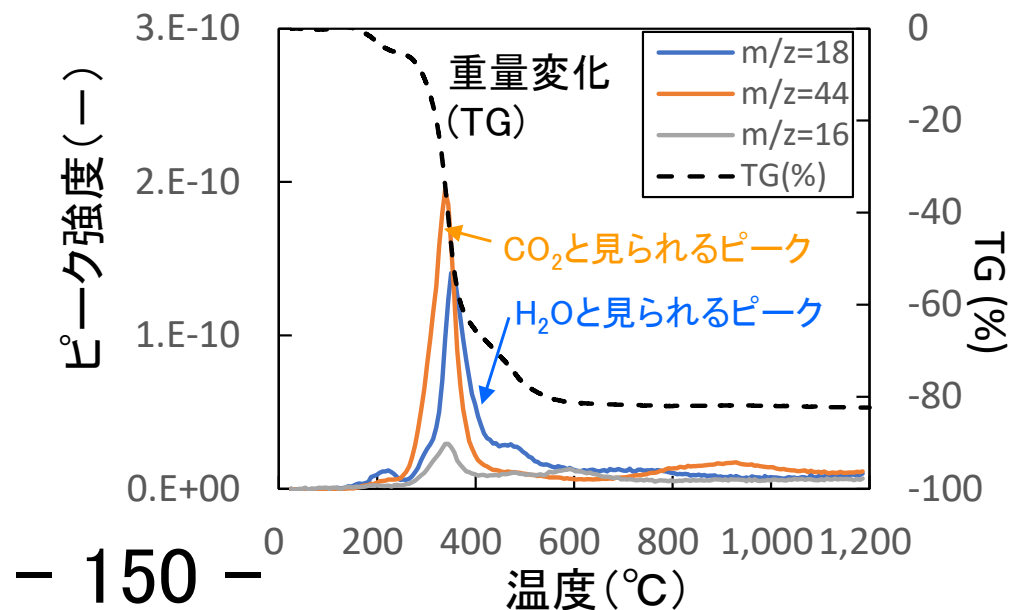
昨年度窒素雰囲気で行った熱分解試験を酸素／窒素混合雰囲気で行い、顕著な熱分解が生じる温度範囲を把握するとともに、熱分解生成ガスの定性分析を行う。

TG-MS分析

- 試料: 全4試料
- 雰囲気: O_2 (4%) / N_2 混合雰囲気、大気圧
- 温度: 昇温速度 $10^\circ C / 分$ 、最高温度 $1000^\circ C$

昨年度の分析結果の例

- 材料: ウレタン
- 雰囲気: 窒素雰囲気、大気圧
- 温度: 昇温速度 $10^\circ C / 分$



②熱分解生成ガスの定量分析(1/2)

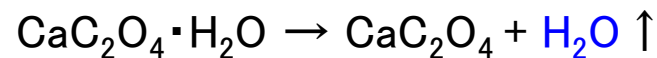
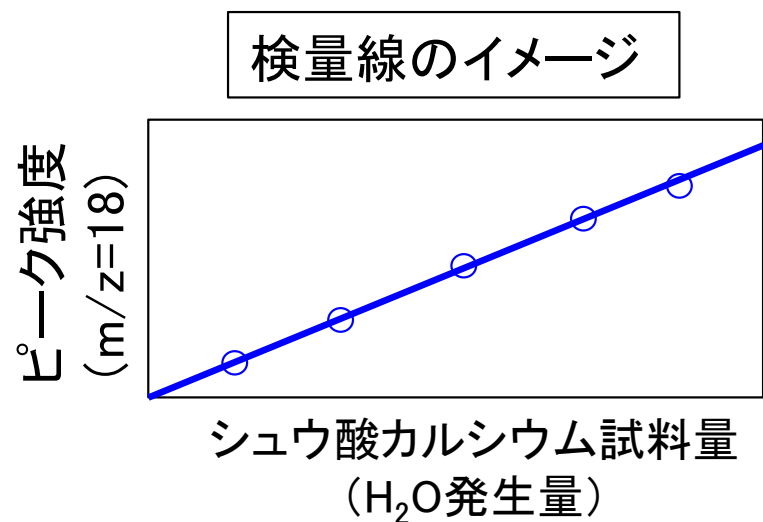
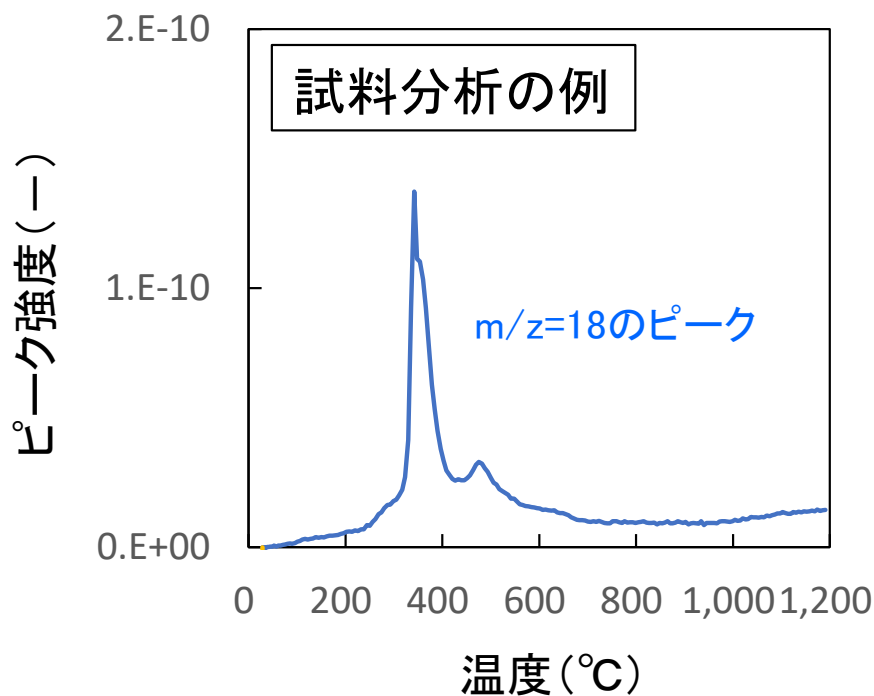
窒素雰囲気および酸素／窒素混合雰囲気

無機ガス(H₂O, H₂, CO, CO₂)及び低分子量有機ガス(炭素数1~4)の定量分析を、N₂雰囲気およびO₂(4%)/N₂混合雰囲気を実施する。

→H₂OはTG-MS法により、それ以外のガスは管状炉-GC法により定量

H₂Oの定量分析

- TG-MS法により、m/z=18のピーク強度から定量する
(シュウ酸カルシウムを用いて検量線を作成)

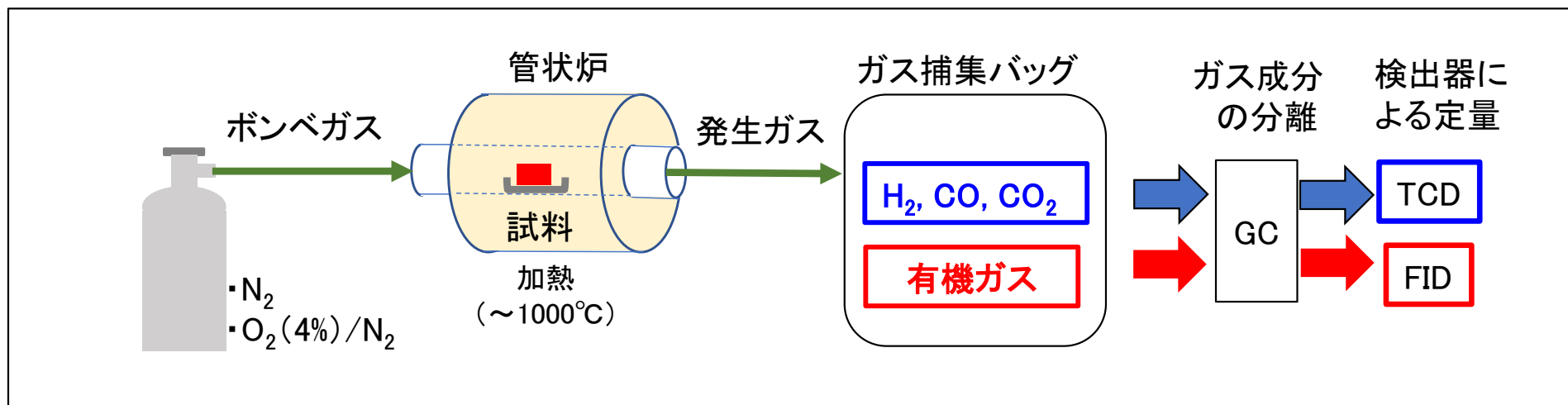


②熱分解生成ガスの定量分析(2/2)

窒素雰囲気および酸素／窒素混合雰囲気

H₂, CO, CO₂, 低分子量有機ガスの定量分析

- 管状炉を用いて1g程度の試料を加熱し、発生したガスをバッグに捕集する
- ガスクロマトグラム(GC)によりガス成分を分離し、各検出器を用いて定量する
- ウレタンの分析においては、結果を東京電力と比較するため以下の条件を揃える
(酸素濃度、昇温速度、単位試料量当たりのガス滞留時間*)



検出器	検出物質
熱伝導度検出器(TCD)	H ₂ , CO, CO ₂
水素炎イオン化検出器(FID)	低分子量有機ガス

* : 単位試料量当たりのガス滞留時間(分/g) = $\frac{\text{試料室容積(ml)}}{\text{ガス流量(ml/分)}} \div \text{試料量(g)}$



可燃性有機ガス評価計画について

2022年 9月 6日



東京電力ホールディングス株式会社

<経緯>

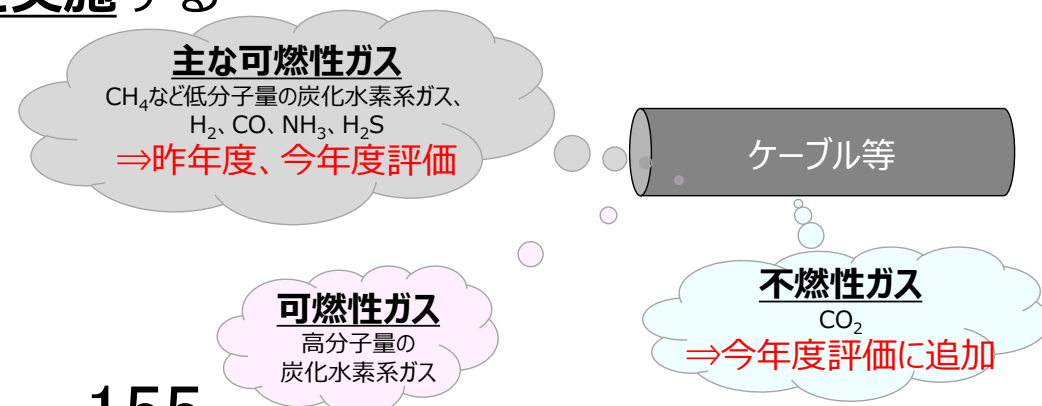
- 「東京電力福島第一原子力発電所事故の調査・分析に係る中間取りまとめ」にて、1F3号機の水素爆発時の火炎及び噴煙の状態から、**水素爆発時に水素以外に可燃性有機ガスの寄与が報告**された
- 分析のため、次のステップで評価を進めている状況
- ① **可燃性有機ガス発生量評価（可燃性有機ガスの発生量を把握）**
 - 2021年度：一部実施済み
 - 2022年度：評価対象追加、JAEA殿と条件調整の上実施予定  スライド3～11
- ② **燃焼試験（火炎、黒煙の発生条件を把握）**
 - 2022年度：可燃性有機ガス発生量を参考に実施予定  スライド12

<2021年度成果>

- ① **可燃性有機ガス発生量評価**
 - 格納容器内での使用量が多く、可燃性有機ガスの発生が考えられるケーブル、塗料、保温材について、水素ガス、水蒸気環境下での1000℃昇温時、200℃24時間保持時に発生する可燃性有機ガスの同定及び定量分析を実施
 - 水素環境下よりも**水蒸気環境下の方が可燃性ガスが多く発生する傾向**を確認
 - **200℃24時間環境下では、可燃性ガスはほぼ発生しない**ことを確認

<2022年度ガス分析方針>

- 水素環境より水蒸気環境の方がガス発生量が多い傾向が確認されたことから、**水蒸気環境を優先**する
- 200℃24h試験はガス発生量がほぼないことが確認されたことから、**1000℃昇温試験を優先**する
- 酸素ガス影響を考慮して、**4%酸素環境試験を実施**する
 - 酸素以外の雰囲気条件（窒素又は水蒸気）は、代表試料（ウレタン保温材）について2パターン評価し、他試料の雰囲気条件を決定
 - 水蒸気100%環境試験と類似の結果が得られると想定されることから、**代表試料の試験を実施**
- **2022年度評価試料は、**試験体の種類毎に1機種以上確保し、以下の通りとする
 - **無機ジンクリッチ塗料、KGBケーブル、潤滑油**（初めての評価対象）
 - **PNケーブル**（格納容器下部ドライウエルの物量が多くガス発生量多い）
 - **ウレタン保温材**（物量が多くガス発生量多い）
- 可燃性ガス以外としてCO₂の発生量が多いと想定されるため、**CO₂分析のため代表試料の水蒸気環境での再試験を実施**する
- 高分子量揮発成分を把握するため、**タール分の重量測定を実施**する
- 2022年度に初めてガス分析を実施する試料は、予備試験も実施する



2-2. 可燃性有機ガス分析試験計画（概要）

No.	種類	評価対象	用途	本試験 水蒸気100%	本試験 水素100%	本試験 酸素4%+窒素 or水蒸気96%
1	ケーブル	CVケーブル 絶縁体：架橋ポリエチレン シース：難燃性特殊耐熱ビニル	・ 高圧動力用ケーブルに使用	完了 (1000℃/200℃)	完了 (1000℃)	※2
2	ケーブル	PNケーブル 絶縁体：難燃性エチレンプロピレンゴム シース：特殊クロロブレンゴム	・ 制御・計装ケーブルに使用 ・ RPV下部に設置	完了 (1000℃/200℃) 2022年度再試験予定(1000℃)	完了 (1000℃)	2022年度予定 (1000℃) ※2
3	ケーブル	同軸ケーブル 絶縁体：ETFE/架橋ポリエチレン シース：難燃性架橋ポリエチレン	・ SRNM/LPRMケーブルに使用 ・ RPV下部に設置	完了 (1000℃/200℃)	完了 (1000℃)	※2
4	塗料	エポキシ系塗料	・ D/W上塗り	完了 (1000℃/200℃)	完了 (1000℃)	※2
5	塗料	無機ジンクリッチ塗料	・ D/W 下塗り	2022年度予定 (1000℃)	—	2022年度予定 (1000℃) ※2
6	保温材	ウレタン保温材	・ 配管保温	完了 (1000℃/200℃) 2022年度再試験予定(1000℃)	完了 (1000℃)	2022年度予定 (1000℃) ※2
7	保温材	ポリイミド保温材	・ 配管保温	完了 (1000℃)	完了 (1000℃/200℃)	※2
8	ケーブル	KGBケーブル →手配可否確認中 絶縁体：シリコンゴム+ガラス編組 シース：シリコンゴム	・ PIPケーブルに使用 ・ RPV下部に設置	2022年度予定 (1000℃) ※1	—	2022年度予定 (1000℃) ※2
9	潤滑油	電動機用潤滑油	・ PLR電動機	2022年度予定 (1000℃) ※1	—	2022年度予定 (1000℃) ※2

・ 有機ジンクリッチ塗料は使用範囲が限定的であるため、優先度を下げ試験対象外とした

1000℃：1000℃昇温試験、200℃：200℃24h試験

※1：予備試験も実施

※2：代表機種にて試験実施

<予備試験>

- ガス発生温度域及び有機系化合物が1000℃昇温で揮発するか確認するため、窒素環境下での昇温中の重量変化測定（TG*1）
- 昇温試験前後の材質評価（FT-IR*2、SEM-EDX*3）

*1:熱重量測定

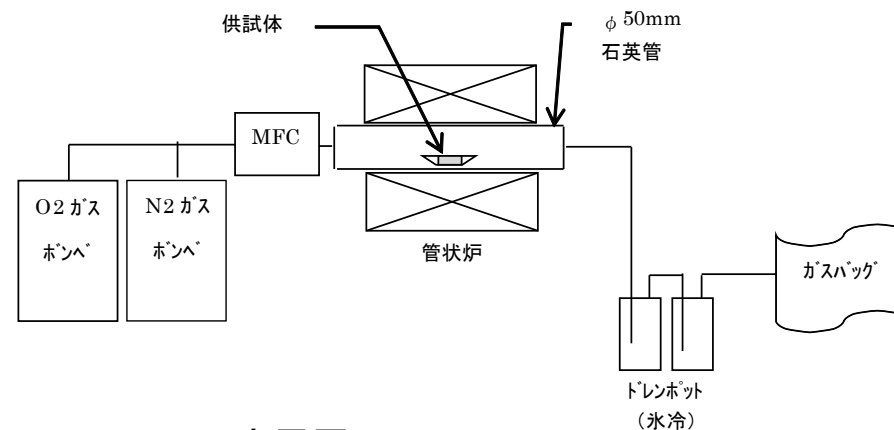
*2:フーリエ変換赤外分光法

*3:走査型電子顕微鏡-

エネルギー分散型X線分光分析

<本試験>

- 水蒸気環境下、酸素4%+窒素又は水蒸気環境下での昇温試験
- **ウレタン保温材の酸素ガス環境下試験条件をJAEA殿条件と整合**
- 発生ガス中の可燃性ガスの同定及び定量分析(ガスクロマトグラフィーなど)
 - 200℃～1000℃間（ガス発生温度域からガスサンプリング条件を決定）
 - 1000℃（試験装置の限界温度。RPV下部での溶融炉心との接触を想定）
- 昇温試験前後の材質評価（FT-IR*2、SEM-EDX*3）



本試験イ157シ

2-3. ウレタン保温材の可燃性有機ガス分析試験計画

酸素ガス濃度、試験中の発生ガス条件（試料単位重量当たりのガス接触時間）を整合

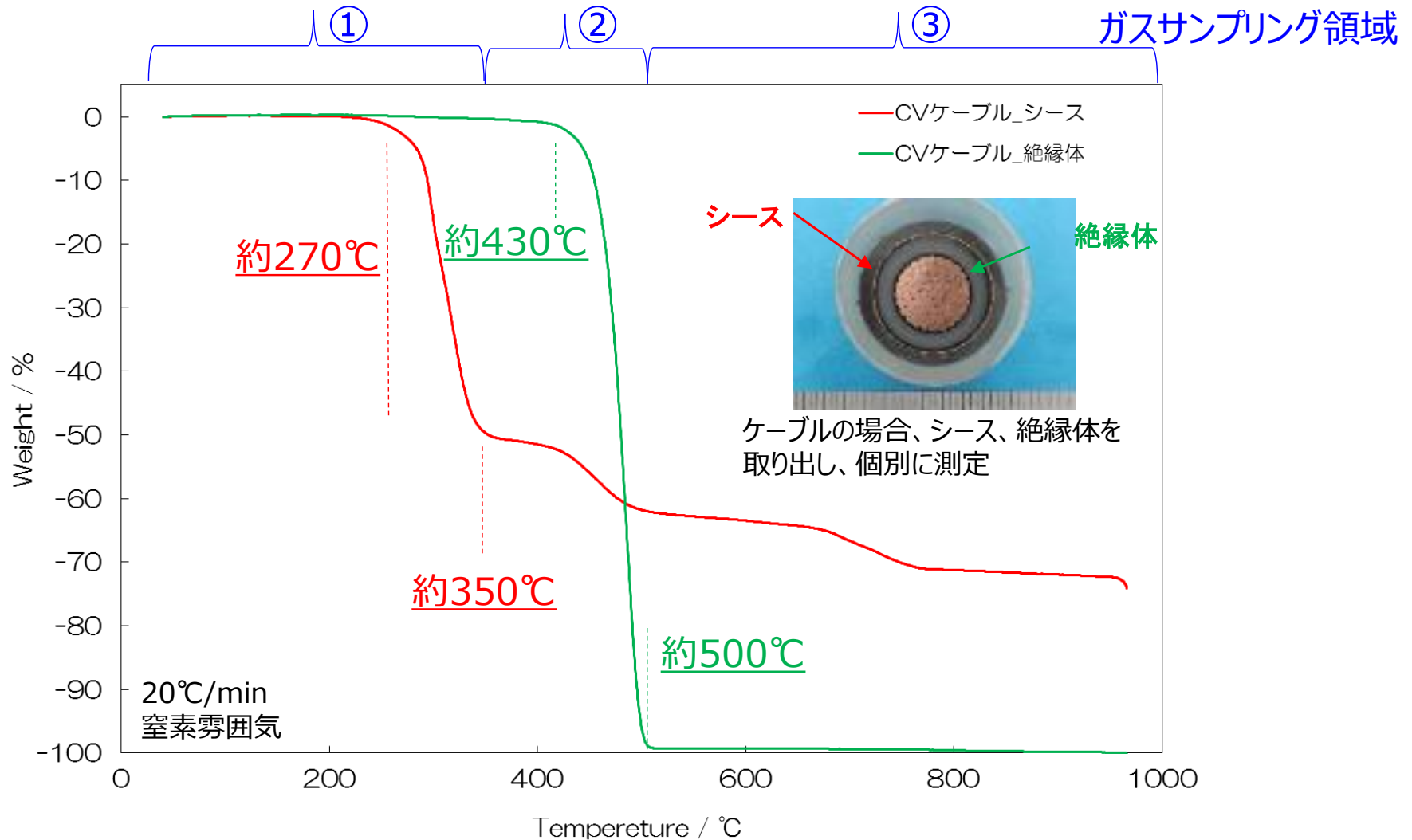
No.	試験設定項目	JAEA（現状案）	東京電力HD	備考
昇温試験条件				
1	雰囲気ガス濃度（酸素）	4.0%	4.0%	1F保安規定より
2	雰囲気ガス濃度（酸素以外）	窒素96%	①窒素96% ②水蒸気96%	可燃性ガス発生量の多い条件を他試料へ適用予定
3	昇温速度	10℃/min	10℃/min	2021年度と同条件
試料単位重量当たりのガス接触時間(約7min/g*に一致)※				
<small>*:[試験系体積(mL)]÷[ガス流量(mL/min)] ÷[試料重量(g)]</small>				
4	試験系体積	350mL	2000mL	2021年度と同条件
5	雰囲気ガス流量	100mL/min	300mL/min	2021年度と同条件
6	試料重量（ウレタン保温材）	約0.5g	約0.95g	試験中の発生ガス条件を合わせるため調整
ガス分析方法				
7	対象：水素、一酸化炭素、二酸化炭素	ガスクロマトグラフ法（熱伝導度検出器(TCD)）	ガスクロマトグラフ法（熱伝導度検出器(TCD)）	2021年度と同条件 二酸化炭素の検出を追加
8	対象：炭化水素	ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器(FID)）	ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器(FID)）	2021年度と同条件
9	対象：アンモニア	分析予定なし	ガス検知管法	2021年度と同条件
10	対象：硫化水素	分析予定なし	ガスクロマトグラフ法（炎光検出器(FPD)）	2021年度と同条件

※：No.5/6条件が変更となる場合は、試料単位重量当たりのガス接触時間を整合させる

2-4. 可燃性有機ガス分析試験計画（予備試験）

東京電力福島第一原子力発電所における
事故の分析に係る検討会（第27回）
資料5-2 資料引用

■ CVケーブルのTG曲線



TG（熱重量）について

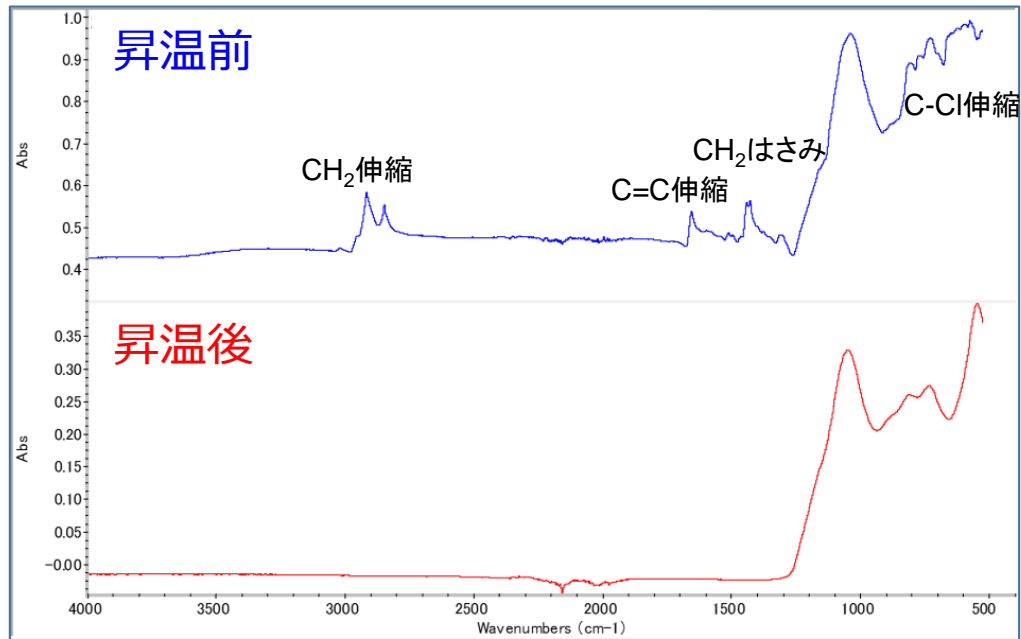
試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その試料の質量を温度の関数として測定する方法。
試料の熱分解や脱水等の減少など、劣化事象を定量的に測定。

2-4. 可燃性有機ガス分析試験計画（予備試験）

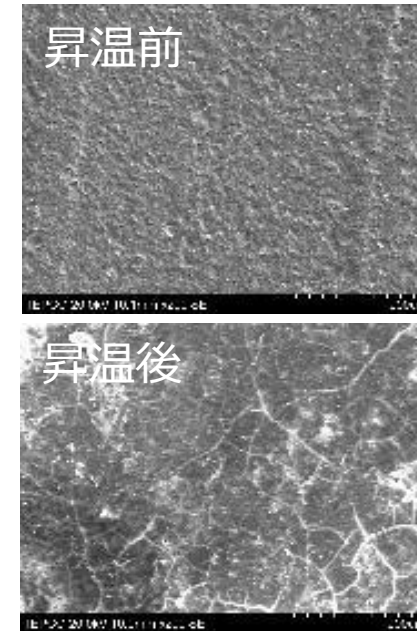
東京電力福島第一原子力発電所における
事故の分析に係る検討会（第27回）
資料5-2 資料引用

■ CVケーブルシースのFT-IR、SEM-EDX

FT-IRスペクトル



SEM写真



EDX

単位：wt%

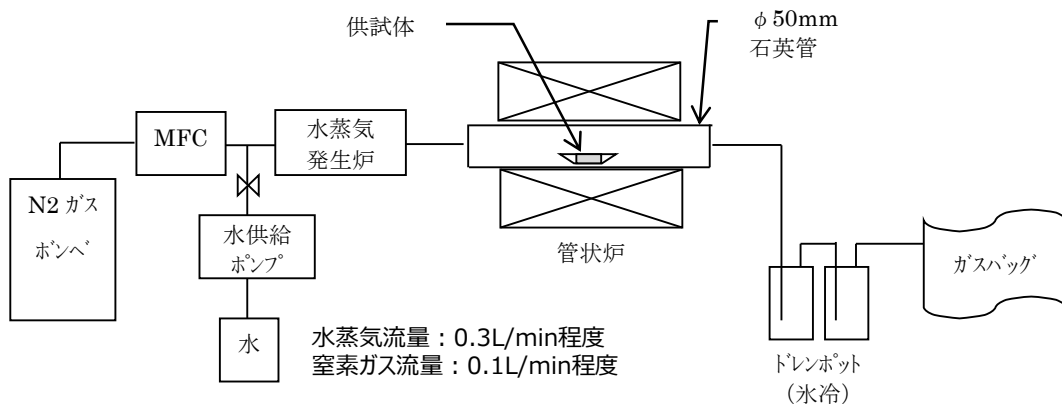
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sb	Pb	合計	
昇温前	57.38	13.08	-	-	-	-	-	-	-	16.61	-	9.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.98	100
昇温後	19.83	36.25	-	-	0.22	0.17	-	-	-	9.35	-	34.02	-	-	0.16	-	-	-	-	-	-	-	100

⇒ FT-IRの結果から、CVケーブルシースは約1000℃環境下で炭化しており、1000℃以上における可燃性ガスの発生は無いものと考えられる。

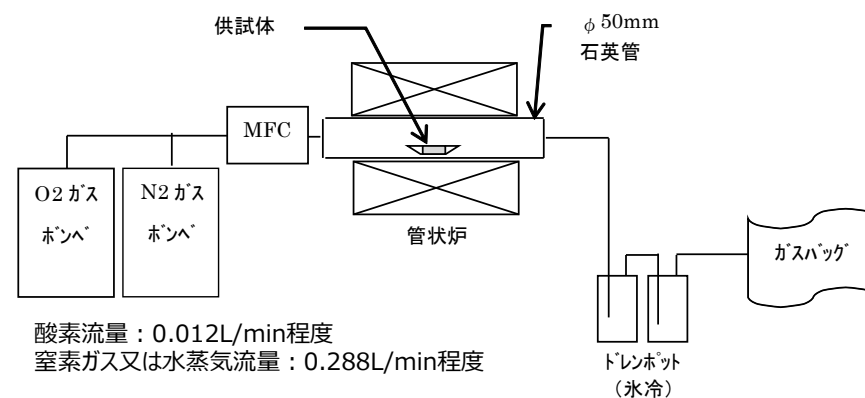
2-5. 可燃性有機ガス分析試験計画 (本試験)

東京電力福島第一原子力発電所における
事故の分析に係る検討会(第28回)
資料4-1 資料引用、一部修正

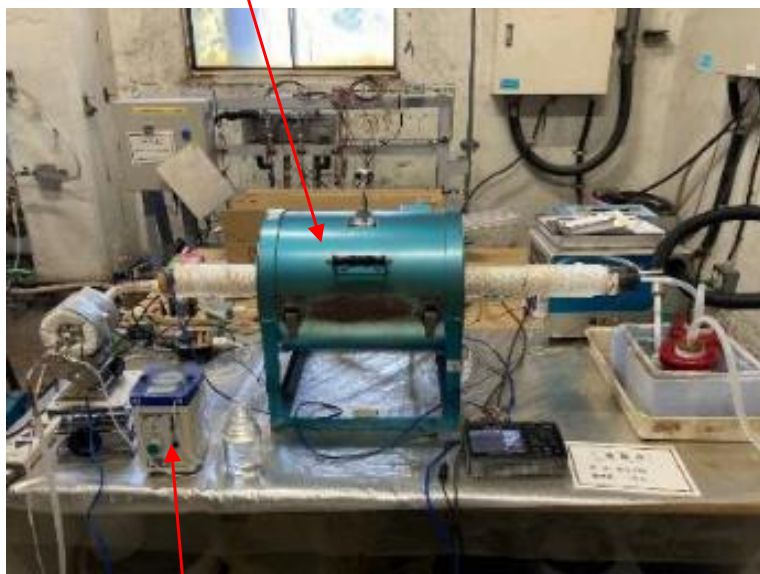
■ 水蒸気環境下



■ 酸素環境下

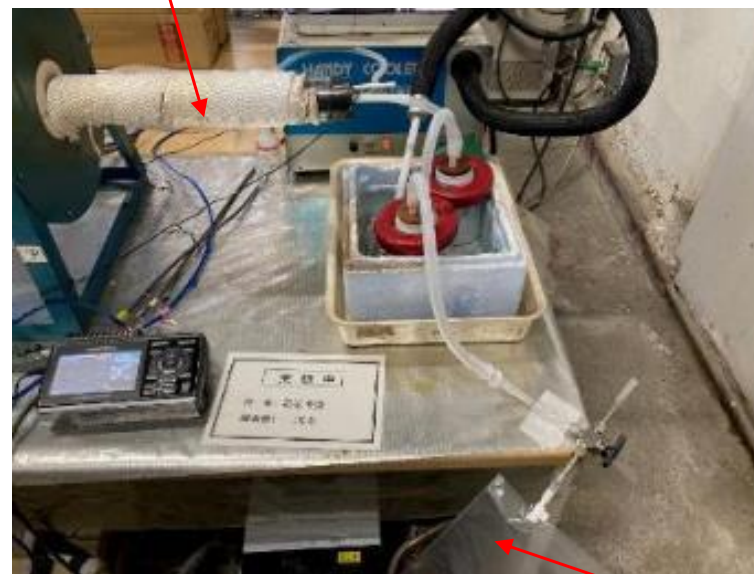


管状炉



マスフローコントローラ

石英管



ガスバッグ

2-5. 可燃性有機ガス分析試験計画 (本試験)

■ ガス種に対する分析方法

- 可燃性ガスに着目したガス分析を実施
- 評価する可燃性ガスとして、工場電気設備防爆指針 (ガス蒸気防爆 2006) に取り上げられている一般的な可燃性ガスを選定
- 選定した可燃性ガスの検出に適した検出器にてガス分析を実施

対象ガス	分析方法	検出器
水素、一酸化炭素、 二酸化炭素	ガスクロマトグラフ法	熱伝導度検出器(TCD)
炭化水素	ガスクロマトグラフ法	水素炎イオン化検出器(FID)
アンモニア	ガス検知管法	
硫化水素	ガスクロマトグラフ法	炎光光度検出器(FPD)

ガス検知管

検知剤(検色)	測定範囲	吸引回数(n)	吸引補正係数	吸引時間
0.5~1ppm	2回	1/2	約2分	
1~30ppm	1回(基準)	1	約1分	
30~78ppm	1/2回	2.6	約30秒	

https://www.gastec.co.jp/faq/category/?contents_type=41

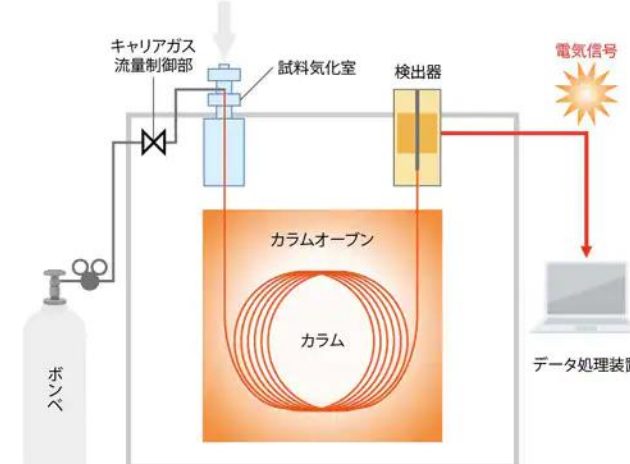
ガスクロマトグラフ法について

気化しやすい化合物の同定・定量に用いられる方法。
クロマトグラフ法の一種であり、サンプルと移動相が気体であることが特徴。

ガス検知管法について

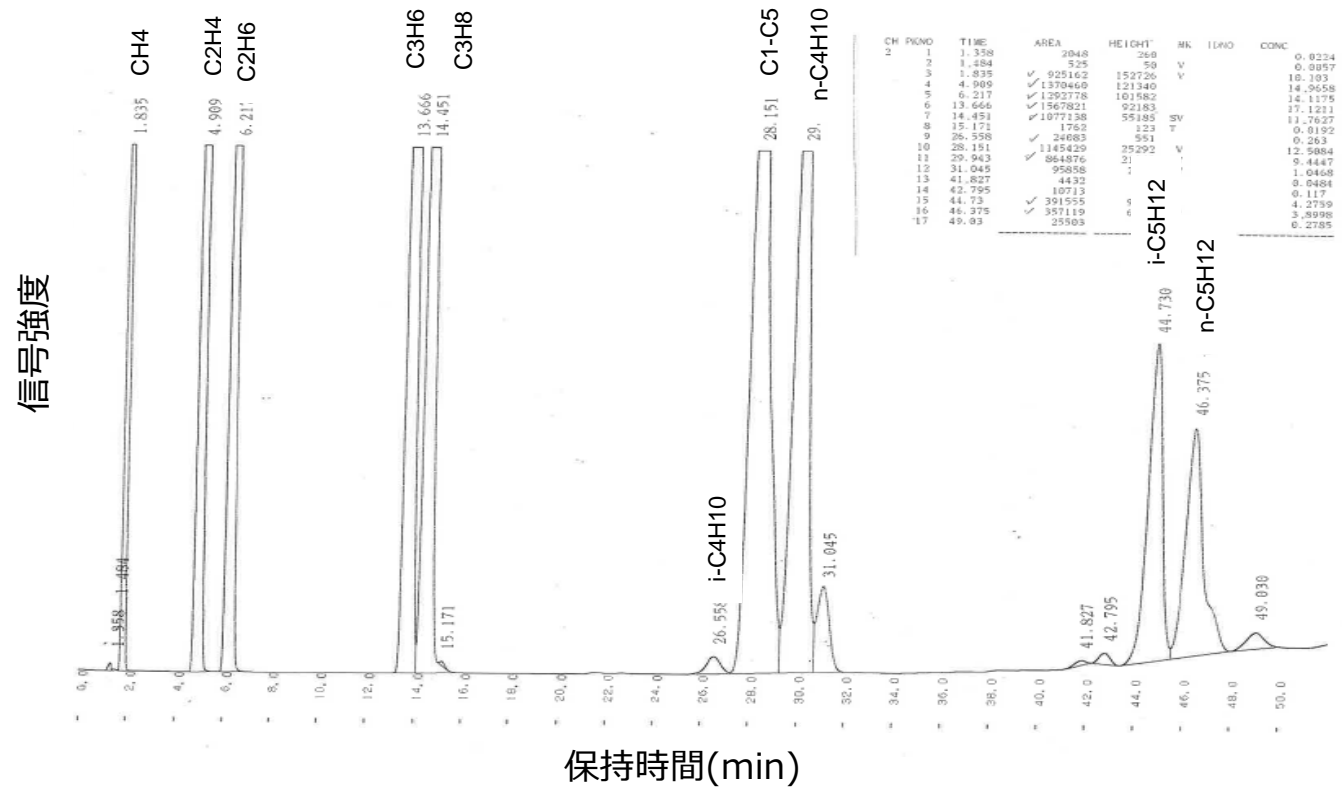
ガラス管の中に充填された顕色剤との反応により濃度を読み取る方法。
採取器の変色した長さを測定対象物質の濃度として読み取る。

ガスクロマトグラフ装置



2-5. 可燃性有機ガス分析試験計画 (本試験)

■ CVケーブル水蒸気環境下350-500℃ガスクロマトグラム(C1-C5)



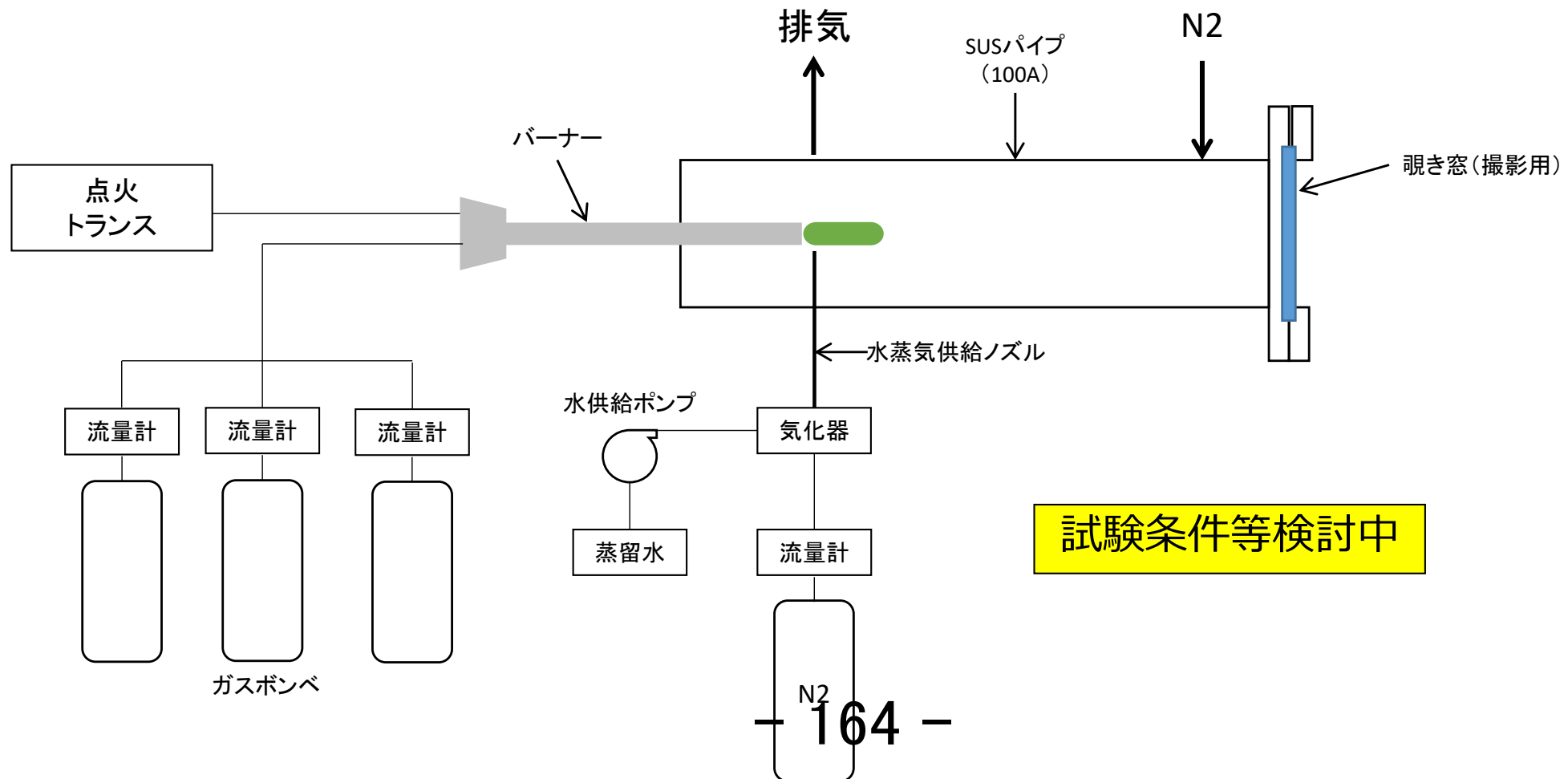
標準ガスを基準とし、各ピークの同定と面積からガス濃度を算出

	CH4	volppm	2000
	C2H4	volppm	1500
	C2H6	volppm	1400
炭	C3H6	volppm	1300
化	C3H8	volppm	850
水	i-C4H10	volppm	14
素	n-C4H10	volppm	540
	i-C5H12	volppm	190
	n-C5H12	volppm	180

3. 可燃性有機ガス燃焼試験計画

<試験概要>

- 所定流量の酸素、水素、メタン、エタンをバーナーに供給、着火
- 炎と煙の色を観察（ビデオ撮影、写真撮影）
- 温度を赤外線カメラにて計測
- バーナーは窒素パージしたSUSパイプ内に設置し、空気環境と隔離
- 試験のパラメーターとして、各ガスの比率と流量を検討



4. 2022年度スケジュール（案）

評価対象	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
<ガス分析>							
予備試験		□					
昇温試験				①潤滑油（水蒸気）、②ウレタン保温材（酸素4%+窒素96%）を優先			
				□			
ガス分析						□	
材質評価						□	
<燃焼試験>							
燃焼試験			□				