

# BWR格納容器内有機材料 熱分解生成気体の分析結果

2022年4月26日

日本原子力研究開発機構  
安全研究センター

# 背景と目的

---

---

- 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にて実施された3号機原子炉建屋の水素爆発時の映像分析結果から、爆発時原子炉建屋内には水素だけではなく、有機化合物を含む可燃性ガスが発生していた可能性が示唆されている。
- 確認のために、可燃性有機ガス発生源、発生する有機ガスの成分や量について知見を得る必要がある。
- BWR格納容器(ドライウエル)内のケーブル、保温材等を使用されている代表的な有機材料を加熱し、熱分解により生成するガスの成分を推定する。

# 分析対象試料

試料番号	材質	用途	写真	構造式
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		$\left\{ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right\} \left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right\} \left\{ \text{D} \right\}$
2	特殊クロロプレン ゴム	原子炉容器下部制御・ 計装PNケーブルの シース		$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH} \right]_n$
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		$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
4	ウレタン	保温材		$\text{R} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}'$

# 分析の流れ

- **ステップ1: 熱重量測定 (TG) – 示差熱分析 (DTA) – 質量分析 (MS)**
  - ◆ 試料を一定の昇温速度で加熱し、試料の重量変化、熱分解時の吸(発)熱量及び熱分解生成ガスに由来する物質の分子量を連続的に測定・分析
  - ◆ 顕著な熱分解(重量変化)が生じる温度範囲を把握するとともに、熱分解生成ガスの成分を大まかに推定
  
- **ステップ2: 熱分解ガスクロマトグラフ (GC) – MS**
  - ◆ 試料を所定の温度範囲内で加熱し、熱分解生成ガスの成分を分離した後に、各成分のマスペクトルを取得・分析。ライブラリと比較することで成分を推定  
(主として炭素数4以上の高分子量の有機ガスを対象)
  - ◆ 加熱温度はステップ1の結果に基づいて選定

# TG-DTA-MS分析－分析条件と試料－

## 分析条件

- 試料: 全4試料
- 雰囲気: 窒素
- 温度: 昇温速度10°C/分および20°C/分、最高温度1200°C

## 分析の試料写真

難燃性エチレン  
プロピレンゴム

特殊クロロ  
preneゴム

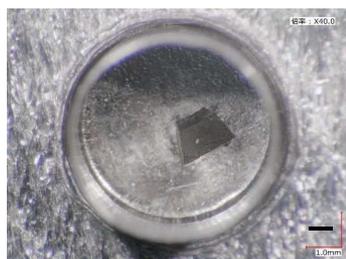
難燃性特殊  
耐熱ビニル

ウレタン

分析前



分析後



# TG-MS分析結果のまとめ(参考1~4)

## TG分析

試料	重量減少が生じた温度範囲(°C) (太字:重量減少が顕著)			重量減少割合 (%)
難燃性エチレンプロピレンゴム	210~321	321~395	<b>395~500</b>	72
特殊クロロpreneゴム	230~307	<b>307~404</b>	404~527	53
難燃性特殊耐熱ビニル	<b>280~376</b>	376~560	560~800	75
ウレタン	160~246	<b>246~421</b>	421~580	82

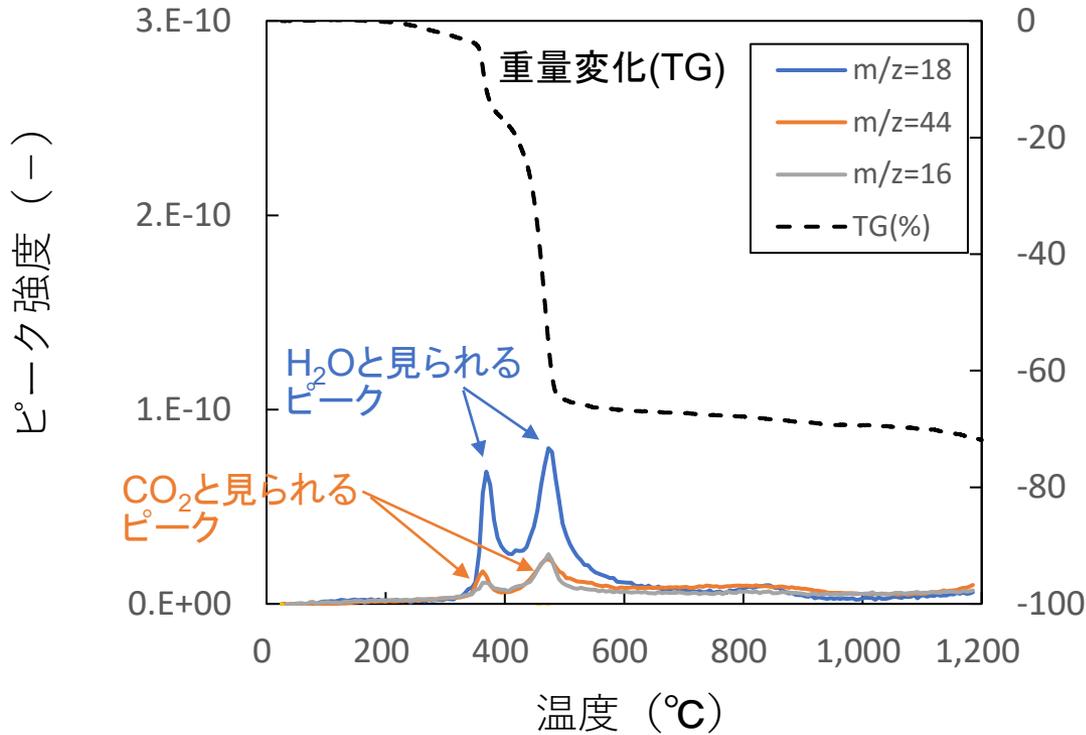
昇温速度10°C/分の結果(昇温速度20°C/分の結果もほぼ同様)

- 存在量の多いウレタン(約8m<sup>3</sup>)\*の重量減少が、比較的低い温度範囲(約200~400°C)で顕著(約70%)

## MS分析

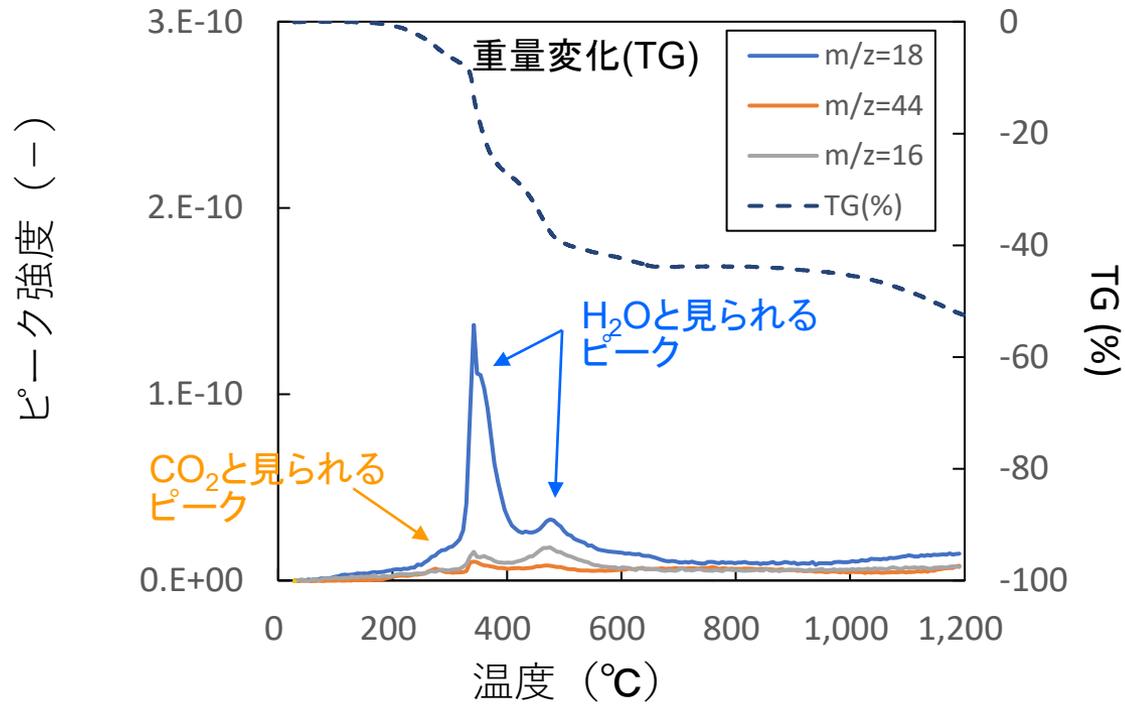
- 全試料において、水と推定される質量数18のピーク強度が顕著
- 難燃性特殊耐熱ビニル及びウレタンにおいて、二酸化炭素と推定される質量数44のピーク強度が質量数18と同程度
- 有機化合物と見られるピークが多数検出されたが、質量数18及び44(難燃性特殊耐熱ビニル及びウレタン)に比べて大幅に低いピーク強度

# 難燃性エチレンプロピレンゴム

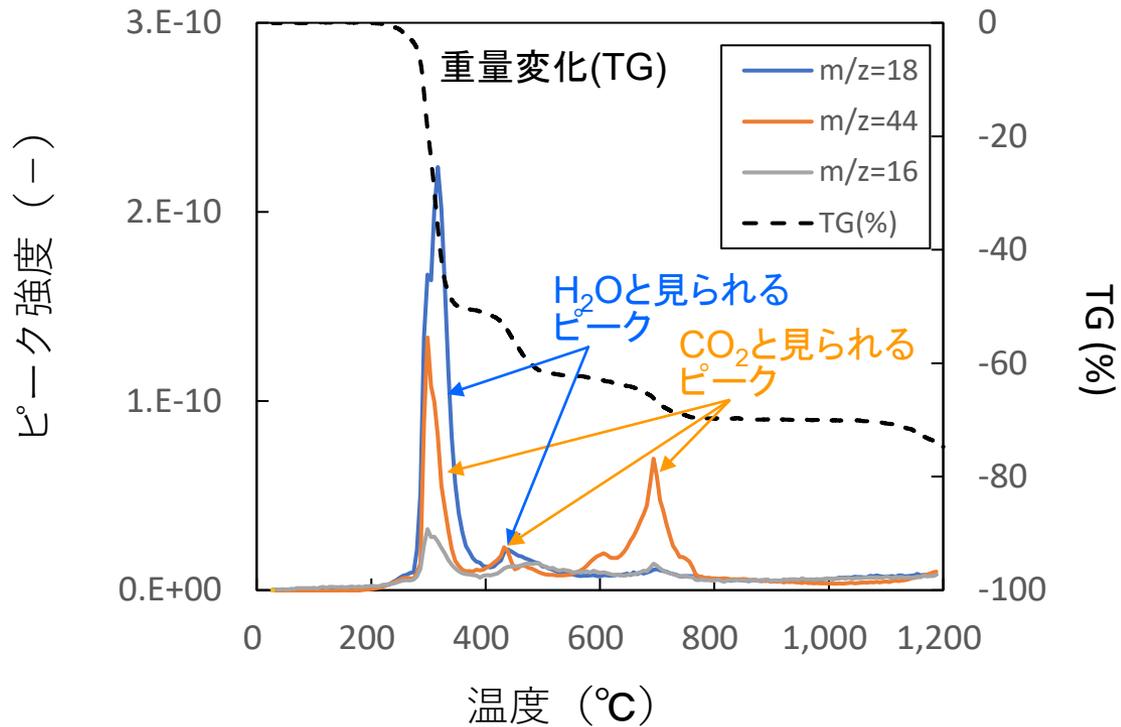


$m/z \div$ 分子量  
 (m:分析時に生成したイオンの質量、  
 z:イオンの電荷(通常1))

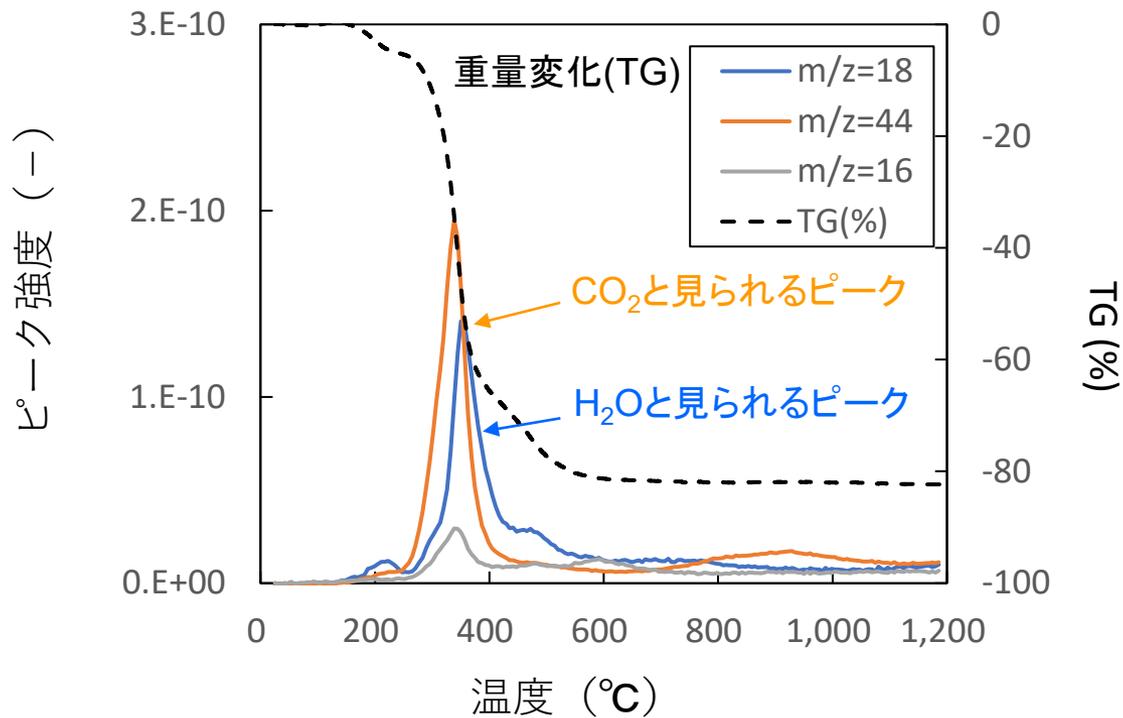
# 特殊クロロpreneゴム



# 難燃性特殊耐熱ビニル



# ウレタン

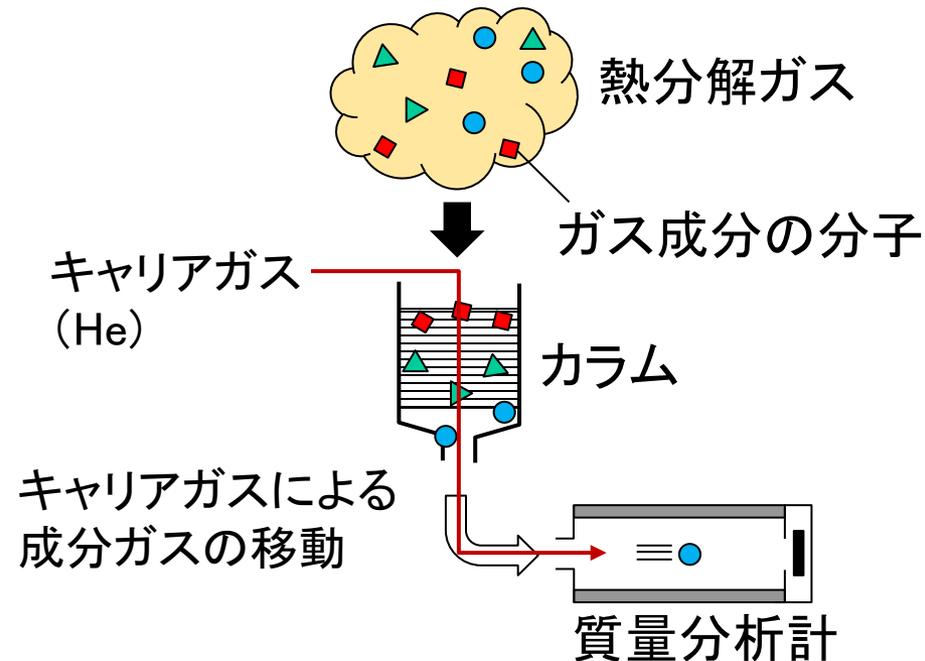


# 熱分解GC-MSによる定性分析

## — 分析条件と概要 —

### 分析条件

- 熱分解炉雰囲気: 窒素
- 熱分解ガス採取温度:  
(TG分析から得た3つの温度範囲)
- キャリアガス: He
- カラム: DB-5ms UI  
(炭素数4以上の有機化合物を対象)

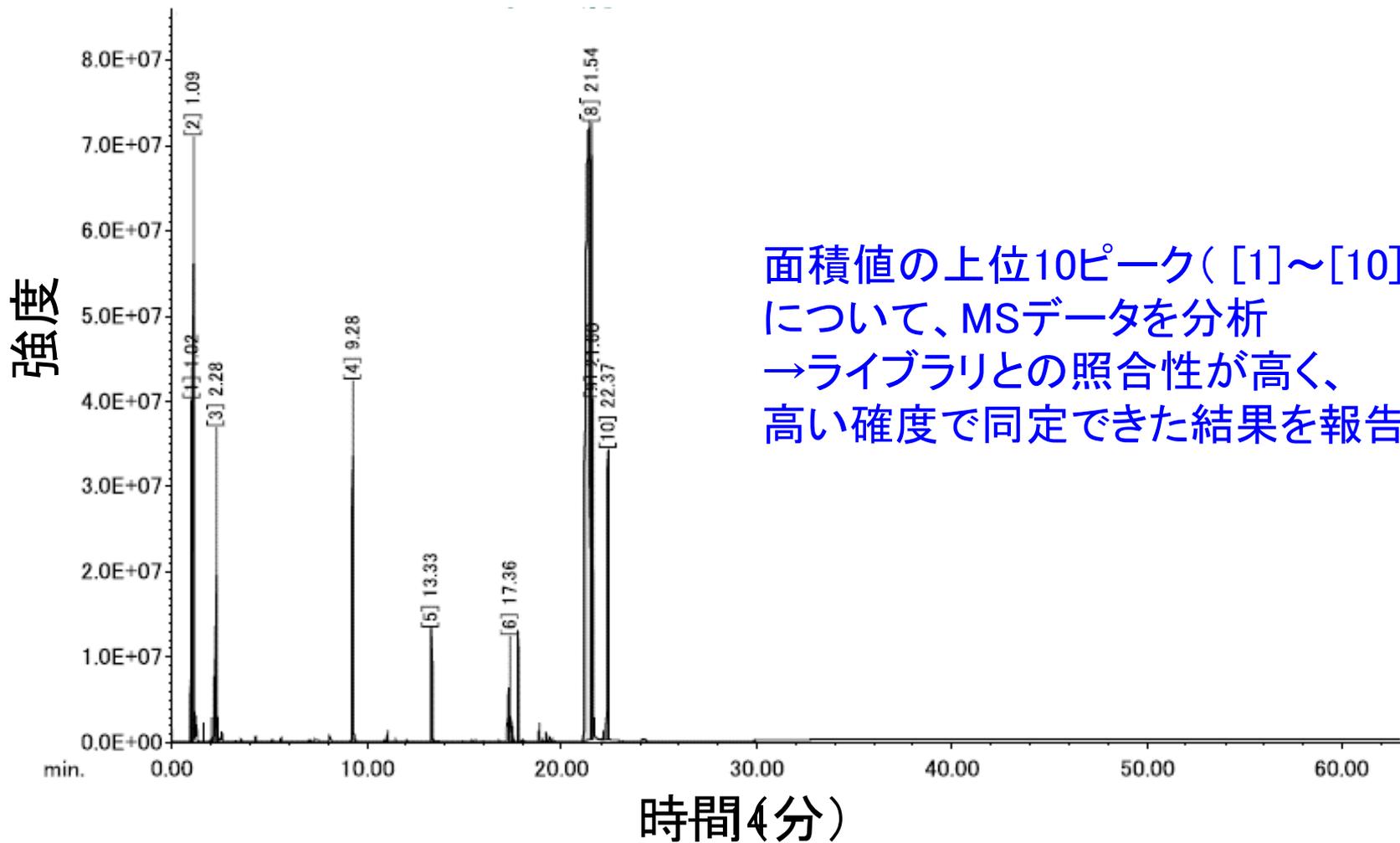


### 分析概要

- 各温度範囲で生成したガスをカラムに導入
- カラム内の移動に要する時間の違いによりガス成分を分離し、質量分析計 (MS) に導入
- MS装置により、ガス成分の質量 (MSデータ) を測定
  - 縦軸を強度、横軸を時間としたクロマトグラムを作図
  - クロマトグラムの各ピークを構成するMSデータを解析し、ライブラリとの照合により、成分の化合物を推定

## クロマトグラムの例 (ウレタン、室温～246°C)

### 生成ガス成分を時間的に分離

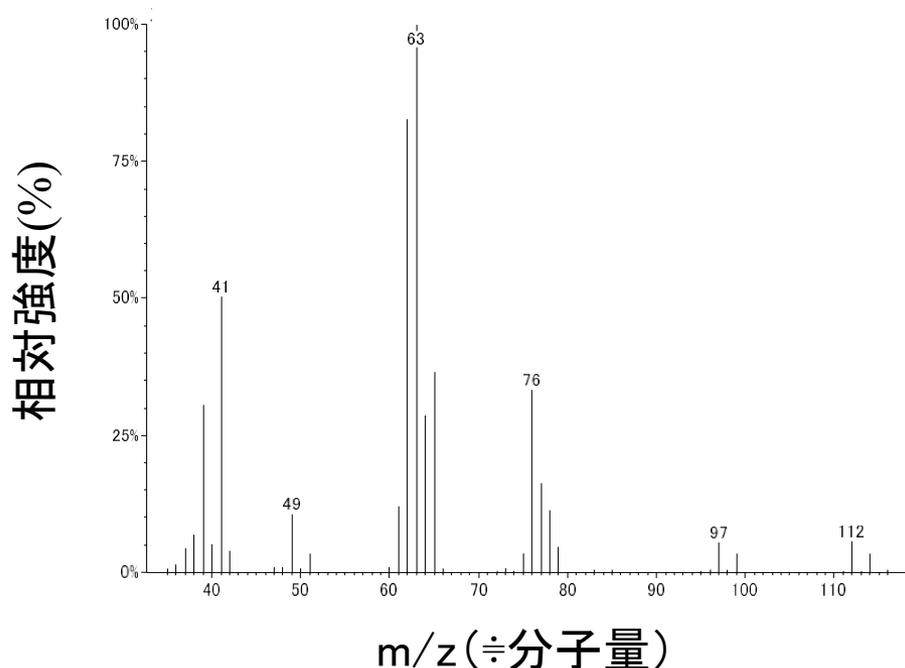


面積値の上位10ピーク ([1]～[10])  
 について、MSデータを分析  
 →ライブラリとの照合性が高く、  
 高い確度で同定できた結果を報告

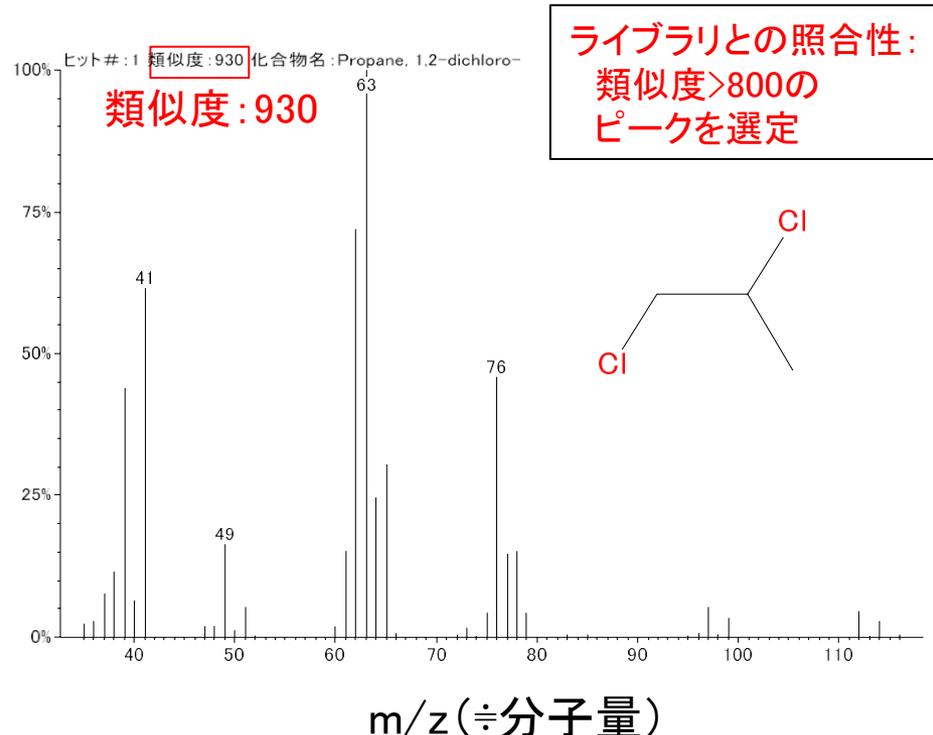
# MSデータ解析結果の例(ウレタン、室温~246°C)

## ピーク[3]として分離された成分の解析結果

MS測定データ



ライブラリデータ(照合結果)



・類似度の最も高い、1,2-ジクロロプロパンと推定。

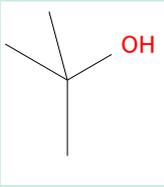
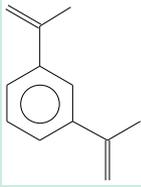
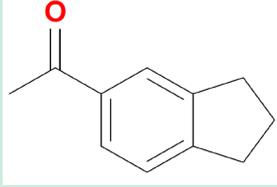
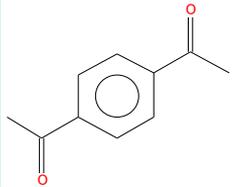
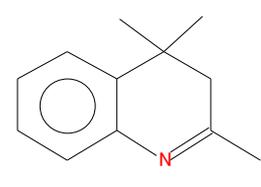
## 熱分解GC-MS分析結果のまとめ(参考5~15)

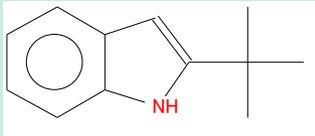
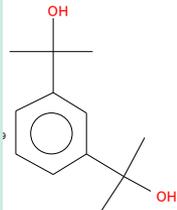
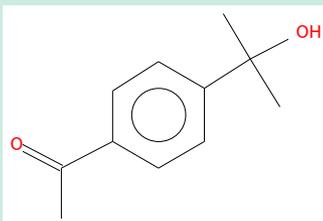
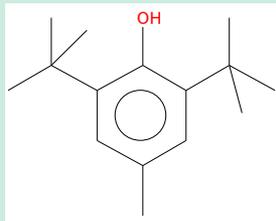
---

- ピーク面積が大きい上位10成分について既存のライブラリと照合して成分を推定
  - ◆ 炭素数4以上(分子量50程度以上)の物質を対象とした分析であるが、上位成分のほとんどは、**材料由来成分**(例えば、ウレタンの場合はジクロロプロパン、リン酸エステル、アニリン等)を含めた**高分子量の有機化合物**と推定
  - ◆ 既存ライブラリに含まれていないと思われる有機化合物(類似度が低い)を多数検出

# 熱分解GC-MS分析結果

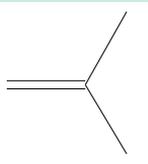
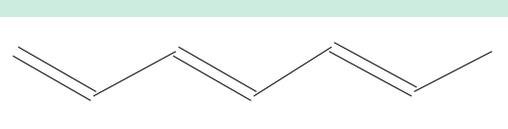
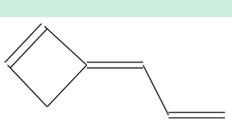
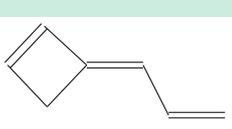
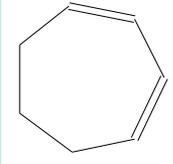
(難燃性エチレンプロピレンゴム; 室温~321°C)

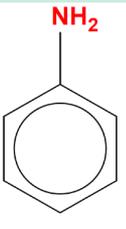
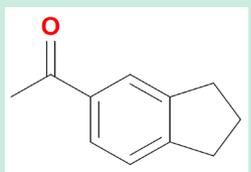
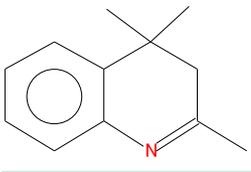
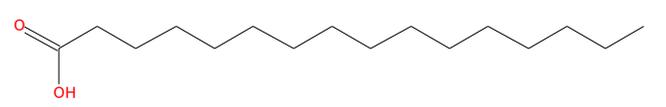
ピーク No.	1	2	3	5	6
推定化合物	tert-ブチルアルコール	1,3-ジイソプロペニルベンゼン	5-アセチルインダン	1,4-ジアセチルベンゼン	2,4,4-トリメチル-3,4-ジヒドロキノリン
類似度	898	915	913	929	855
構造式					

ピーク No.	7	8	9	10
推定化合物	2-tert-ブチル-1H-インドール	メタジオール	4'-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール
類似度	859	897	841	925
構造式				

# 熱分解GC-MS分析結果

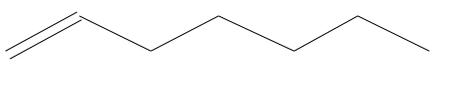
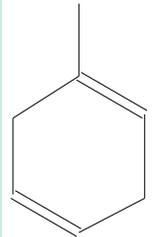
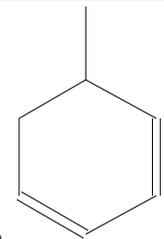
(難燃性エチレンプロピレンゴム; 321~395°C)

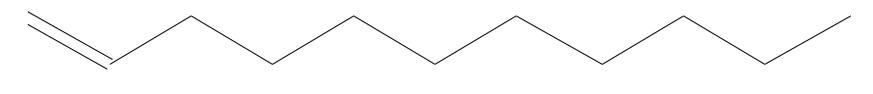
ピーク No.	1	2	3	4	5	6
推定化合物	イソブテン	(3E,5E)-1,3,5-ヘプタトリエン	(3E,5E)-1,3,5-ヘプタトリエン	3-(2-プロペニリデン)シクロブテン	1,3-シクロヘプタジエン	1,3,5-シクロヘプタトリエン
類似度	869	895	903	946	889	845
構造式						

ピーク No.	7	8	9	10
推定化合物	アニリン	5-アセチルインダン	2,4,4-トリメチル-3,4-ジヒドロキノリン	パルミチン酸
類似度	946	907	837	887
構造式				

# 熱分解GC-MS分析結果

(難燃性エチレンプロピレンゴム; 395~500°C)

ピーク No.	4	5	6
推定化合物	1-ヘプテン	1-メチル-1,4-シクロヘキサジエン	1-メチルシクロヘキサ-2,4-ジエン
類似度	906	887	881
構造式			

ピーク No.	10
推定化合物	1-ウンデセン
類似度	891
構造式	

# まとめ

- 難燃性エチレンプロピレンゴム、難燃性特殊耐熱ビニル及びウレタンにおいて熱分解による重量減少が大きいことをTG分析により確認した。特に、存在量の大きいウレタン(約8m<sup>3</sup>)が比較的低い温度範囲において大きな重量減少を示し、潜在的な熱分解ガス生成源として重要度が高いことが示唆された。
- TG-MS分析により、幅広い分子量の有機化合物が生成され得ると推定されたが、無機ガス成分(H<sub>2</sub>O等)に比べると、個々の生成量は低いと考えられる。
- 熱分解GC-MS分析から、熱分解ガスには高分子量の有機化合物が含まれると推定された。
- TG-MS及び熱分解GC-MS分析の結果を総合的に評価すると、生成された有機化合物の分子中に含まれる炭素を合算すると有意な量になると推定でき、原子炉建屋内水素爆発時における有色火炎の生成要因になり得ると考えられる。

## 今後の計画

- 定量性の高い分析手法を検討し、実機格納容器の雰囲気に近い条件で分析を進める。
  - ◆ 成分に応じた分離カラムと検出器(無機成分、低分子量有機成分、総有機炭素量等)
  - ◆ より酸化性の高い雰囲気

# 熱分解GC-MS分析結果

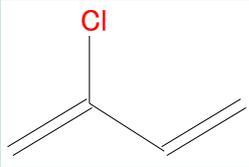
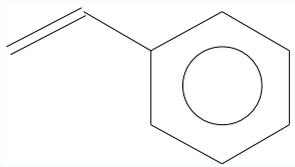
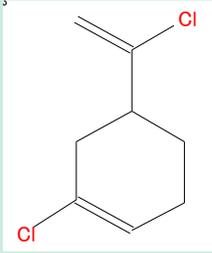
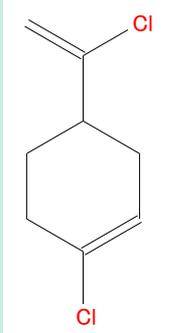
## (特殊クロロブレンゴム; 室温~307°C)

ピーク No.	3	4	5	6
推定化合物	ジブチルアミン	1-クロロ-4-(1-クロロエチル)シクロヘキセン	N,N-ジブチルホルムアミド	1-クロロウンデカン
類似度	899	931	931	888
構造式				

ピーク No.	7	8	9
推定化合物	4'-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	4b,8-ジメチル-2-イソプロピルフェナントレン, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロ-
類似度	836	941	829
構造式			

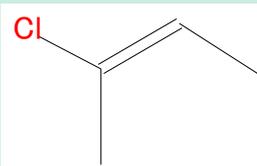
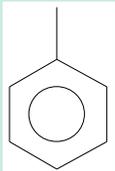
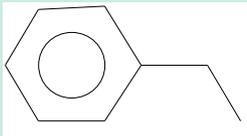
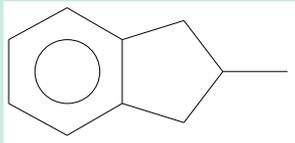
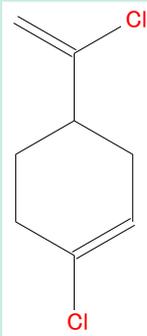
# 熱分解GC-MS分析結果

## (特殊クロロプレングム; 307~404°C)

ピーク No.	2	3	4	5
推定化合物	クロロプレン	スチレン	2-クロロ-4-(1-クロロエテニル)シクロヘキセン	1-クロロ-4-(1-クロロエテニル)シクロヘキセン
類似度	847	944	933	930
構造式				

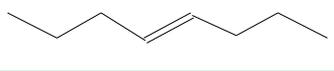
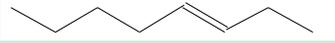
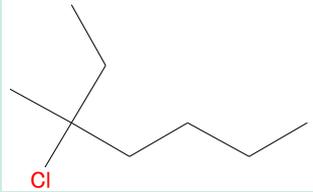
# 熱分解GC-MS分析結果

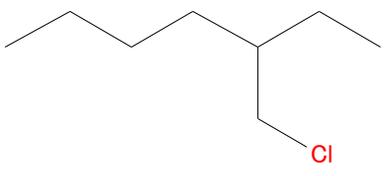
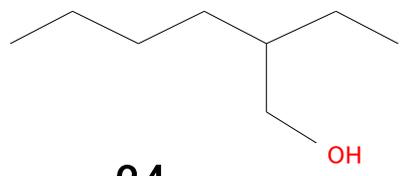
## (特殊クロロプレングム; 404~527°C)

ピーク No.	4	5	6	9	10
推定化合物	2-クロロ-2-ブテン	トルエン	エチルベンゼン	2-メチルインダン	1-クロロ-4-(1-クロロエテニル)シクロヘキセン
類似度	838	900	881	807	880
構造式					

# 熱分解GC-MS分析結果

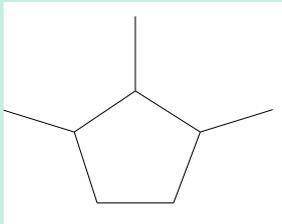
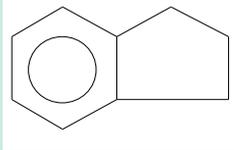
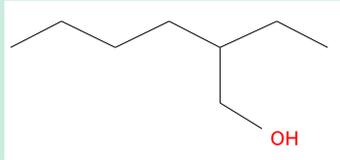
(難燃性特殊耐熱ビニル; 室温~376°C)

ピーク No.	1	3	4	5	6
推定化合物	1,5-ヘキサジイン	(E)-4-オクテン	(E)-3-オクテン	3-クロロ-3-メチル-ヘプタン	
類似度	851	904	876	821	805
構造式					

ピーク No.	7	8	9
推定化合物	3-クロロメチルヘプタン	2-エチル-1-ヘキサノール	
類似度	850	878	821
構造式			

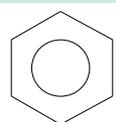
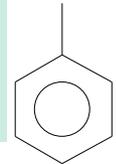
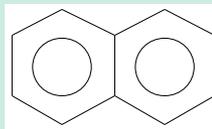
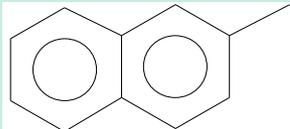
# 熱分解GC-MS分析結果

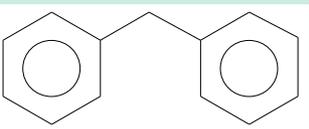
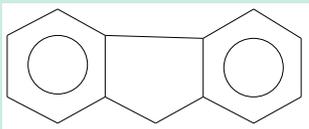
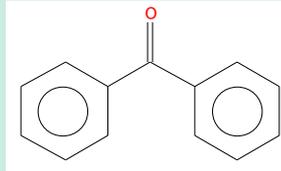
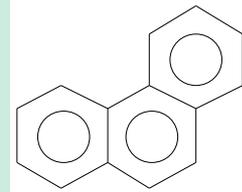
(難燃性特殊耐熱ビニル; 376~560°C)

ピーク No.	3	4	5	8	9
推定化合物	1,5-ヘキサジエン-3-イン	(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-1,2,3-トリメチルシクロペンタン	(Z)-3-オクテン	インダン	2-エチル-1-ヘキサノール
類似度	842	857	837	800	872
構造式					

# 熱分解GC-MS分析結果

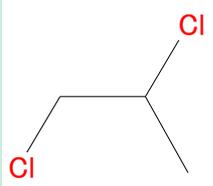
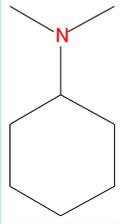
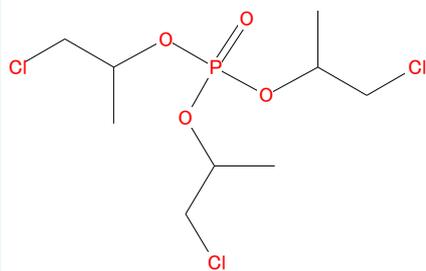
(難燃性特殊耐熱ビニル; 560~800°C)

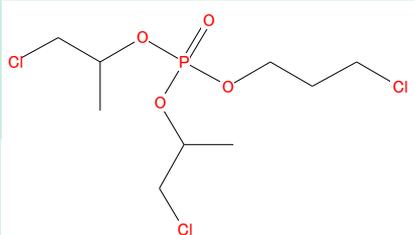
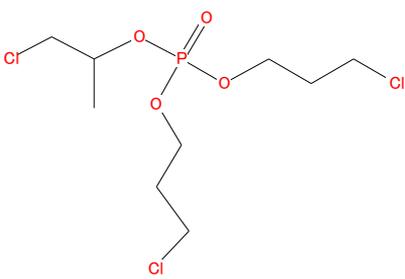
ピーク No.	2	3	4	5	6
推定化合物	ベンゼン	1,5-ヘキサジイン	トルエン	ナフタレン	2-メチルナフタレン
類似度	945	873	924	947	945
構造式					

ピーク No.	7	8	9	10
推定化合物	ジフェニルメタン	フルオレン	ベンゾフェノン	フェナントレン
類似度	949	918	916	943
構造式				

# 熱分解GC-MS分析結果

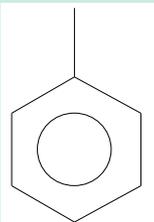
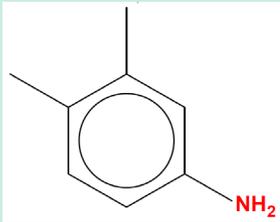
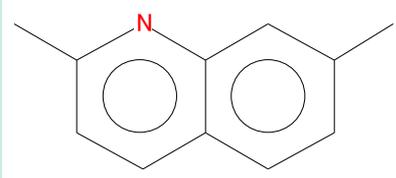
(ウレタン; 室温~246°C)

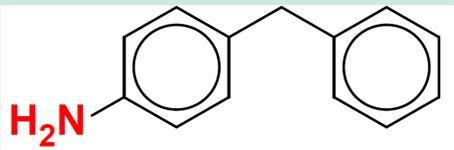
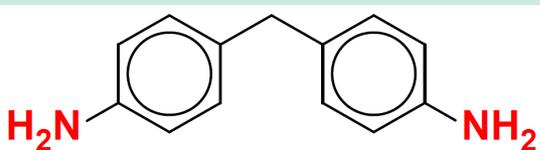
ピーク No.	3	4	7
推定化合物	1,2-ジクロロプロパン	N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	りん酸トリス[1-(クロロメチル)エチル]
類似度	930	878	890
構造式			

ピーク No.	8	9
推定化合物	りん酸ビス[1-(クロロメチルエチル)](3-クロロプロピル)	りん酸ビス(3-クロロプロピル)[1-(クロロメチル)エチル]
類似度	901	916
構造式		

# 熱分解GC-MS分析結果

(ウレタン; 421~580°C)

ピーク No.	2	5	7
推定化合物	トルエン	3,4-ジメチルアニリン	2,7-ジメチルキノリン
類似度	919	899	803
構造式			

ピーク No.	8	9	10
推定化合物	4-ベンジルアニリン	4,4'-メチレンジアニン	
類似度	878	882	879
構造式			

# ケーブル・塗料・保温材の可燃性ガス発生量評価試験結果

2022年4月26日



東京電力ホールディングス株式会社

# 可燃性有機ガス発生量評価

- 2021年10月19日の「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23回)」で報告した予備試験と本試験の実施状況について報告する。
- ケーブル、塗料及び保温材の本試験を実施し、ガスの種類と発生量を評価した。

## 試験進捗状況

No.	種類	評価対象	用途	予備試験進捗	本試験進捗 (1000℃昇温試験) (200℃24h試験)
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	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	完了
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：特殊クロロプレングム	・制御・計装ケーブルに使用 ・RPV下部に設置	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	完了
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	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	完了
4	塗料	エポキシ系塗料	・D/W、S/C壁面 上塗り	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	完了
5	塗料	無機ジンクリッチ塗料	・D/W、S/C壁面 下塗り	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	2022年度実施予定
6	保温材	ウレタン保温材	・配管保温	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	完了
7	保温材	ポリイミド保温材	・配管保温	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	完了

# 可燃性有機ガス発生量評価 (本試験条件)

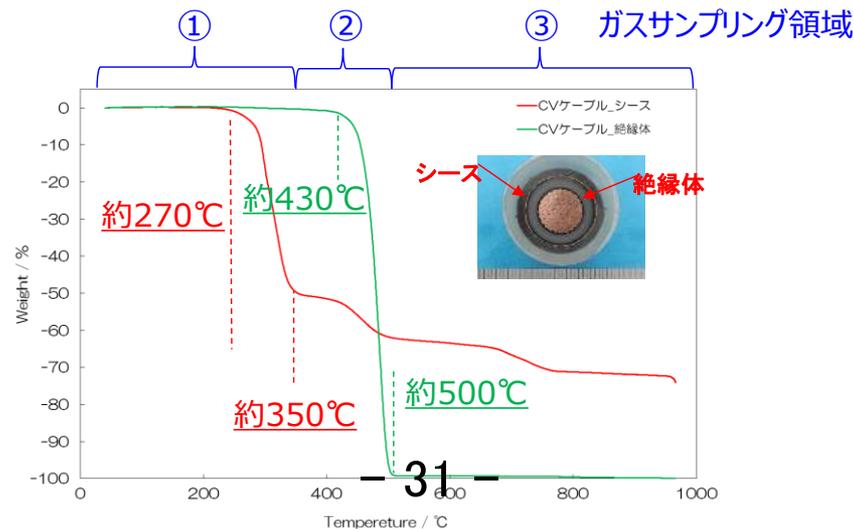
## ■ 本試験条件設定

- 水蒸気、水素ガス環境下における1000℃までの連続昇温試験 (昇温速度10℃/min)  
予備試験 (TG測定) で得られた結果から、ガス発生のタイミングにて  
3つのガスサンプリング領域を設定
- 水蒸気か水素ガス環境下のいずれかにおいて、200℃24時間保持試験
- ケーブルはシース、絶縁体、導体含む一体もので試験実施

## ■ 本試験分析方法

- 200℃、ガス発生温度域、1000℃ で採取したガスをガスクロマトグラフィーより分析
- 昇温前後でのケーブル等の高分子成分の変化を FT-IR より測定
- 昇温前後でのケーブル等中に含まれる各元素の相対変化を SEM-EDX より測定

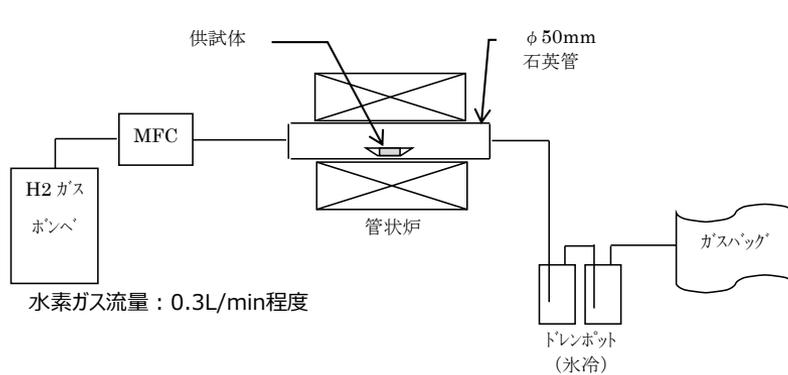
## ■ ガスサンプリング領域 ( CVケーブルの例)



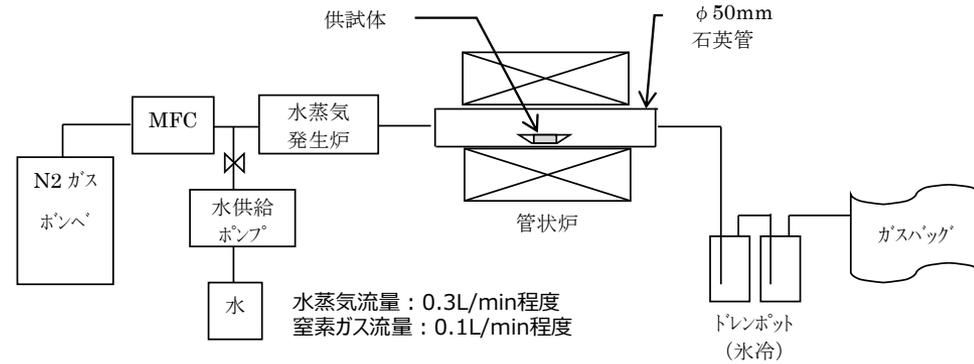
# 可燃性有機ガス発生本試験の概要

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

## ■ 水素ガス環境下



## ■ 水蒸気環境下



管状炉



マスフローコントローラ

石英管



ガスバッグ

## ■ 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	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

例) No.3L	検知色(検色)		
測定範囲	0.5~1ppm	1~30ppm	30~78ppm
吸引回数(n)	2回	1回(基準)	1/2回
吸引補正係数	1/2	1	2.6
吸引時間	約2分	約1分	約30秒

[https://www.gastec.co.jp/faq/category/?contents\\_type=41](https://www.gastec.co.jp/faq/category/?contents_type=41)

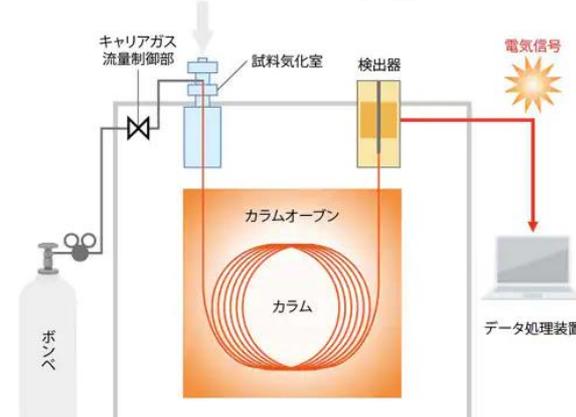
### ガスクロマトグラフ法について

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つであり、サンプルと移動相が気体であることが特徴。

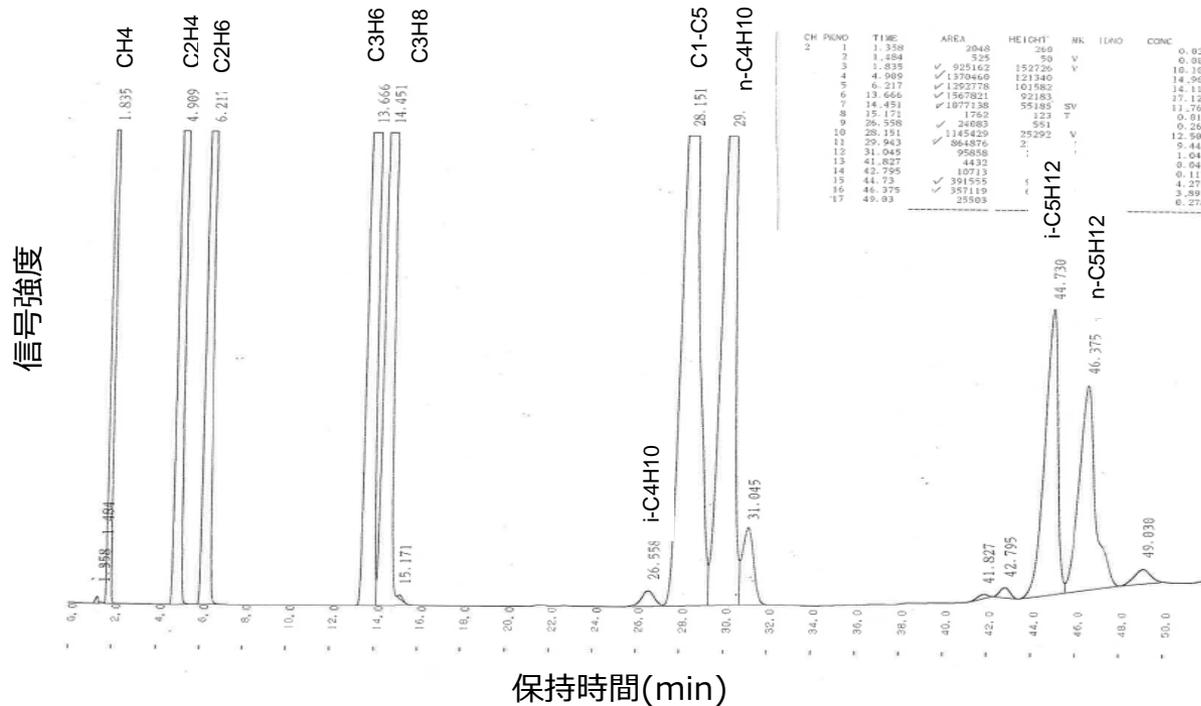
### ガス検知管法について

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



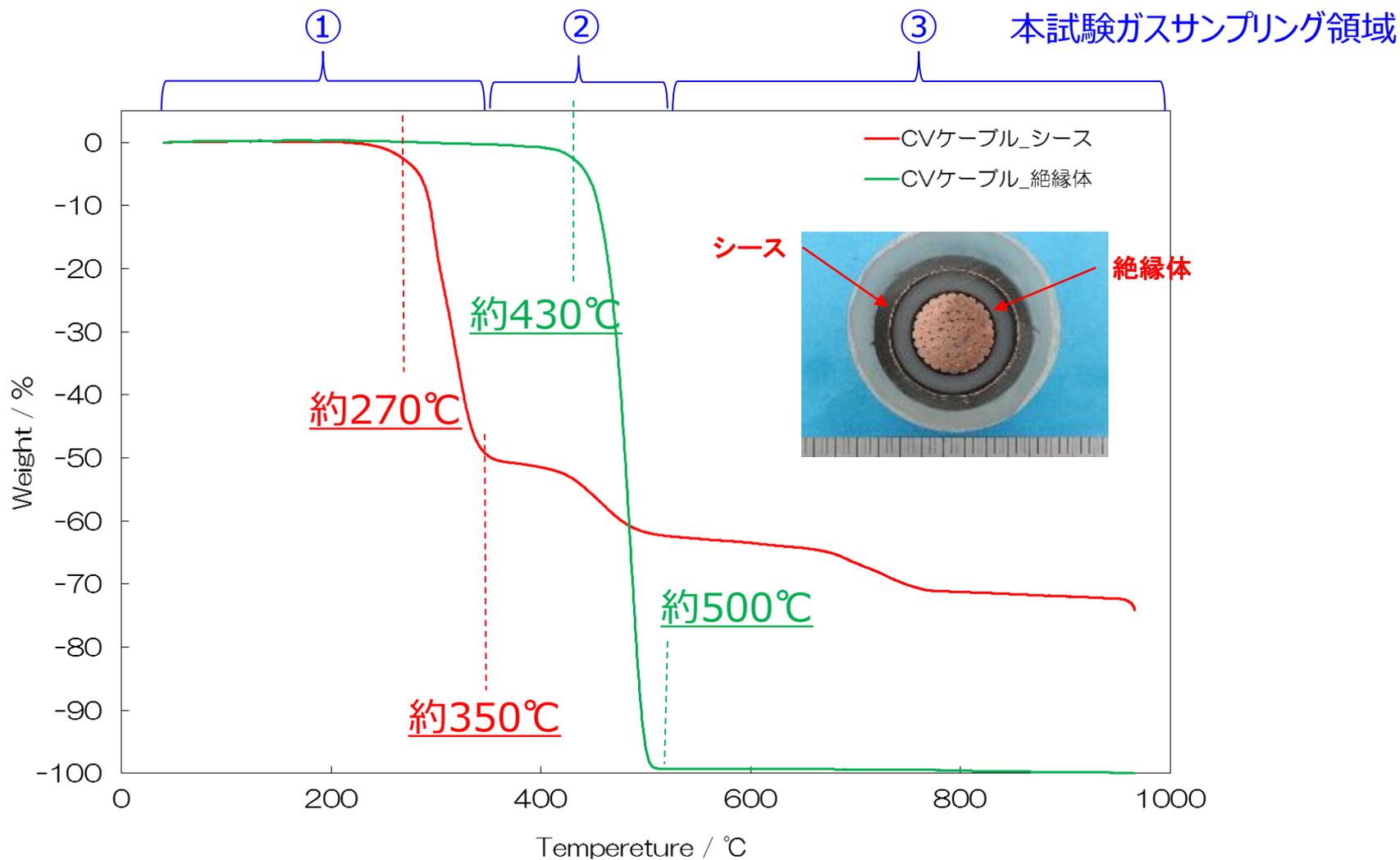
## ■ CVケーブル水蒸気環境下350-500℃ガスクロマトグラム(C1-C5)



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
炭化	C3H6	volppm	1300
	C3H8	volppm	850
水素	i-C4H10	volppm	14
	n-C4H10	volppm	540
	i-C5H12	volppm	190
	n-C5H12	volppm	180

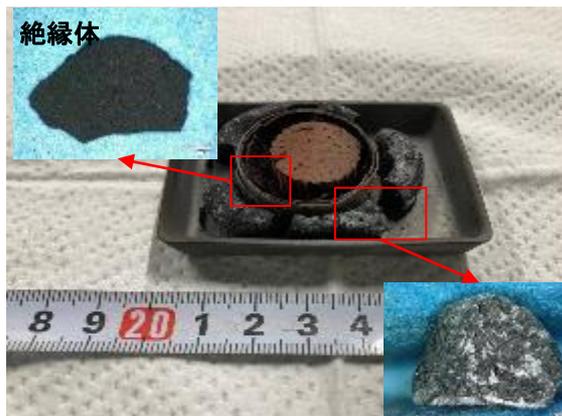
## ■ CVケーブルのTG曲線



## ■ CVケーブル昇温前後の状態



試験前



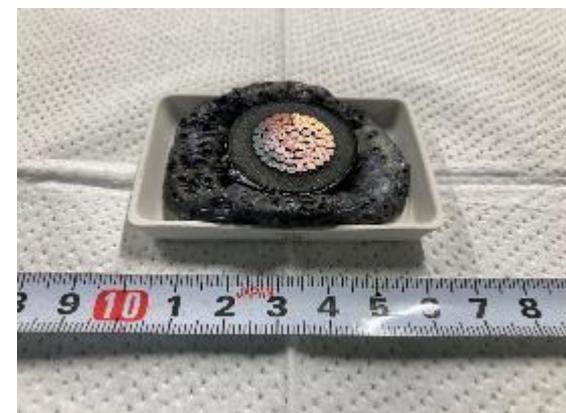
試験後 シース  
(1000°C水素ガス環境下)



試験後  
(1000°C水蒸気環境下)

試料	環境	CVケーブル						
		水素			水蒸気			水蒸気
温度	°C	RT~350	350~500	500~1000	RT~350	350~500	500~1000	200
ガス発生量	L	1.2	3.0	43.4	2.1	0.3	7.9	3.3
	(合計)	L	47.6			10.3		3.3
ケーブル長さ	mm		9.5			9.0		9.0
試験前試料重量	g		31.65			27.57		33.25
試験後試料重量	g		24.55			20.26		32.71
減量	g		7.10			7.31		0.54
減量	%		22.4			26.5		1.6

※導体等含む結果

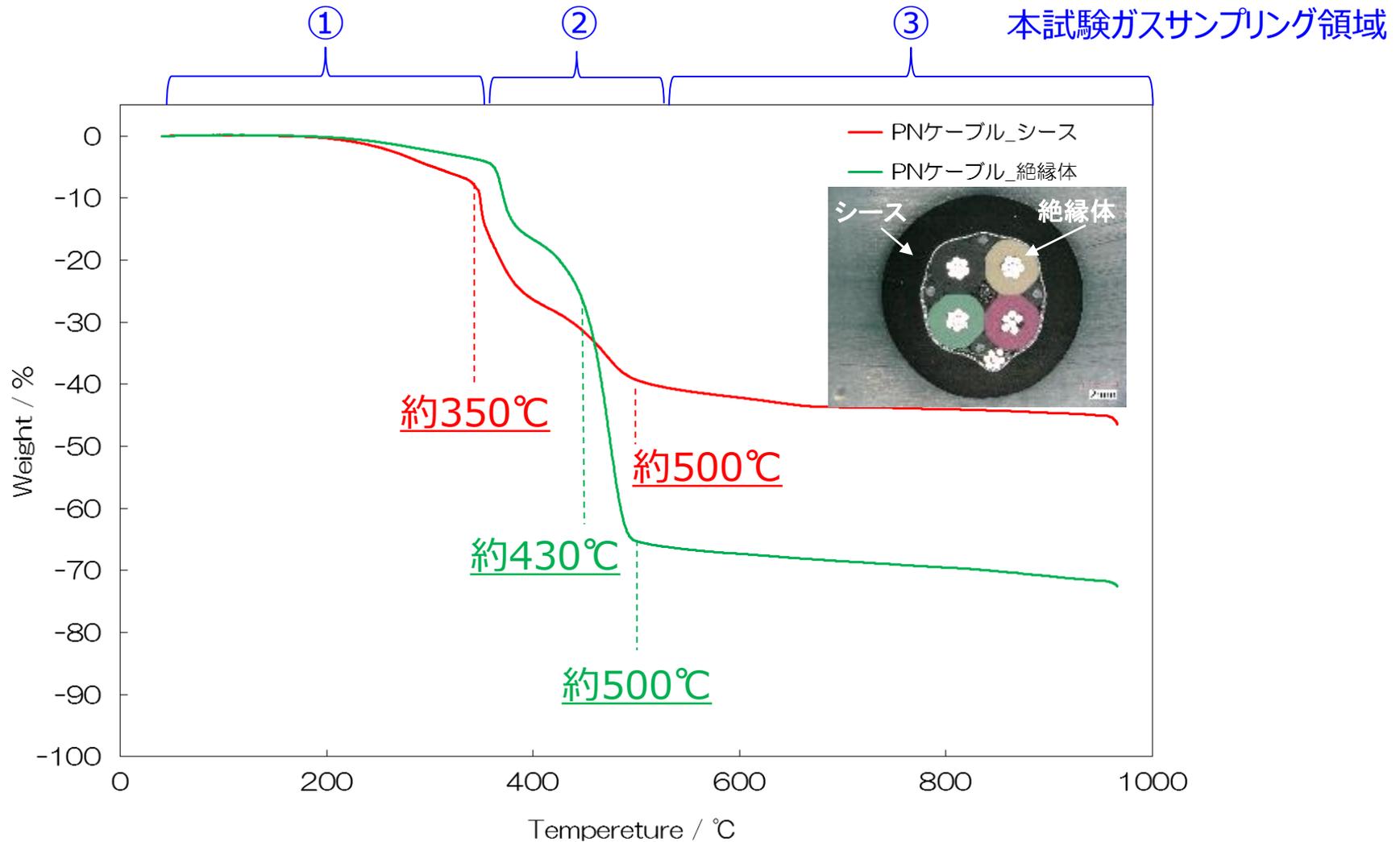


試験後  
(200°C水蒸気環境下)

■ CVケーブル1000℃昇温時、200℃24時間保持時に発生したガス分析結果  
（ケーブル1t当たりのガス発生量）

試料		CVケーブルガス発生量(m <sup>3</sup> /t)						
		水素ガス			水蒸気			水蒸気
環境		RT~350	350~500	500~1000	RT~350	350~500	500~1000	200
温度(°C)		RT~350	350~500	500~1000	RT~350	350~500	500~1000	200
H <sub>2</sub>		-	-	-	-	-	1.01E+02	-
CO		-	-	2.74E+00	-	-	1.95E+01	-
	CH <sub>4</sub>	1.52E-04	1.90E-01	1.10E+01	2.29E-04	6.53E-03	1.81E+01	2.98E-04
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.52E-04	1.42E-01	1.92E+00	-	4.57E-03	1.17E+01	9.92E-05
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	1.33E-01	1.92E+00	-	3.59E-03	2.01E+00	-
炭	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	1.23E-01	6.17E-01	-	1.96E-03	2.41E+00	-
化	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.27E-04	8.06E-02	1.92E-01	-	1.63E-03	4.58E-01	6.95E-04
水	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	1.33E-03	5.48E-03	-	1.41E-04	7.45E-03	-
素	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	5.12E-02	9.46E-02	-	5.22E-04	2.87E-01	-
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	1.80E-02	8.78E-02	-	-	2.64E-01	-
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	1.71E-02	8.36E-02	-	-	1.98E-01	-
	上記以外のC <sub>1</sub> ~C <sub>5</sub> (CH <sub>4</sub> 換算値)	-	2.65E-01	1.06E+00	-	4.03E-03	4.58E+00	-
	CH <sub>4</sub> 換算合計値	1.25E-03	1.90E+00	2.33E+01	5.33E-04	3.92E-02	6.02E+01	2.58E-03
NH <sub>3</sub>		-	-	-	3.81E-05	-	-	4.96E-05
H <sub>2</sub> S		8.34E-05	2.09E-03	3.70E-03	7.46E-04	4.46E-05	2.87E-04	3.37E-04

## ■ PNケーブルのTG曲線



## ■ PNケーブル昇温前後の状態



試験前



試験後  
(1000°C水素ガス環境下)



試験後  
(1000°C水蒸気環境下)

試料	環境	PNケーブル							
		水素ガス			水蒸気			水蒸気	
温度	°C	RT~400	400~500	500~1000	RT~400	400~500	500~1000	200	
ガス発生量	L	2.6	0.7	7.4	2.5	0.3	15.2	2.3	
	(合計)	L	10.7			18.0			2.3
ケーブル長さ	mm	80			80.0			80.0	
試験前試料重量	g	17.12			17.47			17.30	
試験後試料重量	g	9.71			7.94			16.77	
減量	g	7.41			9.53			0.53	
減量	%	43.3			54.6			3.1	

※導体等含む結果

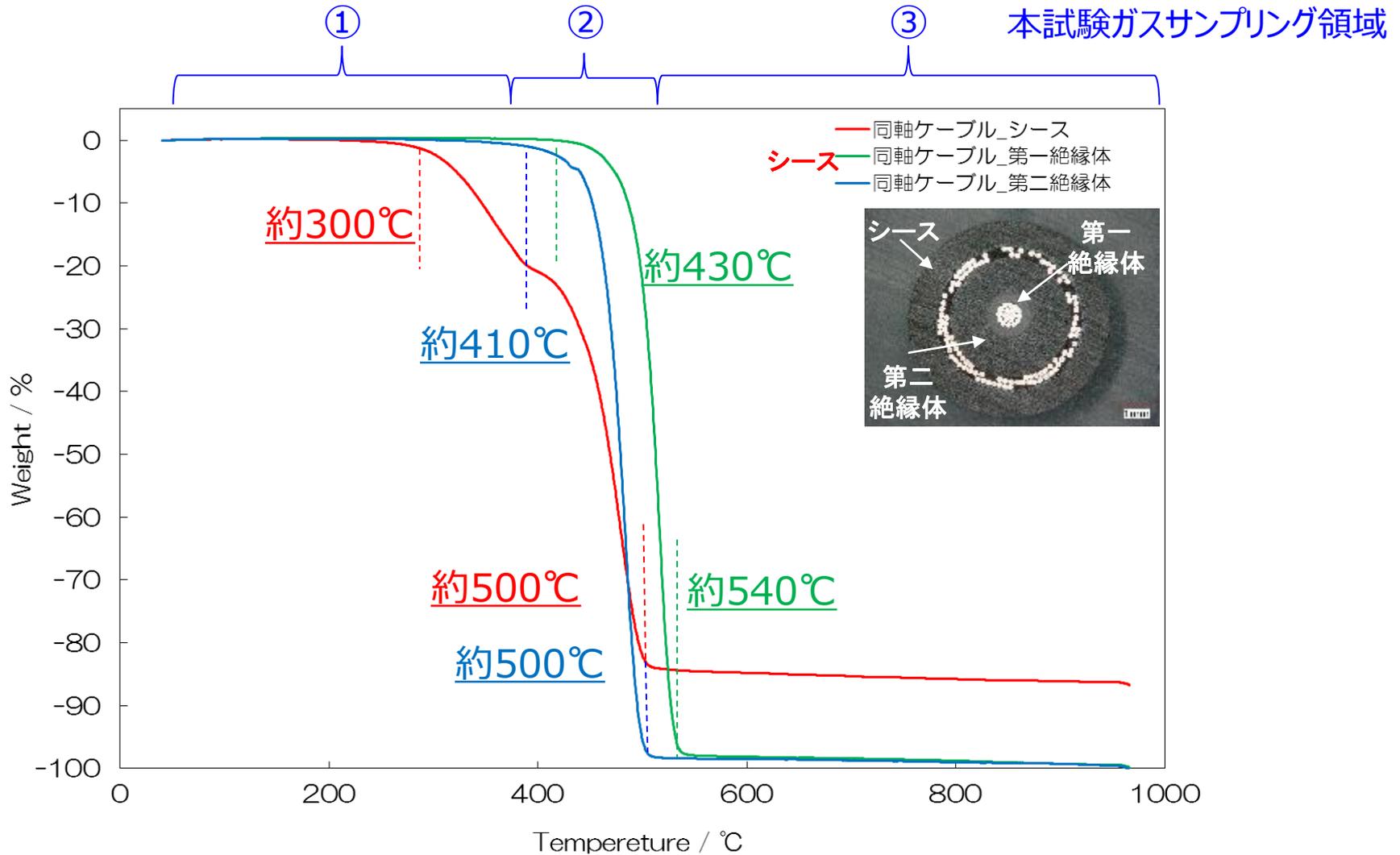


試験後  
(200°C水蒸気環境下)

## ■ PNケーブル1000℃昇温時、200℃24時間保持時に発生したガス分析結果 (ケーブル1t当たりのガス発生量)

試料		PNケーブルガス発生量(m <sup>3</sup> /t)						
		水素ガス			水蒸気			水蒸気
環境		RT~400	400~500	500~1000	RT~400	400~500	500~1000	200
温度(℃)		RT~400	400~500	500~1000	RT~400	400~500	500~1000	200
H <sub>2</sub>		-	-	-	-	1.55E-01	3.98E+02	-
CO		-	4.09E-02	4.32E-01	-	6.87E-02	1.62E+02	-
	CH <sub>4</sub>	4.71E-02	3.80E-01	4.75E+00	3.86E-03	1.22E-01	1.83E+01	3.72E-03
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9.11E-02	2.21E-01	4.15E-01	4.87E-03	1.41E-01	6.26E+00	5.32E-04
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.40E-02	2.09E-01	3.89E-01	7.16E-04	5.15E-02	3.05E+00	-
炭	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5.16E-03	1.02E-01	1.99E-01	2.86E-04	1.89E-02	2.70E+00	-
化	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.44E-03	8.18E-02	9.08E-02	2.86E-04	1.63E-02	9.57E-01	1.33E-03
水	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	3.60E-03	3.46E-03	-	6.18E-04	4.79E-02	-
素	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.77E-03	4.91E-02	4.32E-02	-	7.90E-03	5.39E-01	-
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	1.06E-02	1.90E-02	-	6.01E-04	2.18E-01	-
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4.86E-03	2.29E-02	4.32E-02	-	9.62E-04	4.26E-01	-
	上記以外のC <sub>1</sub> ~C <sub>5</sub> (CH <sub>4</sub> 換算値)	7.75E-02	3.35E-01	3.89E-01	2.29E-03	9.10E-02	6.35E+00	-
	CH <sub>4</sub> 換算合計値	3.95E-01	2.41E+00	7.78E+00	1.86E-02	7.04E-01	5.74E+01	8.91E-03
NH <sub>3</sub>		-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S		1.20E-01	1.47E-01	1.04E-01	6.15E-03	5.84E-02	3.31E-01	4.65E-04

## ■ 同軸ケーブルのTG曲線



## ■ 同軸ケーブル昇温前後の状態



試験前



試験後  
(1000°C水素ガス環境下)



試験後  
(1000°C水蒸気環境下)



試験後  
(200°C水蒸気環境下)

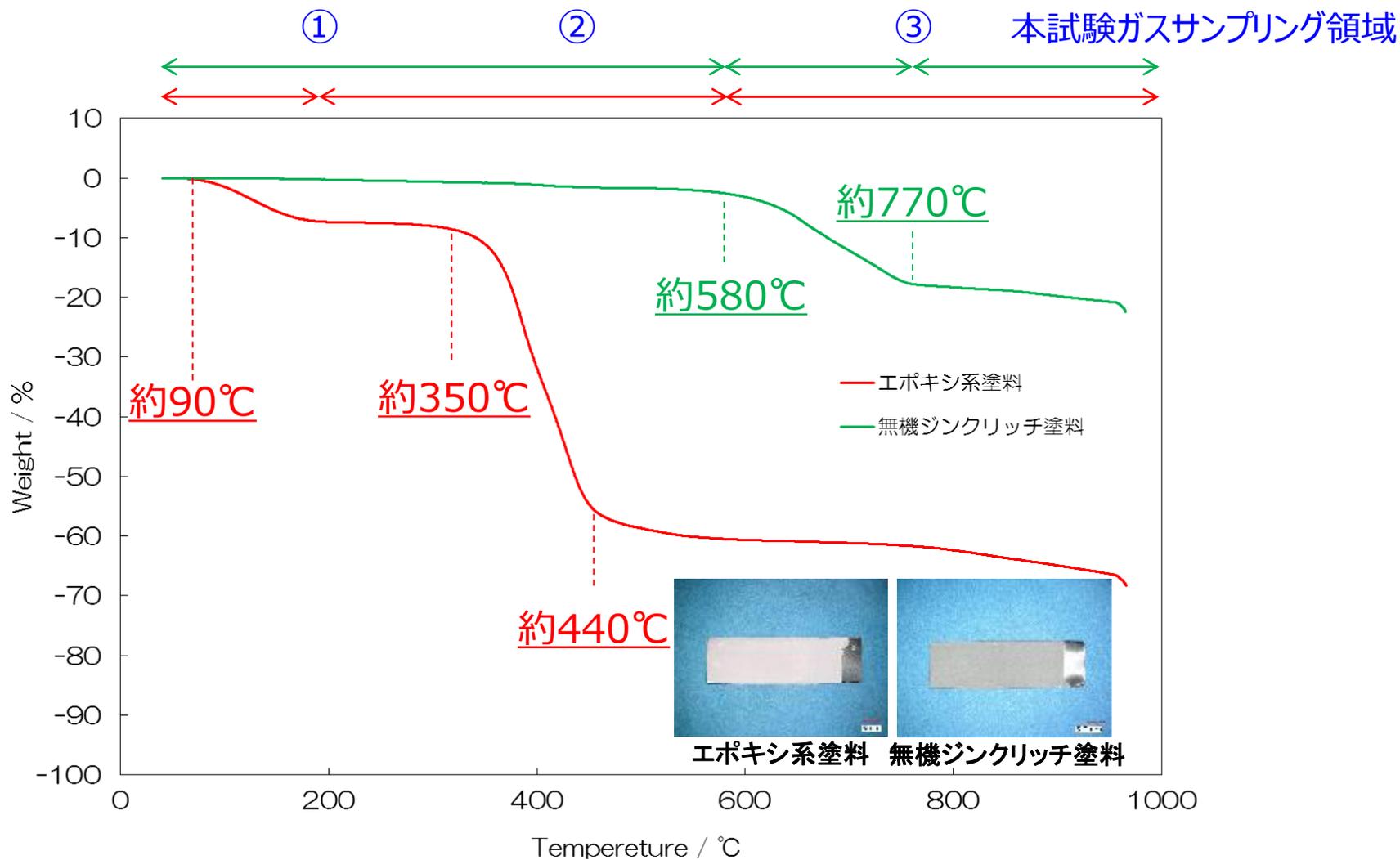
試料	環境	同軸ケーブル						
		水素ガス			水蒸気			水蒸気
温度	°C	RT~400	400~540	540~1000	RT~400	400~540	540~1000	200
ガス発生量	L	1.1	0.2	2.3	2.3	0.2	0.9	2.8
	(合計)	3.6			3.4			2.8
ケーブル長さ	mm	80.0			80.0			80.0
試験前試料重量	g	4.33			4.30			4.35
試験後試料重量	g	2.28			2.18			4.31
減量	g	2.05			2.12			0.04
減量	%	47.3			49.3			0.9

※導体等含む結果

## ■ 同軸ケーブル1000℃昇温時、200℃24時間保持時に発生したガス分析結果 （ケーブル1t当たりのガス発生量）

試料		同軸ケーブルガス発生量(m <sup>3</sup> /t)						水蒸気
		水素ガス			水蒸気			
環境		RT~400	400~540	540~1000	RT~400	400~540	540~1000	200
温度(℃)								
H <sub>2</sub>		-	-	-	-	-	3.37E+01	-
CO		-	-	-	-	-	1.17E+01	-
炭 化 水 素	CH <sub>4</sub>	1.27E-03	1.52E-01	2.76E+00	2.14E-03	1.81E-02	7.12E+00	1.29E-03
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.29E-03	1.62E-01	5.31E-01	-	2.05E-02	5.44E+00	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.62E-04	1.20E-01	5.84E-01	5.35E-04	1.40E-02	1.26E+00	-
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7.62E-04	1.20E-01	1.81E-01	-	7.91E-03	1.51E+00	-
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.62E-04	5.08E-02	6.37E-02	1.87E-02	6.51E-03	2.93E-01	3.22E-03
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	1.02E-03	5.31E-04	-	-	-	-
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	2.91E-02	2.92E-02	-	1.12E-03	1.72E-01	-
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	1.43E-02	1.86E-02	-	-	6.28E-02	-
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	1.20E-02	2.02E-02	-	-	3.98E-02	-
		上記以外のC <sub>1</sub> ~C <sub>5</sub> (CH <sub>4</sub> 換算値)	5.84E-03	2.68E-01	3.29E-01	-	1.07E-02	2.93E+00
	CH <sub>4</sub> 換算合計値	1.80E-02	1.66E+00	6.37E+00	5.88E-02	1.40E-01	2.72E+01	1.22E-02
NH <sub>3</sub>		-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S		-	-	2.02E-03	3.74E-04	1.49E-04	2.93E-04	1.22E-03

## ■ 塗料のTG曲線



## ■ エポキシ系塗料昇温前後の状態



試験前



試験後  
(1000°C水素ガス環境下)



試験後  
(1000°C水蒸気環境下)



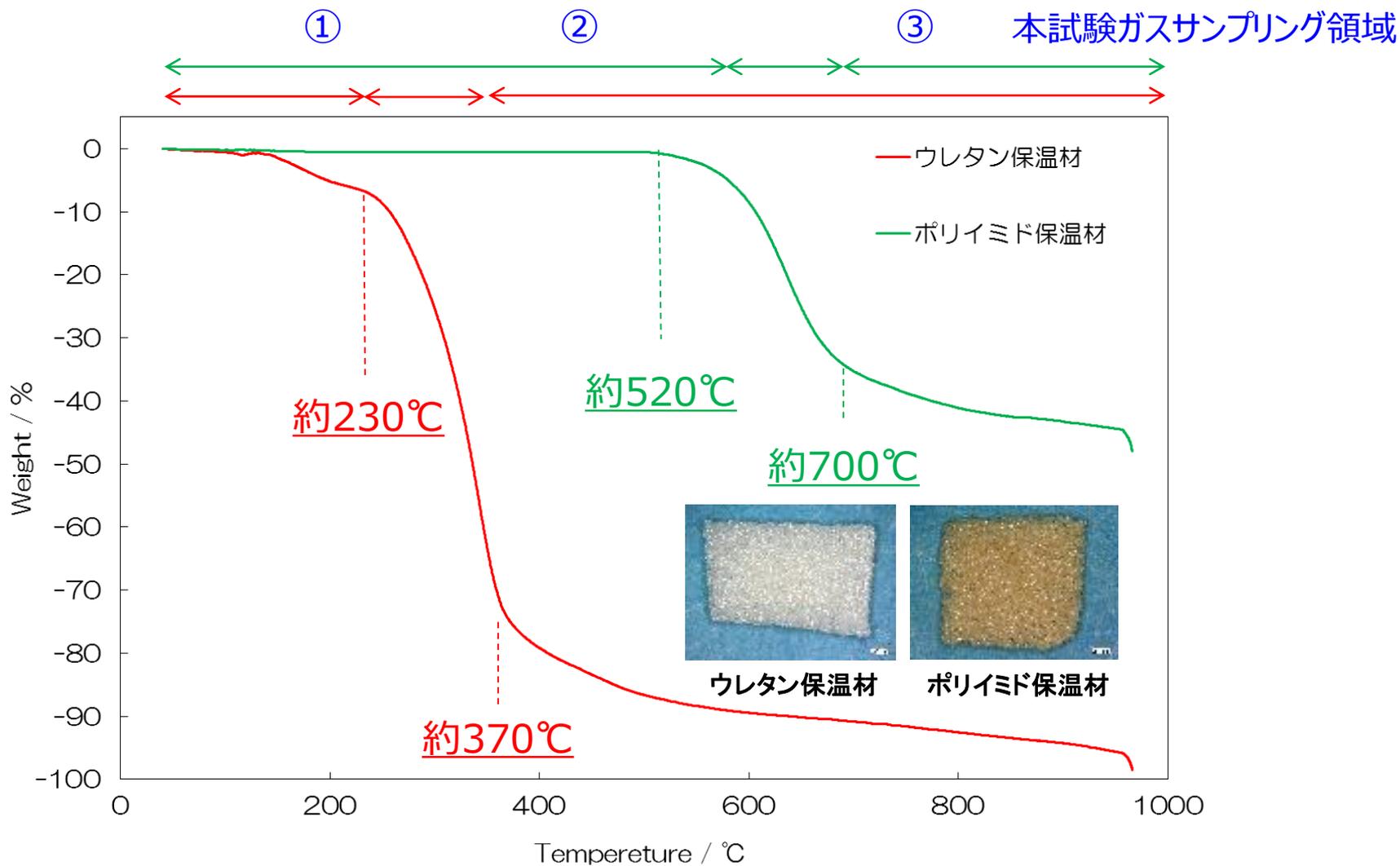
試験後  
(200°C水蒸気環境下)

試料	環境	エポキシ系塗料						
		水素			水蒸気			水蒸気
温度(°C)	°C	RT~200	200~600	600~1000	RT~200	200~600	600~1000	200
ガス発生量	L	0.5	0.5	1.9	2.0	0.2	1.6	4.2
	(合計)	2.9			3.8			4.2
試験前試料重量(塗料)	g	2.54			2.34			8.04
試験後試料重量(塗料)	g	0.82			0.75			7.86
減量	g	1.72			1.59			0.18
減量	%	67.7			67.9			2.2

## ■エポキシ系塗料1000℃昇温、200℃24時間保持時に発生したガス分析結果 （塗料1t当たりのガス発生量）

試料		エポキシ系塗料ガス発生量(m <sup>3</sup> /t)						
		水素ガス			水蒸気			水蒸気
環境		RT~200	200~600	600~1000	RT~200	200~600	600~1000	200
温度(°C)		RT~200	200~600	600~1000	RT~200	200~600	600~1000	200
H <sub>2</sub>		-	-	-	-	-	1.31E+02	-
CO		-	-	1.50E+00	-	-	2.05E+01	-
炭 化 水 素	CH <sub>4</sub>	1.97E-04	2.36E-01	3.74E+00	1.11E-02	2.39E-02	1.57E+01	8.24E-03
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	4.13E-02	2.69E-01	8.55E-03	4.87E-03	4.44E+00	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	5.51E-02	2.17E-01	2.56E-03	3.42E-03	5.40E-01	-
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	3.94E-02	1.72E-02	6.84E-03	3.76E-03	6.22E-01	-
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.97E-04	1.91E-02	8.23E-03	2.56E-03	1.45E-03	1.37E-01	2.06E-03
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	-	4.27E-04	-	-
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	5.71E-03	-	1.71E-03	3.42E-04	3.76E-02	-
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	3.54E-03	-	-	5.13E-04	1.91E-02	-
	上記以外のC <sub>1</sub> ~C <sub>5</sub> (CH <sub>4</sub> 換算値)	2.36E-03	1.24E-01	1.65E-02	3.59E-02	9.40E-03	8.21E-01	6.18E-02
	CH <sub>4</sub> 換算合計値	3.15E-03	7.28E-01	4.79E+00	1.11E-01	6.92E-02	2.87E+01	8.03E-02
NH <sub>3</sub>		1.97E-04	3.94E-02	1.50E-03	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S		-	-	8.98E-02	-	-	6.77E-01	4.12E-04

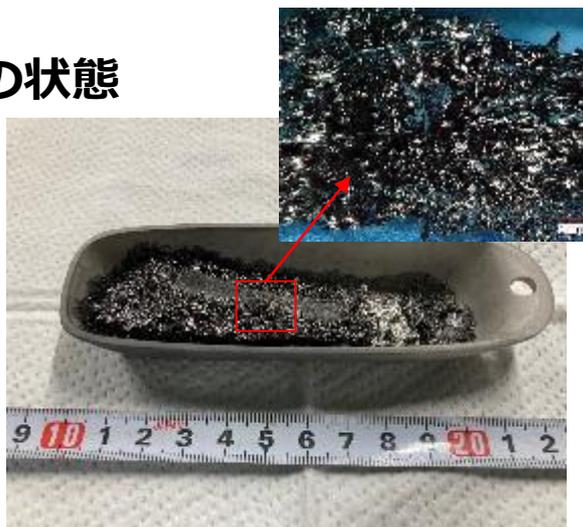
## ■ 保温材のTG曲線



## ■ウレタン保温材昇温前後の状態



試験前



試験後  
(1000°C水素ガス環境下)



試験後  
(1000°C水蒸気環境下)



試験後  
(200°C水蒸気環境下)

試料	環境	ウレタン保温材						
		水素ガス			水蒸気			水蒸気
温度	°C	RT~230	230~370	370~1000	RT~230	230~370	370~1000	200
ガス発生量	L	0.7	0.2	4.2	2.3	0.2	2.9	3.5
	(合計)		5.1			5.4		3.5
試験前試料重量	g		2.40			2.56		2.55
試験後試料重量	g		0.43			0.00		1.61
減量	g		1.97			2.56		0.94
減量	%		82.1			100.0		36.9

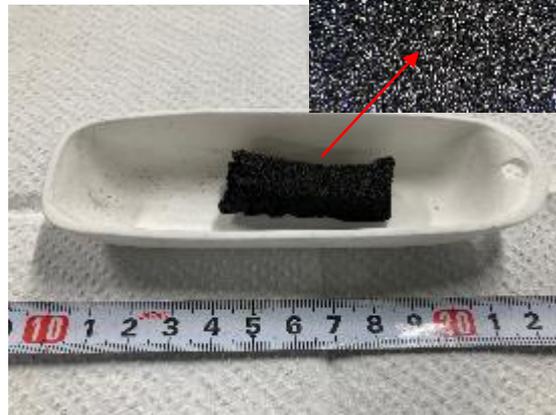
## ■ウレタン保温材1000℃昇温時、200℃24時間保持に発生したガス分析結果 （保温材1t当たりのガス発生量）

試料		ウレタン保温材ガス発生量(m <sup>3</sup> /t)						
		水素ガス			水蒸気			
環境								水蒸気
温度(°C)		RT~230	230~370	370~1000	RT~230	230~370	370~1000	200
H <sub>2</sub>		-	-	-	-	-	2.64E+02	-
CO		-	-	-	-	-	1.16E+02	-
	CH <sub>4</sub>	5.83E-04	1.25E-03	7.35E+00	6.29E-03	1.09E-03	2.72E+01	5.49E-03
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	4.17E-04	5.43E-01	3.59E-03	7.03E-04	6.68E+00	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	5.00E-04	6.83E-01	8.98E-04	1.56E-04	1.25E+00	-
炭	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	1.92E-02	5.95E-01	2.70E-03	5.47E-04	3.63E+00	-
化	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.92E-04	5.00E-04	1.51E-01	1.80E-03	3.13E-04	4.30E-01	1.37E-03
水	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	-	-	-	-
素	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	-	7.81E-05	6.00E-02	-
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	1.17E-03	1.23E-02	-	-	-	-
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	3.08E-03	2.28E-02	-	-	1.36E-02	-
	上記以外のC <sub>1</sub> ~C <sub>5</sub> (CH <sub>4</sub> 換算値)	1.52E-01	2.17E-01	3.15E-01	5.03E-01	2.27E-01	2.15E+00	8.37E-01
	CH <sub>4</sub> 換算合計値	1.55E-01	2.92E-01	1.24E+01	5.30E-01	2.34E-01	5.66E+01	8.51E-01
NH <sub>3</sub>		-	-	6.48E-01	-	-	3.96E-03	-
H <sub>2</sub> S		8.75E-05	7.50E-05	-	7.28E-03	9.38E-04	4.30E-02	4.67E-03

## ■ポリイミド保温材昇温前後の状態



試験前



試験後  
(1000°C水素ガス環境下)



試験後  
(1000°C水蒸気環境下)

試料	環境	ポリイミド保温材						
		水素ガス			水蒸気			水蒸気
温度	°C	RT~520	520~700	700~1000	RT~520	520~700	700~1000	200
ガス発生量	L	0.7	0.4	2.0	2.3	0.2	1.9	<0.1
	(合計)	3.1			4.4			<0.1
試験前試料重量	g	0.65			0.70			0.66
試験後試料重量	g	0.23			0.01			0.64
減量	g	0.42			0.69			0.02
減量	%	64.6			98.6			3.0



試験後  
(200°C水素ガス環境下)

## ■ポリイミド保温材1000℃昇温時、200℃24時間保持時に発生するガス分析結果 （保温材1t当たりのガス発生量）

試料		ポリイミド保温材ガス発生量(m <sup>3</sup> /t)						
		水素			水蒸気			水素ガス
環境		RT~520	520~700	700~1000	RT~520	520~700	700~1000	200
温度(℃)		RT~520	520~700	700~1000	RT~520	520~700	700~1000	200
H <sub>2</sub>		-	-	-	-	-	6.32E+02	-
CO		-	7.38E+00	3.08E+00	-	1.71E+00	3.94E+02	-
	CH <sub>4</sub>	1.40E-02	2.22E-01	9.85E+00	6.57E-03	5.14E-02	2.36E+01	1.52E-04
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.08E-03	1.35E-02	5.23E-02	-	6.57E-03	1.36E+00	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	9.23E-03	4.00E-02	-	2.86E-04	3.53E-02	-
炭 化	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	3.08E-03	-	-	2.00E-03	7.87E-02	-
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.08E-03	2.65E-02	7.38E-02	-	2.86E-04	1.60E-01	-
水 素	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	上記以外のC <sub>1</sub> ~C <sub>5</sub> (CH <sub>4</sub> 換算値)	4.95E-02	1.78E-02	2.46E-02	-	-	7.60E-02	-
	CH <sub>4</sub> 換算合計値	7.22E-02	3.69E-01	1.05E+01	1.31E-02	7.14E-02	2.69E+01	4.55E-04
NH <sub>3</sub>		5.38E-04	3.08E-02	1.60E+00	1.64E-03	-	1.36E-03	-
H <sub>2</sub> S		-	-	-	3.29E-04	5.71E-05	1.63E-03	-

## ■ ケーブル3種、エポキシ塗料、保温材2種から発生するガス濃度（1F3D/W）

1F3の格納容器内ケーブル、塗料、保温材の想定物量総量と  
ドライウェル空間容積より発生ガス総量（vol%）を算出

試料 環境		発生ガス総量 (vol%)			ガス物性 燃焼(爆発)範囲 (vol%) *	
		水素/水蒸気	水素	水蒸気		
温度(°C)		°C	200	RT~1000	RT~1000	
H2		vol%	0.00E+00	0.00E+00	2.07E+01	4~75.6
CO		vol%	0.00E+00	2.48E-01	6.38E+00	12.5~74
炭 化 水 素	CH4	vol%	2.54E-04	1.13E+00	2.29E+00	5.0~15
	C2H4	vol%	1.96E-05	1.94E-01	1.22E+00	2.7~36
	C2H6	vol%	0.00E+00	1.91E-01	2.55E-01	3.0~12.5
	C3H6	vol%	0.00E+00	7.34E-02	2.99E-01	2.0~11
	C3H8	vol%	1.46E-04	2.81E-02	6.56E-02	2.1~9.5
	i-C4H10	vol%	0.00E+00	7.11E-04	1.68E-03	1.8~8.4
	n-C4H10	vol%	0.00E+00	1.43E-02	3.73E-02	1.6~8.5
	i-C5H12	vol%	0.00E+00	9.45E-03	2.63E-02	1.3~7.6
	n-C5H12	vol%	0.00E+00	1.01E-02	2.58E-02	1.5~12.5
	上記以外のC1~C5(CH4換算値)	vol%	6.94E-03	1.35E-01	5.64E-01	-
CH4換算合計値		vol%	7.77E-03	2.47E+00	7.07E+00	-
NH3		vol%	3.95E-06	5.55E-03	3.30E-05	15.0~28
H2S		vol%	8.70E-05	9.70E-03	1.71E-02	4.0~44

\* : 工場電気設備防爆指針（ガス蒸気防爆2006）、国際化学物質安全性カード

# 1F3評価の前提となる数値

D/W空間体積	線種／材質	総量	根拠
3,770m <sup>3</sup>	CVケーブル	約3t	・ 1F3物量不明のため、他プラントの使用実績を適用
	PNケーブル	約0.1t	・ ペデスタル部に施工されているケーブル総量 ・ KGBケーブルは未検証のため、PNケーブル物量（0.1t+0.73t=0.83t）として見込み評価
	同軸ケーブル	約0.32t	
	KGBケーブル	約0.73t	
	エポキシ塗料	約0.442t	・ 格納容器（D/W側）内壁表面積約1600m <sup>2</sup> ・ 上塗り／中塗り膜厚それぞれ100μmで試算
	ウレタン保温材	約0.28t	・ 1F3使用量約8m <sup>3</sup> より試算
	ポリイミド保温材	約0.006t	・ 1F3使用量約1m <sup>3</sup> より試算

- ケーブル3種類、エポキシ系塗料、保温材2種類について、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ガス分析を実施
- 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
- 水蒸気環境下の方が水素環境下よりも可燃性ガスが多く発生する傾向を確認

## <2022年度計画>

- 無機ジンクリッチ塗料、有機ジンクリッチ塗料、KGBケーブル（シリコンケーブル）のガス発生量評価予定
- 酸素ガス環境下での1000℃昇温試験を検討