
BWR格納容器内有機材料 熱分解生成気体の分析結果

2023年4月11日

日本原子力研究開発機構
安全研究センター

分析手法

OTG-MS分析

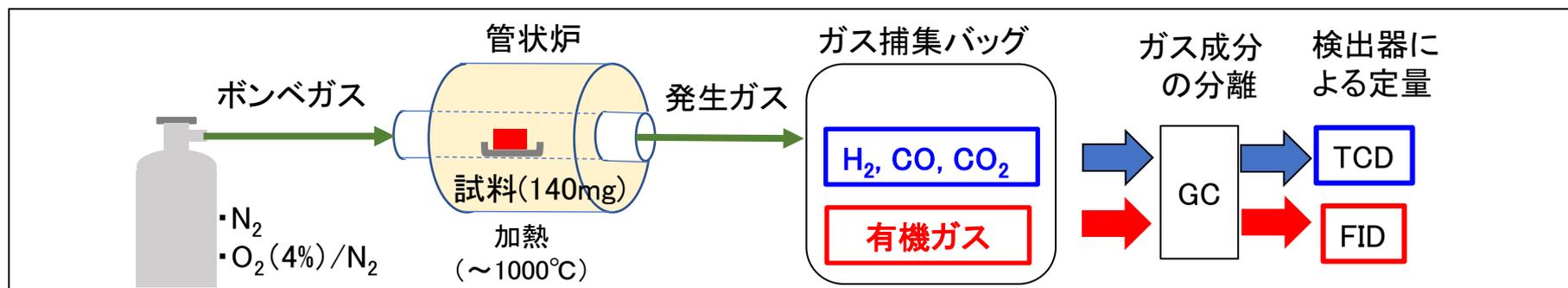
- 目的: 顕著な熱分解が生じる温度範囲の把握、 H_2O の定量分析
- 雰囲気: 酸素(4%)/窒素混合雰囲気<窒素雰囲気は昨年度>
- 温度: 昇温速度 $10^{\circ}C/分$ 、最高温度 $1,200^{\circ}C$

○管状炉-GC分析

- 目的: H_2 , CO , CO_2 , 低分子量有機ガスの定量分析
- 雰囲気: 窒素雰囲気、酸素(4%)/窒素混合雰囲気
- 温度: 昇温速度 $10^{\circ}C/分$ 、最高温度 $1,000^{\circ}C$

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。

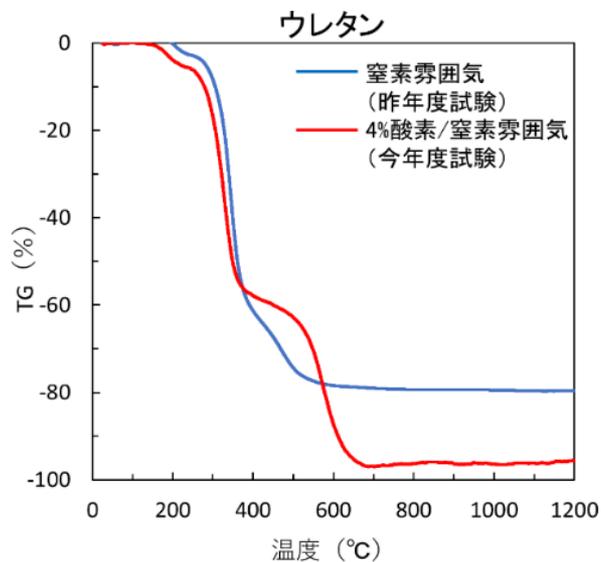
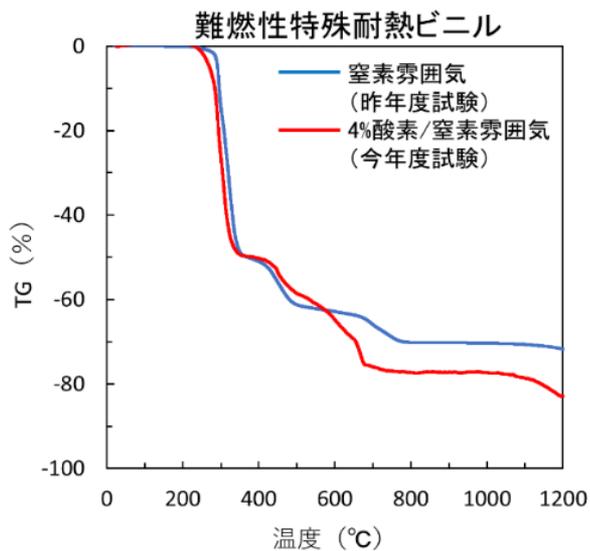
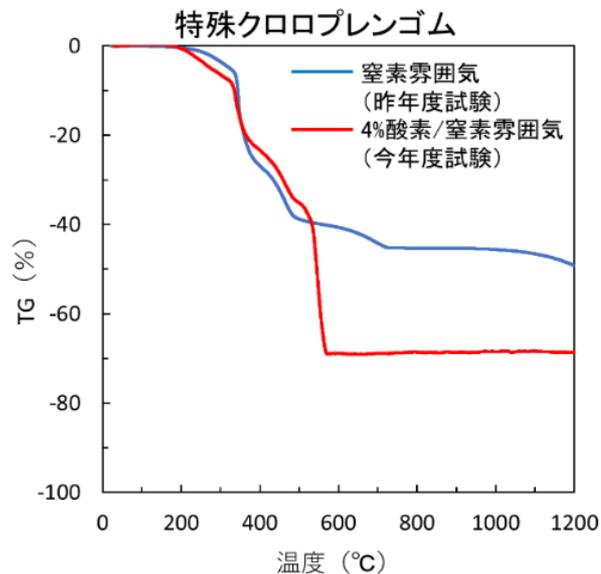
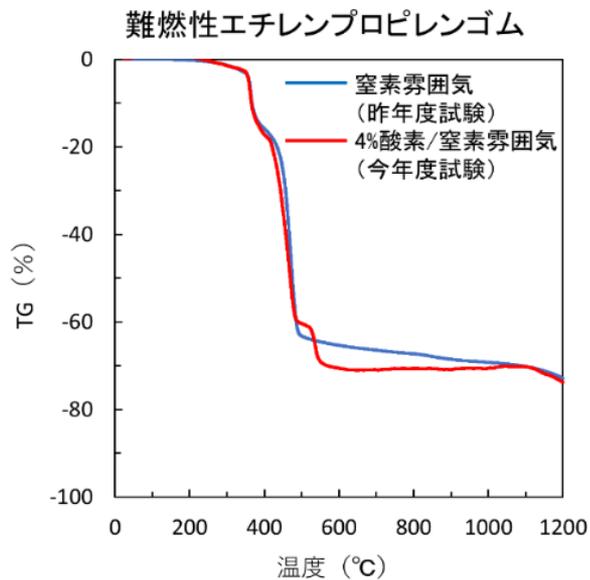
(酸素濃度(4%)、昇温速度($10^{\circ}C/分$)、単位試料量当たりのガス滞留時間*)



| 検出物質 | 分析方法 |
|-----------------------|------------------------|
| H_2O | TG-MS |
| H_2 , CO , CO_2 | 管状炉-GC-熱伝導度検出器(TCD) |
| 低分子量有機ガス | 管状炉-GC-水素炎イオン化検出器(FID) |

* : 単位試料量当たりのガス滞留時間(分/g) = 試料室容積(ml) ÷ ガス流量(ml/分) ÷ 試料量(g)

試料重量変化



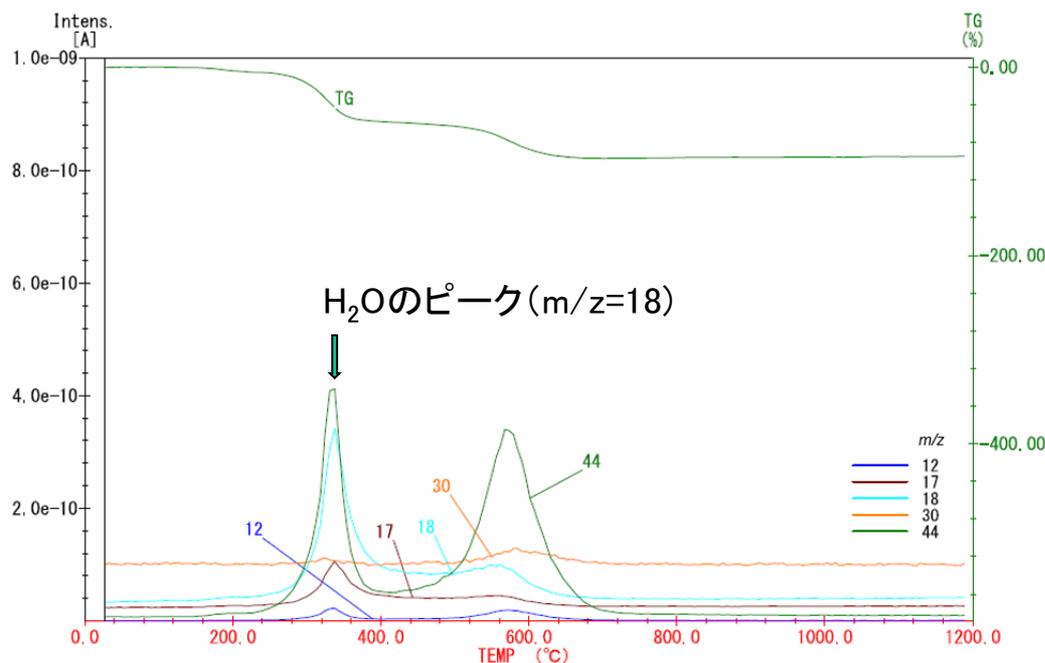
重量変化のまとめ

| 試料 | 窒素雰囲気 | | | 重量減少割合 (%) | 酸素／窒素混合雰囲気 | | | 重量減少割合 (%) |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------|
| | 重量減少が生じた温度範囲(°C) | | | | 重量減少が生じた温度範囲(°C) | | | |
| 難燃性エチレン プロピレンゴム | 210～ 321 | 321～ 395 | 395～ 500 | 72 | 210～ 320 | 320～ 406 | 406～ 601 | 74 |
| 特殊クロロ prenゴム | 230～ 307 | 307～ 404 | 404～ 527 | 53 | 230～ 309 | 309～ 398 | 398～ 620 | 69 |
| 難燃性特殊 耐熱ビニル | 200～ 376 | 376～ 560 | 560～ 800 | 75 | 200～ 370 | 370～ 512 | 512～ 750 | 77 |
| ウレタン | 160～ 246 | 246～ 421 | 421～ 580 | 82 | 160～ 230 | 230～ 440 | 440～ 682 | 97 |

赤字: 重量減少が顕著

H₂O発生量のまとめ

MSデータの例
(ウレタン)

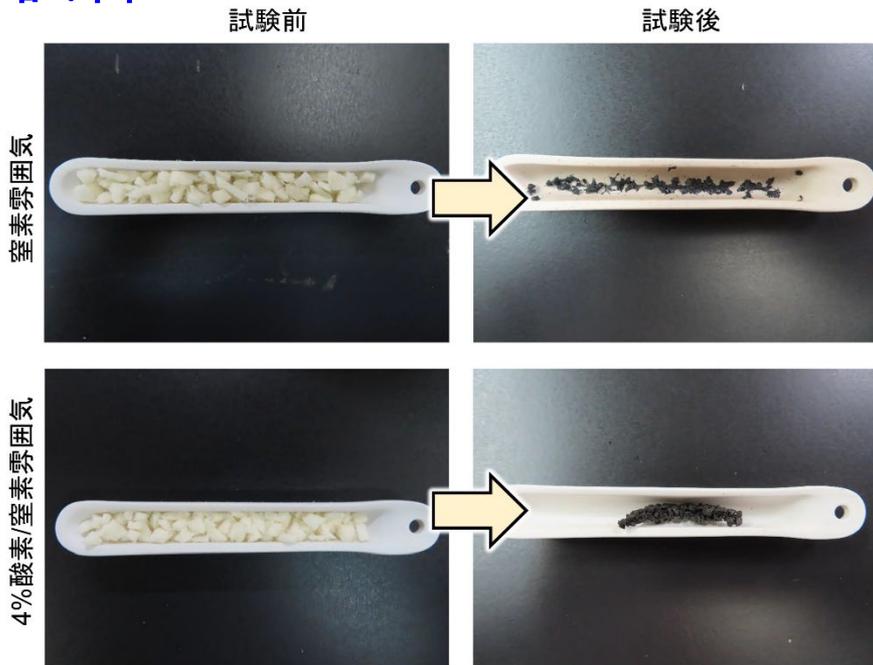


| 試料 | H ₂ O発生量 (wt%)* | | | | | |
|--------------------|----------------------------|------|------|------------|------|------|
| | 窒素雰囲気 | | | 酸素／窒素混合雰囲気 | | |
| | 温度帯1 | 温度帯2 | 温度帯3 | 温度帯1 | 温度帯2 | 温度帯3 |
| 難燃性エチレン プロピレンゴム | 0.5 | 1.2 | 2.9 | 1.6 | 4.0 | 29 |
| 特殊クロロプレンゴム | 0.8 | 2.6 | 2 | 1.3 | 3.9 | 12 |
| 難燃性特殊耐熱ビニル | 7.6 | 2.5 | 1.4 | 11 | 6.8 | 2.4 |
| ウレタン | 0.7 | 4.6 | 2.2 | 1 | 24 | 14 |

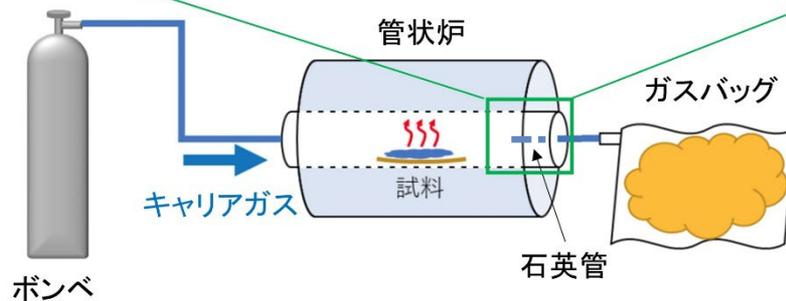
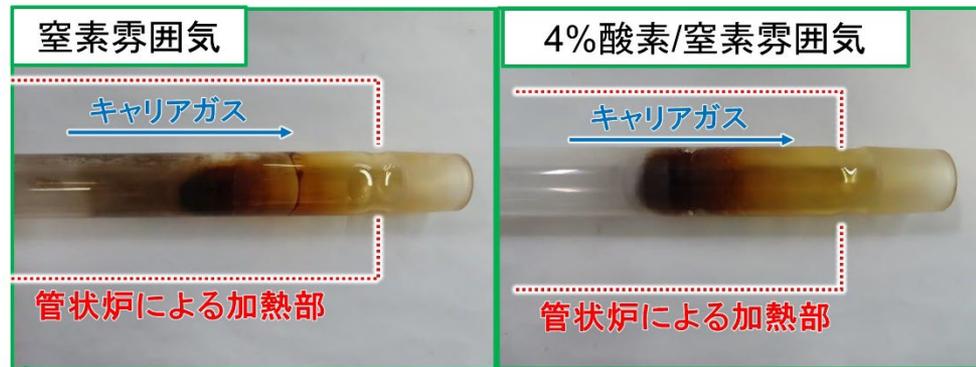
* : H₂O発生量 (wt%) = H₂O定量値 (mg) / 試料重量 (1.0 mg) × 100

試験後の試料及び石英管の様子(ウレタン)

試料

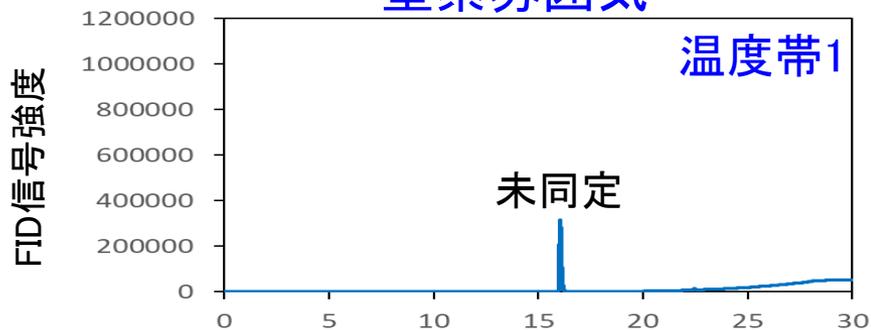


石英管

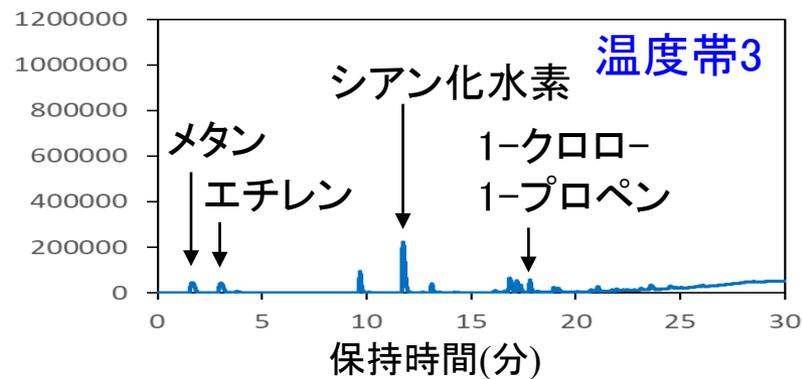
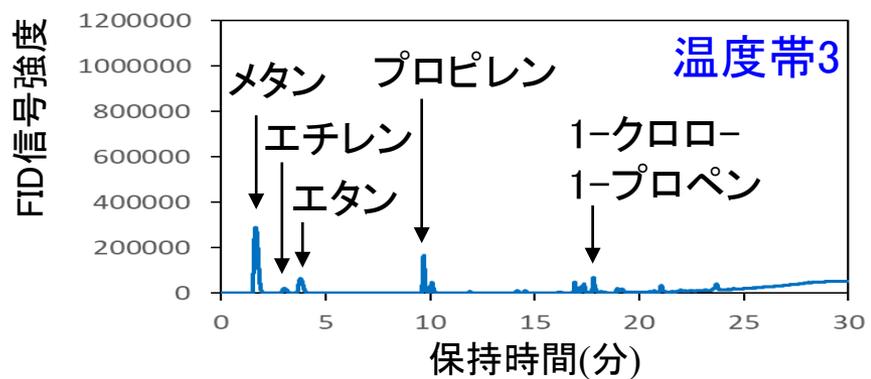
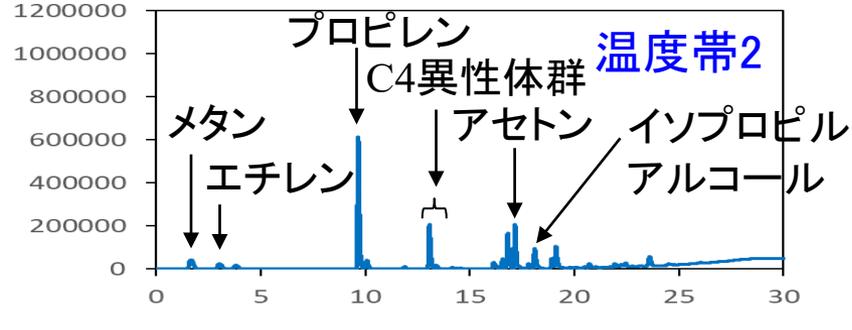
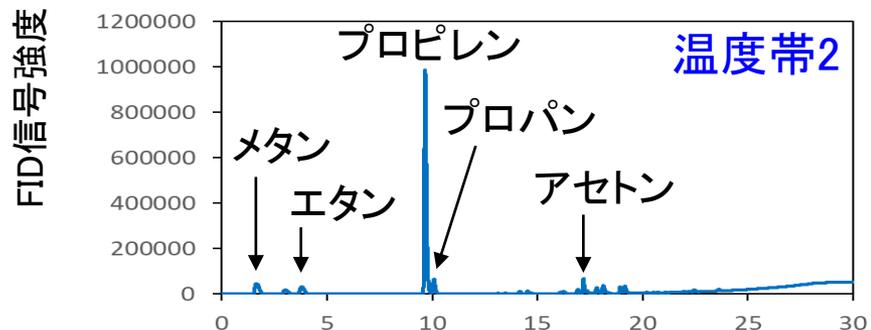
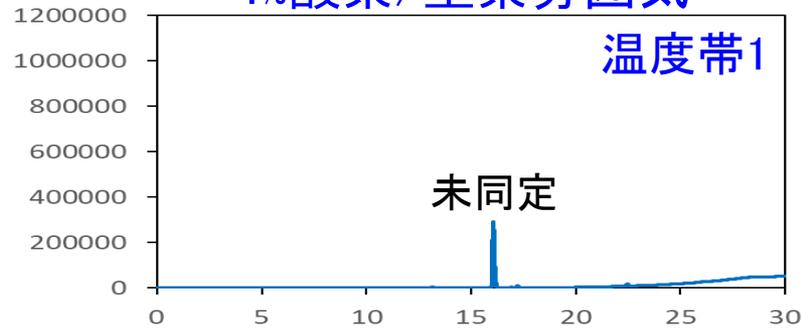


ガス成分の推定(ウレタン)

窒素雰囲気



4%酸素/窒素雰囲気



定量分析結果のまとめ(ウレタン)

| | (wt%) | 窒素雰囲気 | | | | 4%酸素/窒素雰囲気 | | | |
|--|----------------------|---------|---------|-------|------|------------|-------|-------|-------|
| | | 室温～ | 250～ | 420～ | 合計 | 室温～ | 250～ | 420～ | 合計 |
| | | 250℃ | 420℃ | 580℃ | | 250℃ | 420℃ | 680℃ | |
| 試験後の重量減少 | ΔTG | 5.3 | 63 | 10 | 78.3 | 5.5 | 54 | 38 | 97.5 |
| | 管状炉 | — | | | 74.4 | — | | | 86.5 |
| 成分ガスの発生量* | H ₂ O | 0.7 | 4.6 | 2.2 | 7.5 | 1 | 24 | 14 | 39 |
| | CO | < 1 | < 1 | < 1 | 0 | < 1 | 0.2 | 28 | 28.2 |
| | CO ₂ | < 1 | 10 | < 1 | 10 | < 1 | 14 | 44 | 58 |
| | H ₂ (参考値) | < 0.001 | < 0.001 | 0.034 | — | < 0.001 | 0.001 | 0.025 | — |
| | C1有機物 | < 0.1 | < 0.1 | 0.4 | 0.4 | < 0.1 | < 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | C2有機物 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 0 | < 0.1 | < 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | C3有機物 | < 0.1 | 0.7 | 0.1 | 0.8 | < 0.1 | 0.6 | < 0.1 | 0.6 |
| | C4有機物 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 0 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 0 |
| | C5有機物 | — | — | — | 0 | — | — | — | 0 |
| | C6有機物 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 0 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 0 |
| | C7有機物 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 0 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 0 |
| | 合計 | | | | 18.7 | | | | 126.0 |
| H ₂ O、CO、CO ₂ 中の酸素を、全量雰囲気中酸素由来と仮定した場合の合計 | | | | | | | | | 33.0 |

* 成分ガスの発生量(wt%) =
$$\frac{\text{ガスバッグ中の濃度 (g/L)} \times (\text{供給ガス流量 (L/min)} \times \text{ガス捕集時間 (min)})}{\text{試料の初期重量 (g)}} \times 100$$

ケーブルなどから発生する可燃性ガス発生量評価
及び
可燃性有機ガス燃焼試験進捗状況

東京電力ホールディングス株式会社

2023年4月11日

1. 概要

<概要>

- 「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 → **今回報告**
- 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 → **今回報告**

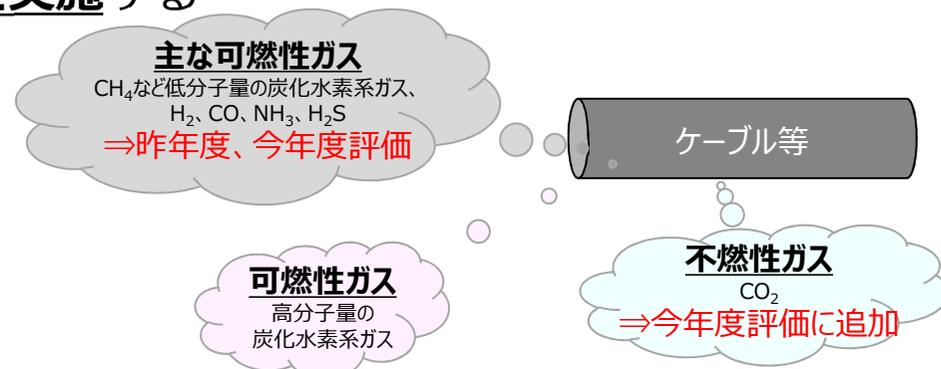
<2021年度成果>

- 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

2-1. 可燃性有機ガス分析試験計画 (方針)

<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）

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31回）
資料4-2 資料引用・青字追加

今回報告範囲

| No. | 種類 | 評価対象 | 用途 | 本試験 水蒸気97%+ 窒素3% | 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：特殊クロロプレナム | ・ 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 (1000℃) | 完了 (1000℃) | 2022年度試験 (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年度試験 (1000℃) | — | 2022年度試験 (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 (1000℃) | 完了 (1000℃) | 2022年度試験 (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 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年度試験 (1000℃) ※1 | — | 2022年度試験 (1000℃) ※2 |
| 9 | 潤滑油 | 電動機用潤滑油 | ・ PLR電動機 | 2022年度試験 (1000℃/200℃) ※1 | — | 2022年度試験 (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

2-2. 可燃性有機ガス分析試験計画 (概要)

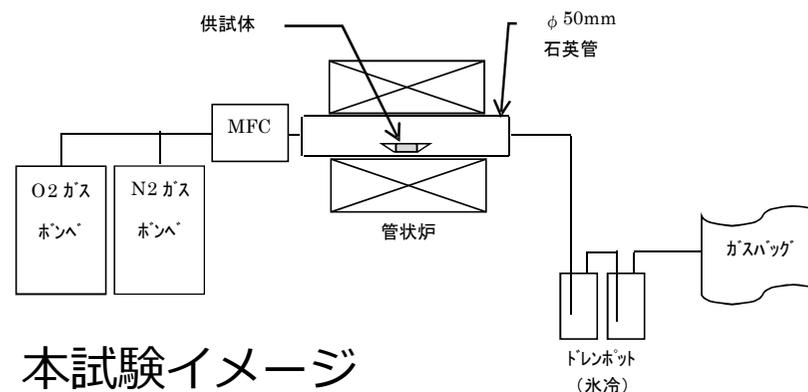
<予備試験>

- 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) ※潤滑油は液体のため、SEM-EDX測定実施せず

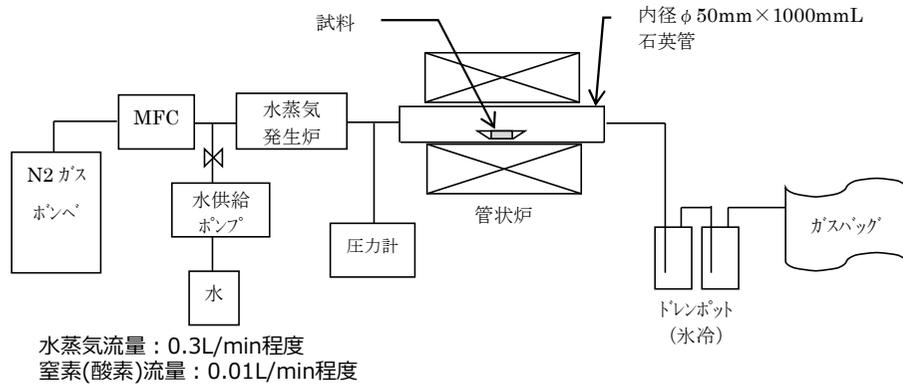


本試験イメージ

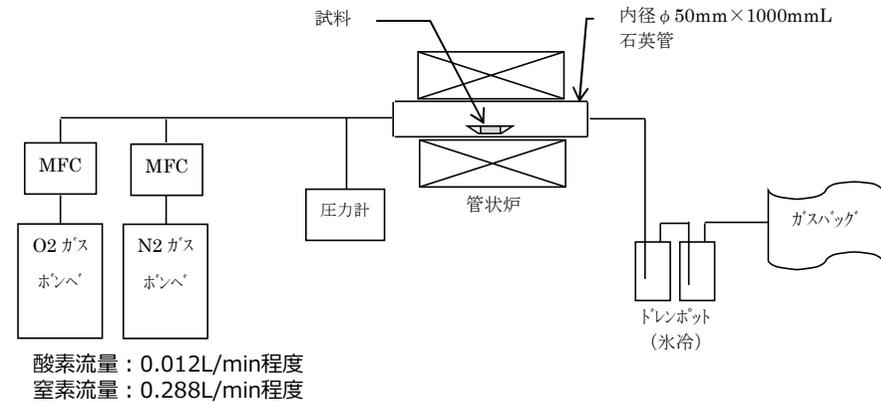
2-4. 可燃性有機ガス分析試験計画（本試験）

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31回）
資料4-2 資料引用・一部修正

■ 水蒸気 + 窒素（酸素）環境下



■ 酸素 + 窒素環境下



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方法

■ ガス種に対する分析方法

| 対象ガス | 分析方法 | 検出器 | 定量下限値 |
|----------------------|------------|-----------------|-----------|
| 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) | 0.1vol% |
| 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) | 1volppm |
| アンモニア | ガス検知管法 | | 0.5volppm |
| 硫化水素 | ガスクロマトグラフ法 | 炎光光度検出器(FPD) | 0.1volppm |

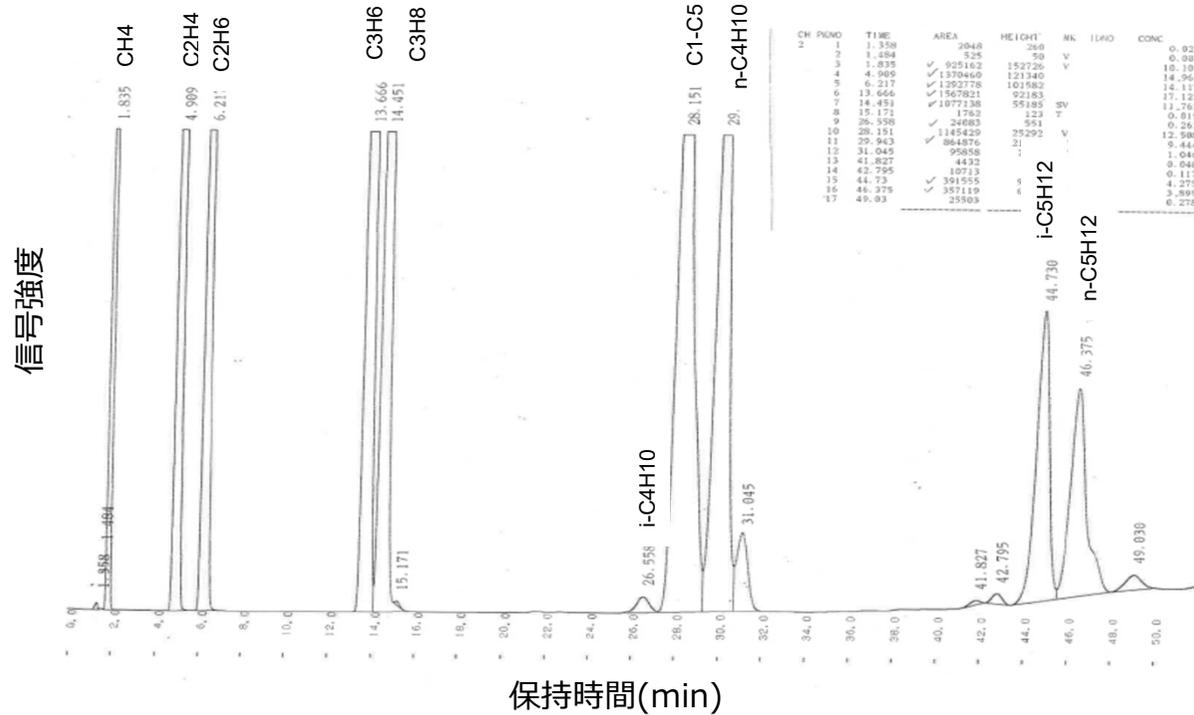
■ そのほかの分析方法

| 対象物 | 分析方法 |
|--------|--|
| ガス発生量 | 排ガス全量をガスバッグに採取し、積算流量計で計測した値から供給ガス量を差し引いて算出（水蒸気環境下の場合、水はドレンポットに回収され、排ガスには含まれない） |
| タール発生量 | 石英管やドレンポットに付着・回収されたタールを秤量 |
| 水蒸気発生量 | ドレンポットに回収した水蒸気の量から供給した水蒸気の量を差し引いて算出 |

2-5. 可燃性有機ガス分析方法

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29回)
資料1-2 資料引用

■ CVケーブル水蒸気環境下350-500°C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 |