

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24日

日本原子力研究開発機構
安全研究センター
大野卓也、飯田芳久、阿部仁

ねらい

- R3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。
(熱重量(TG)-MS分析、ガスクロマトグラム(GC)-MS分析)
- **今回(R4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量分析を進めた。**
(TG-MS分析、管状炉-GC分析)
- ◆ GC分析では無機成分、低分子量有機成分(炭素数1～4)に応じた分離カラムと検出器を使用

➤ 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
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

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 $1,200^{\circ}C$

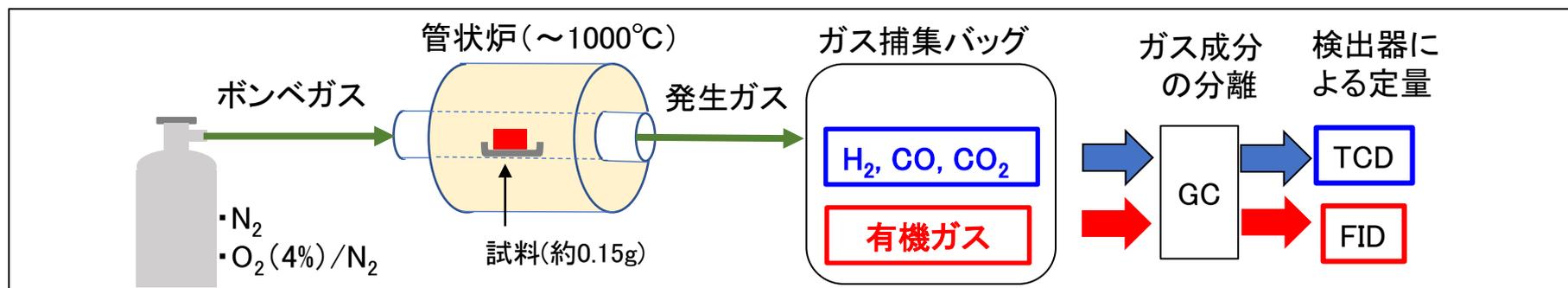
シュウ酸カルシウムを用いた検量線
 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$
 $\rightarrow CaC_2O_4 + H_2O \uparrow$

○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*)

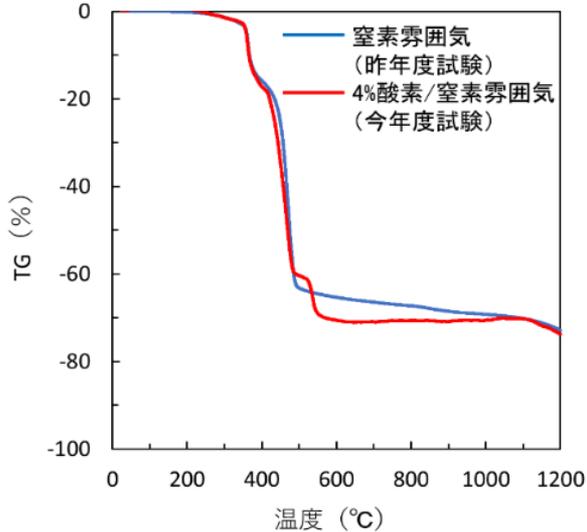


検出物質	分析方法
H_2O	TG-MS
H_2 , CO , CO_2	管状炉-GC-熱伝導度検出器(TCD)
低分子量有機ガス	管状炉-GC-水素炎イオン化検出器(FID)

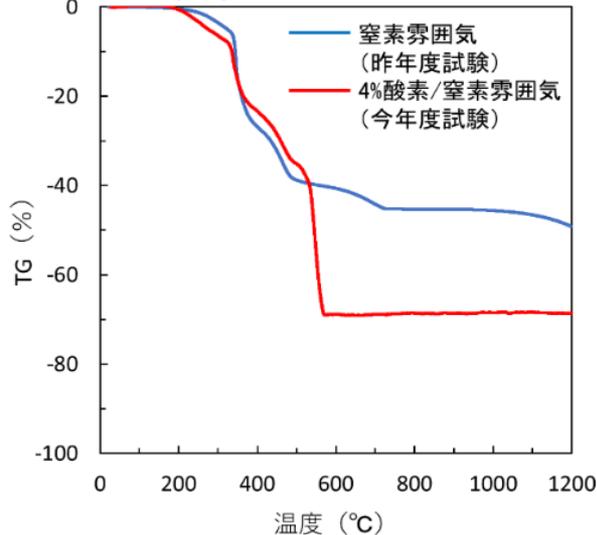
* : 単位試料量当たりのガス滞留時間(分/g) = 試料室容積(ml) ÷ ガス流量(ml/分) ÷ 試料量(g)

試料重量変化

難燃性エチレンプロピレングム



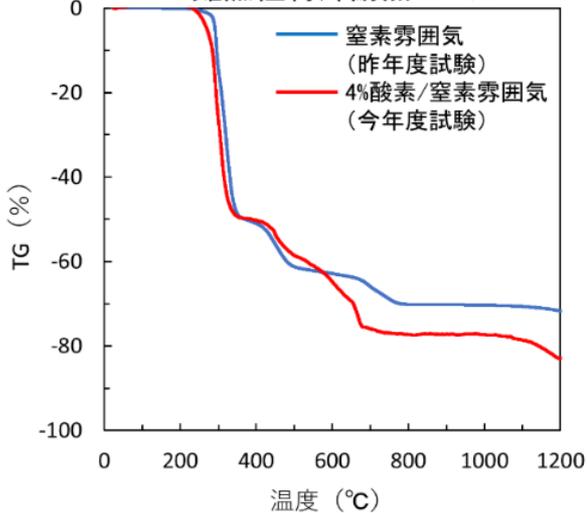
特殊クロロプレングム



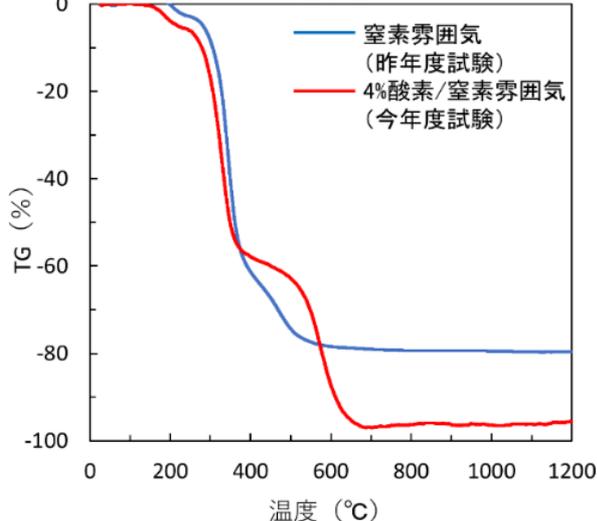
4%酸素/窒素雰囲気では窒素雰囲気と比較して、

- ・試験後の残重量が小さくなる。
- ・重量減少が顕著な温度帯は大きく変わらない。

難燃性特殊耐熱ビニル



ウレタン



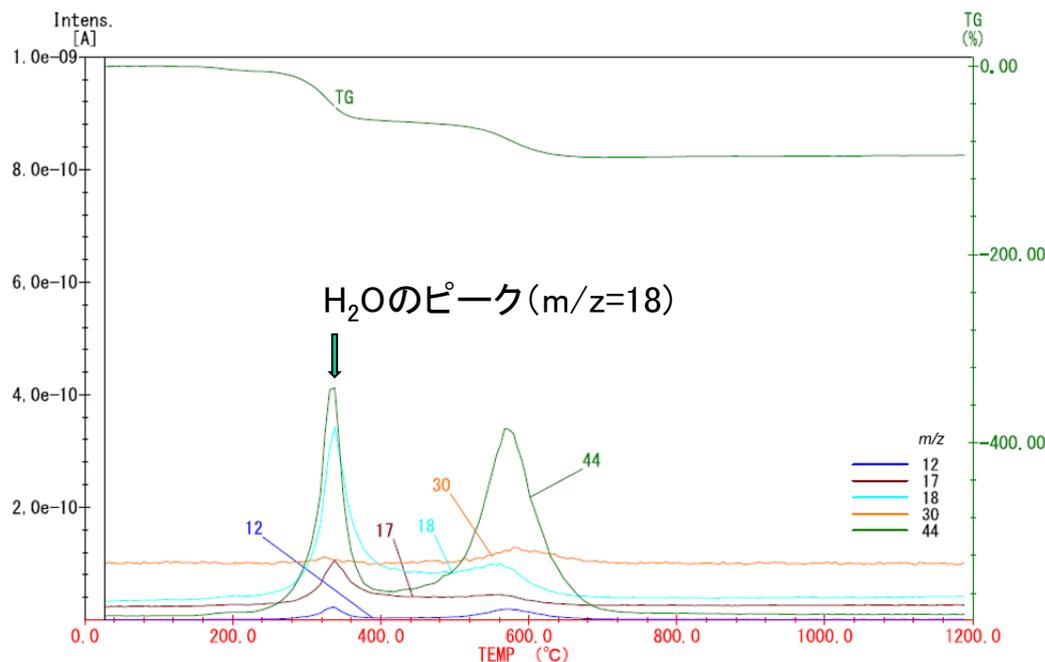
重量変化のまとめ

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)

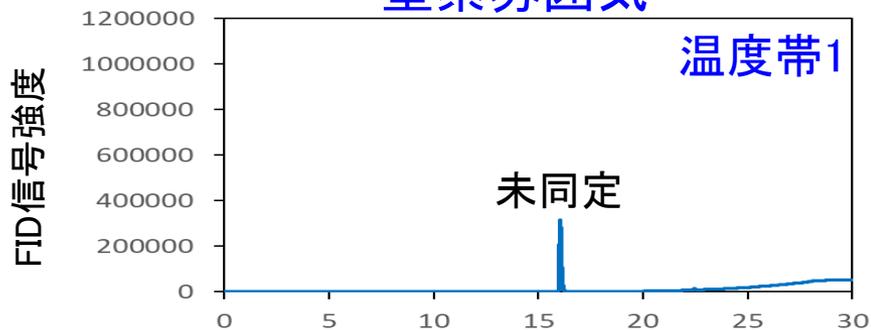


試料	H ₂ O発生量 (wt%)*					
	窒素雰囲気			酸素／窒素混合雰囲気		
	温度帯1	温度帯2	温度帯3	温度帯1	温度帯2	温度帯3
難燃性エチレン プロピレンゴム	0.5	1.2	2.9	1.6	4.0	29
特殊クロロプレンゴム	0.8	2.6	2	1.3	3.9	12
難燃性特殊耐熱ビニル	7.6	2.5	1.4	11	6.8	2.4
ウレタン	0.7	4.6	2.2	1	24	14

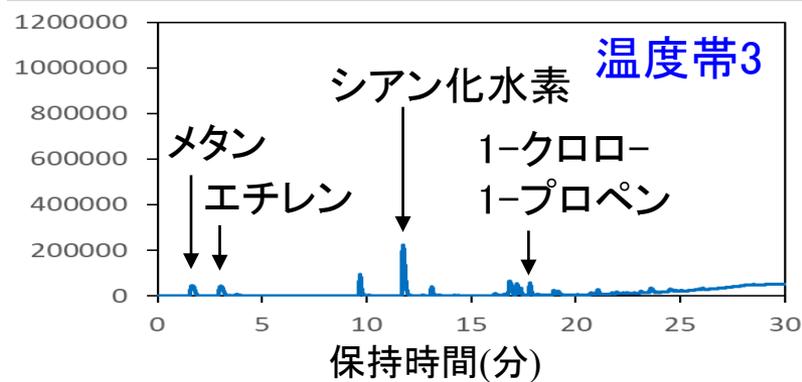
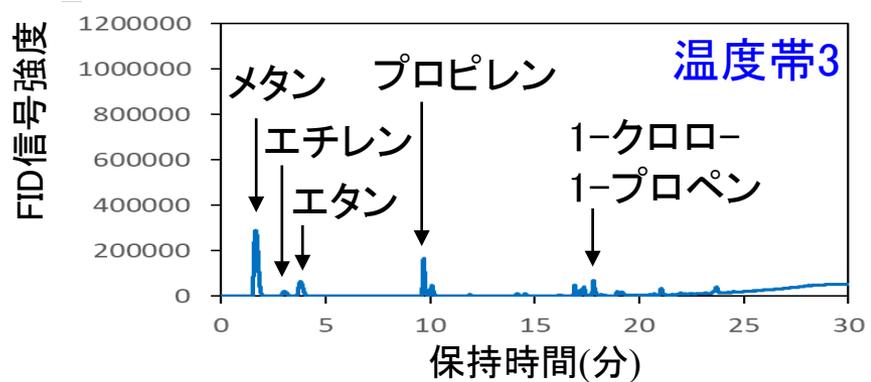
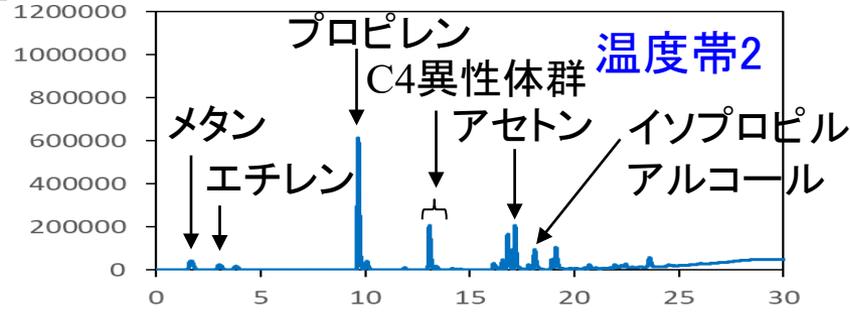
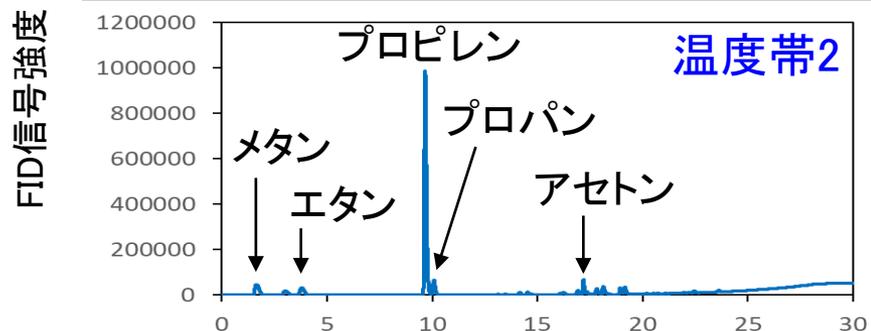
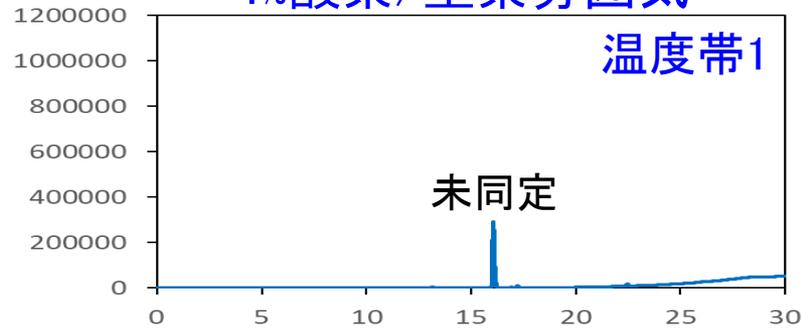
* : H₂O発生量 (wt%) = H₂O定量値 (mg) / 試料重量 (1 mg) × 100

ガス成分の推定(ウレタン)

窒素雰囲気

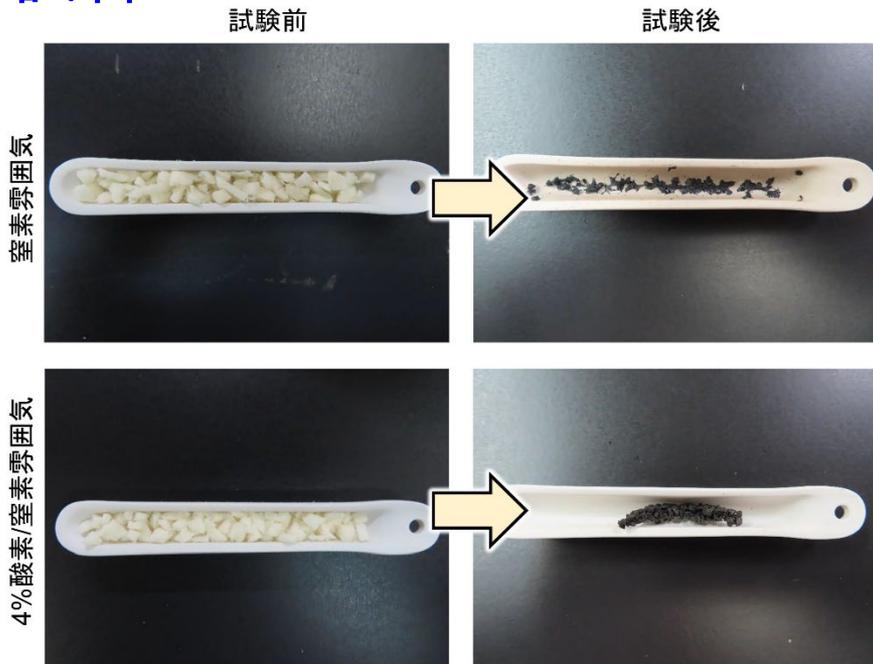


4%酸素/窒素雰囲気

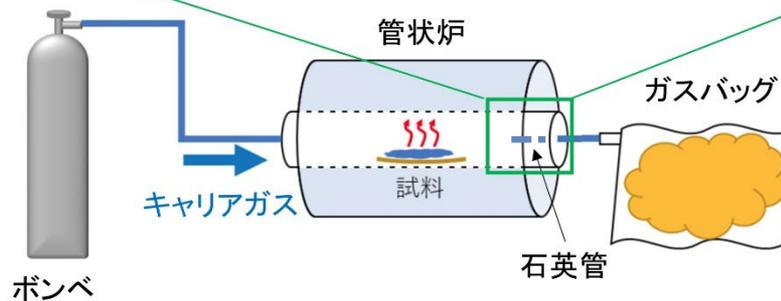
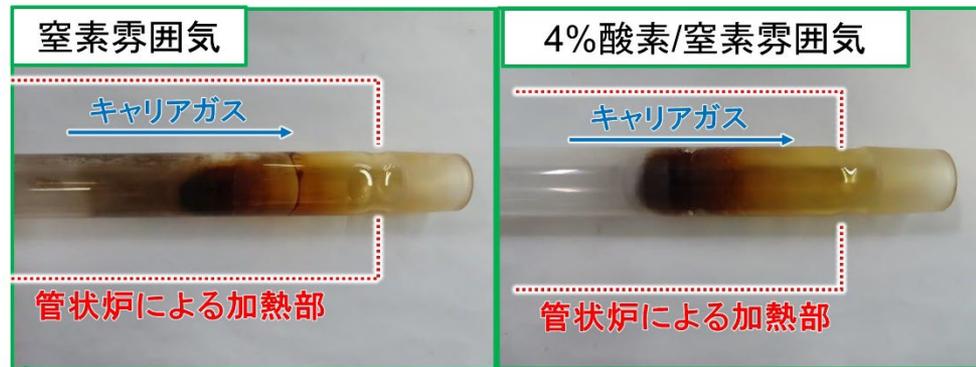


・1試料あたり10~15個のピークに相当する化合物を推定した後、定量した。

試料



石英管



- ・炭化した試料と見られる物質が試料台に残存。
- ・管状炉とガスバッグをつなぐ配管(石英管)内にタール状の物質が付着。
→熱分解ガス中の高沸点成分が、キャリアガス温度の低下にともなって凝縮したものと推定。

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℃	250～ 420℃	420～ 580℃	合計	室温～ 250℃	250～ 420℃	420～ 680℃	合計
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 中の酸素を雰囲気由来とし、これらの生成量から酸素量を除いた場合の合計									33.0

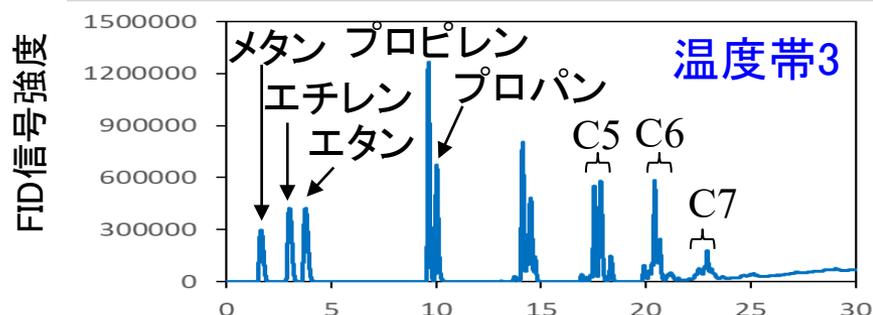
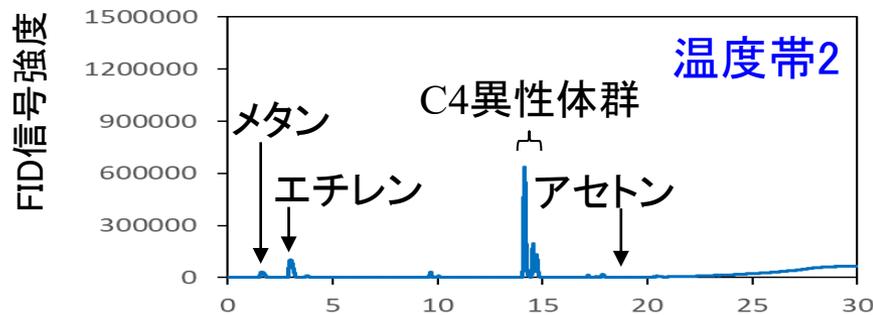
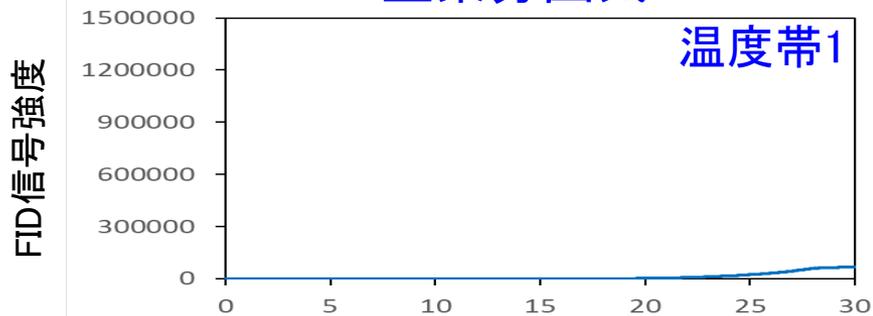
$$* \text{成分ガスの発生量 (wt\%)} = \frac{\text{ガスバッグ中の濃度 (g/L)} \times (\text{供給ガス流量 (L/min)} \times \text{ガス捕集時間 (min)})}{\text{試料の初期重量 (g)}} \times 100$$

- ・無機成分 (H₂O、CO、CO₂) の量が多く、低分子量有機成分は微量。
- ・重量減少に比べてガス生成量が少ないのは、タール状物質の生成によるものと推定。

参考資料

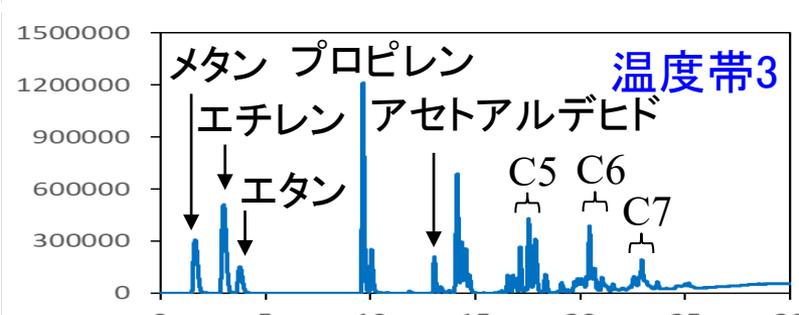
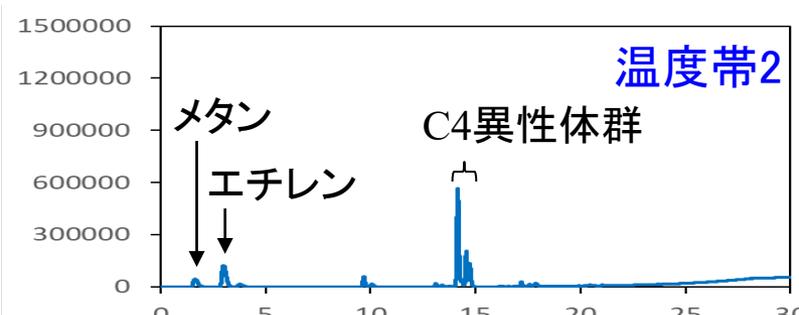
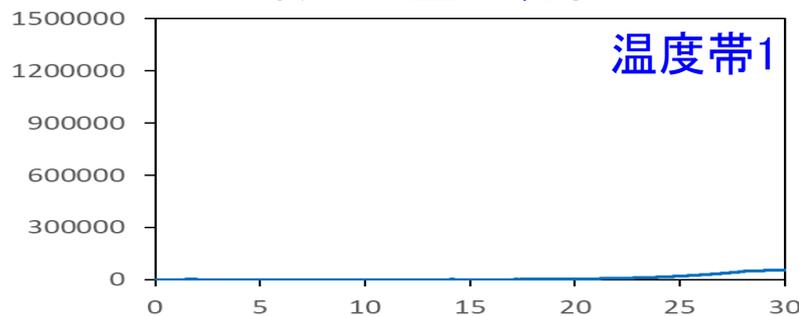
ガス成分の推定(難燃性エチレンプロピレンゴム)

窒素雰囲気



保持時間(分)

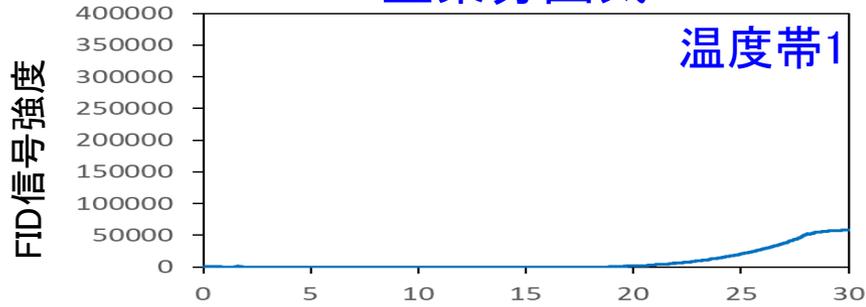
4%酸素/窒素雰囲気



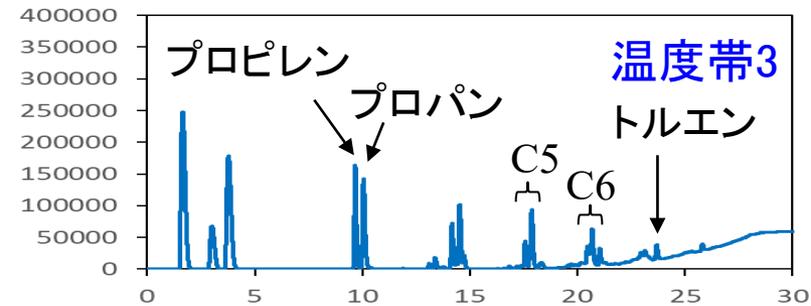
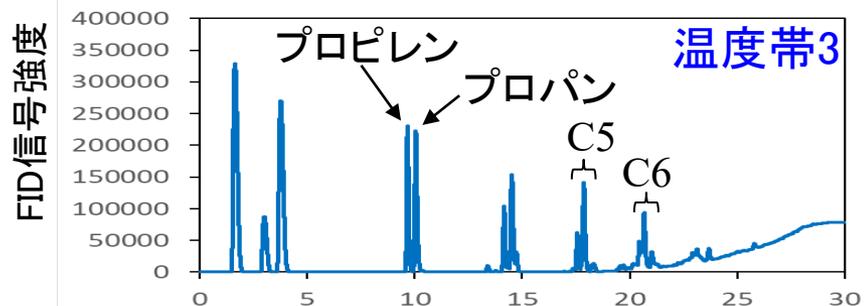
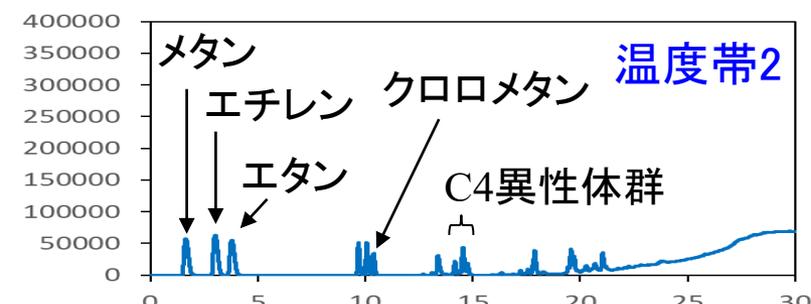
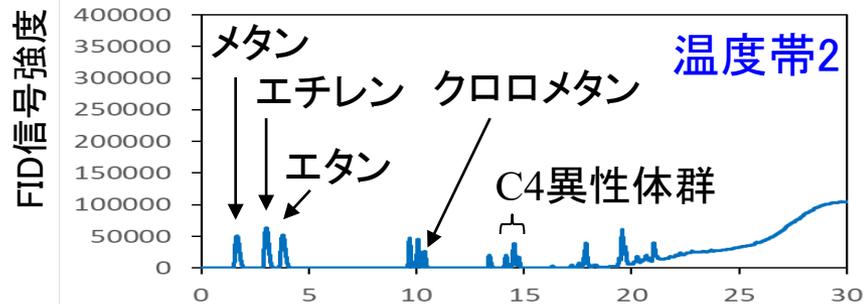
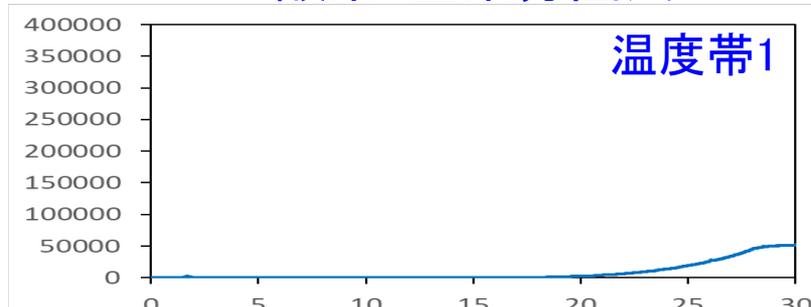
保持時間(分)

ガス成分の推定(特殊クロロプレンゴム)

窒素雰囲気



4%酸素/窒素雰囲気

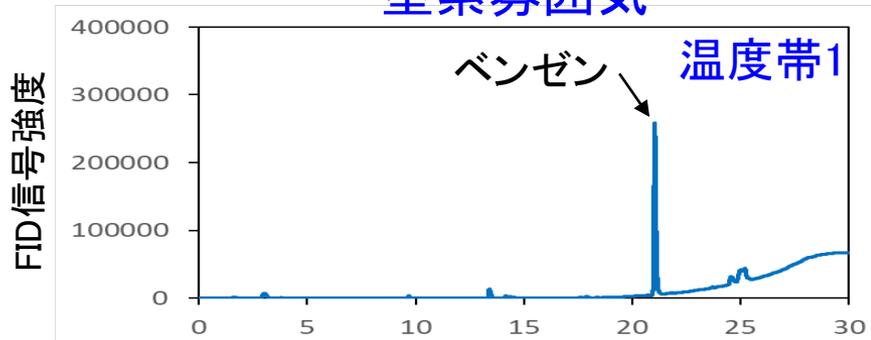


保持時間(分)

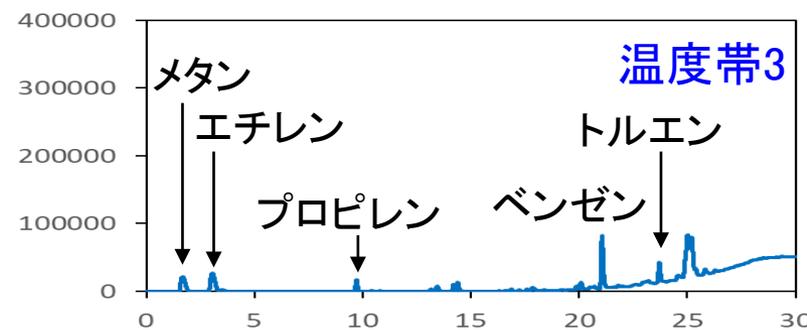
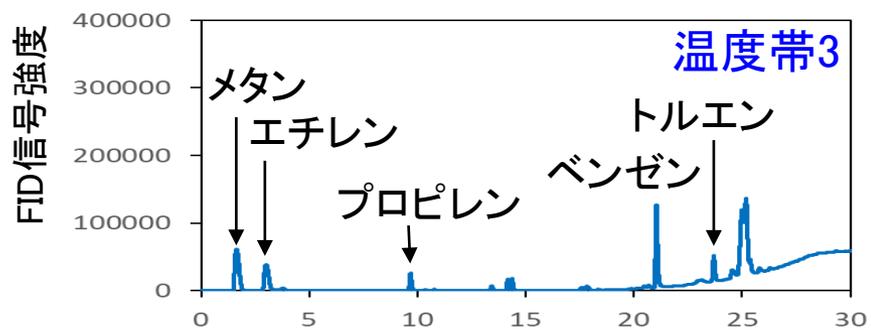
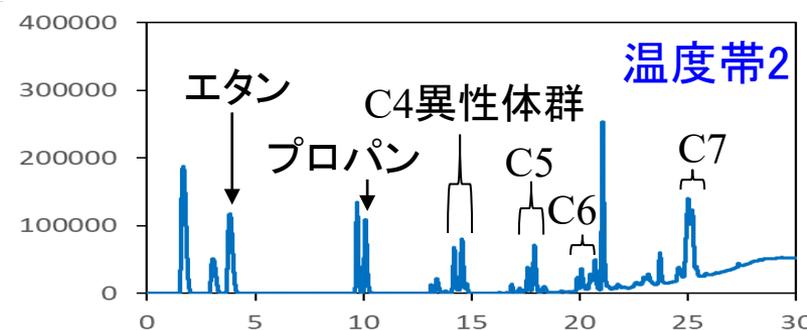
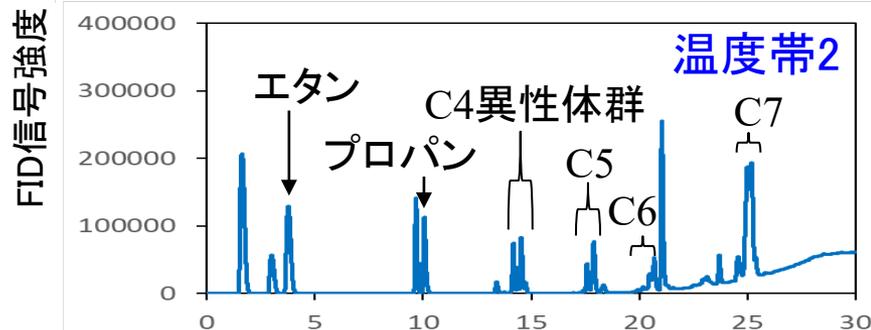
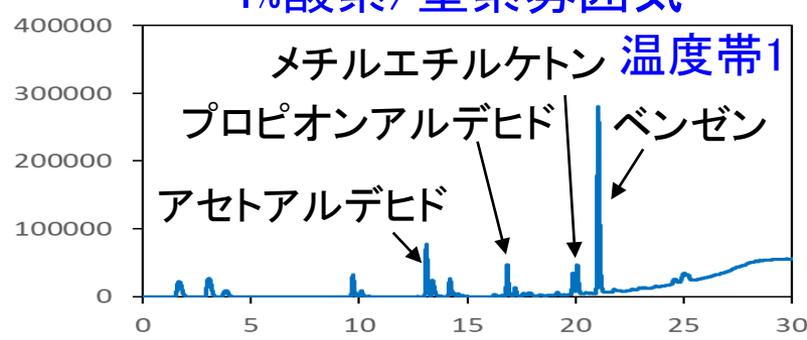
保持時間(分)

ガス成分の推定(難燃性特殊耐熱ビニル)

窒素雰囲気



4%酸素/窒素雰囲気

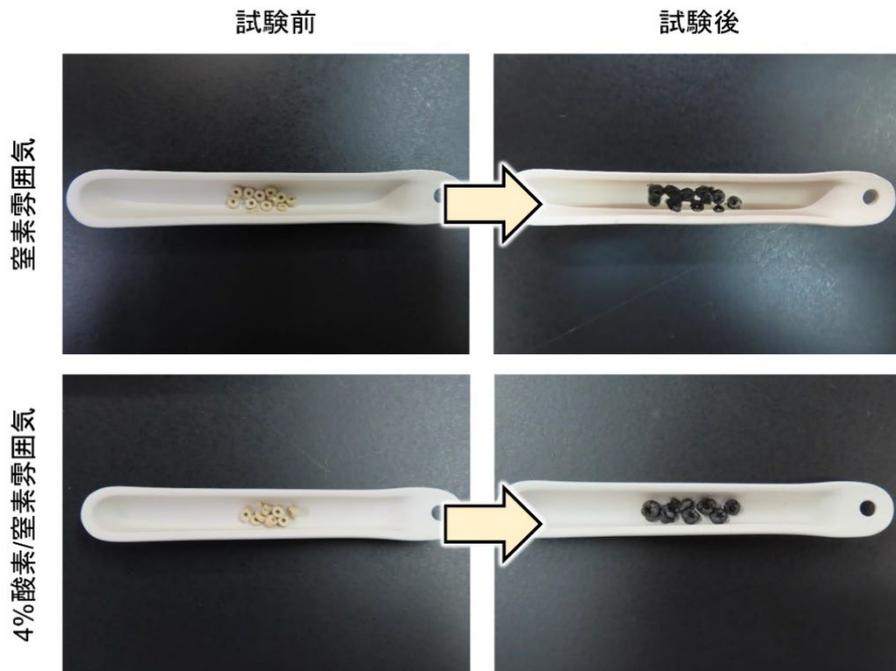


保持時間(分)

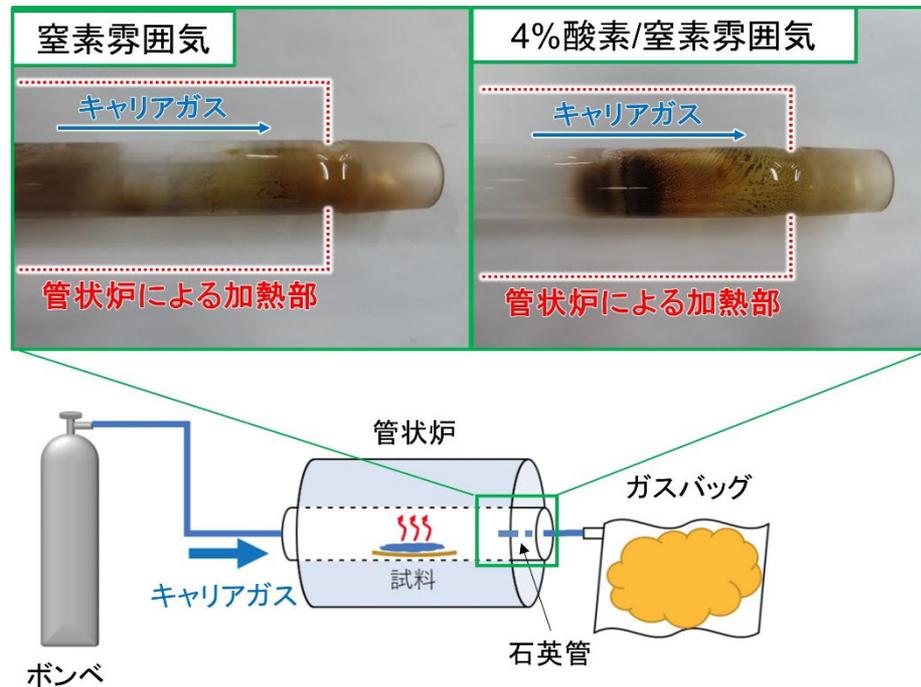
保持時間(分)

試験後の試料及びガス配管の様子(難燃性エチレンプロピレンゴム)

試料



ガス配管

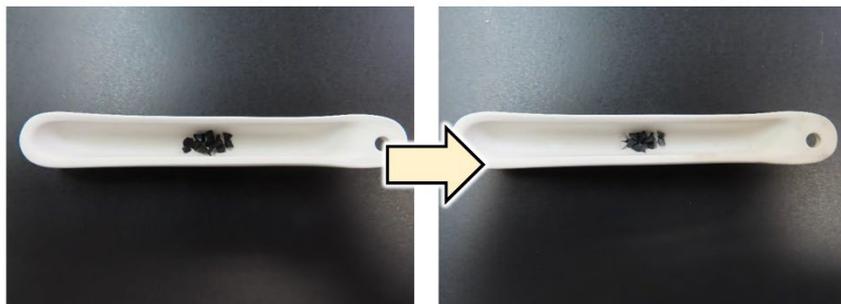


試料

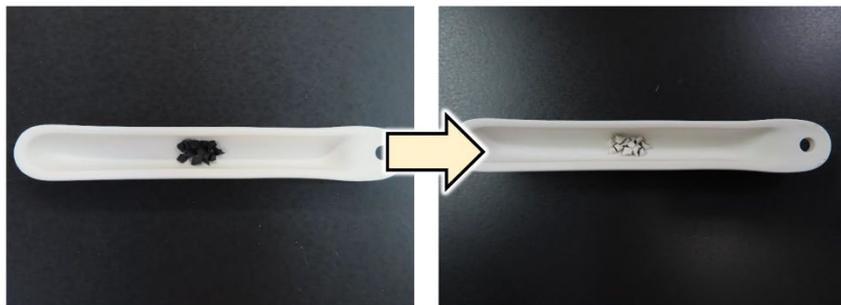
試験前

試験後

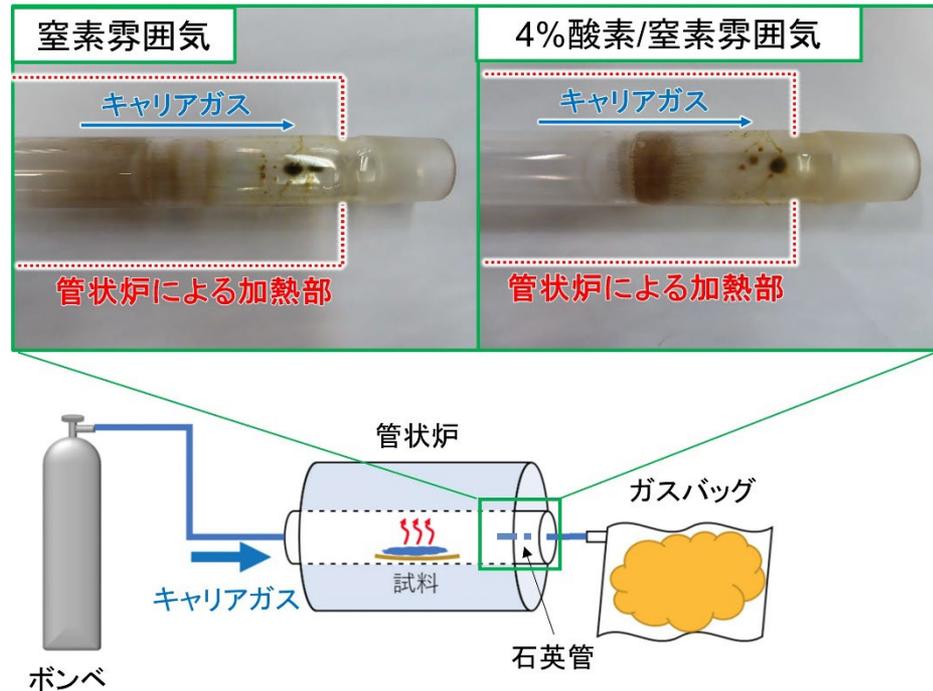
窒素雰囲気



4%酸素/窒素雰囲気

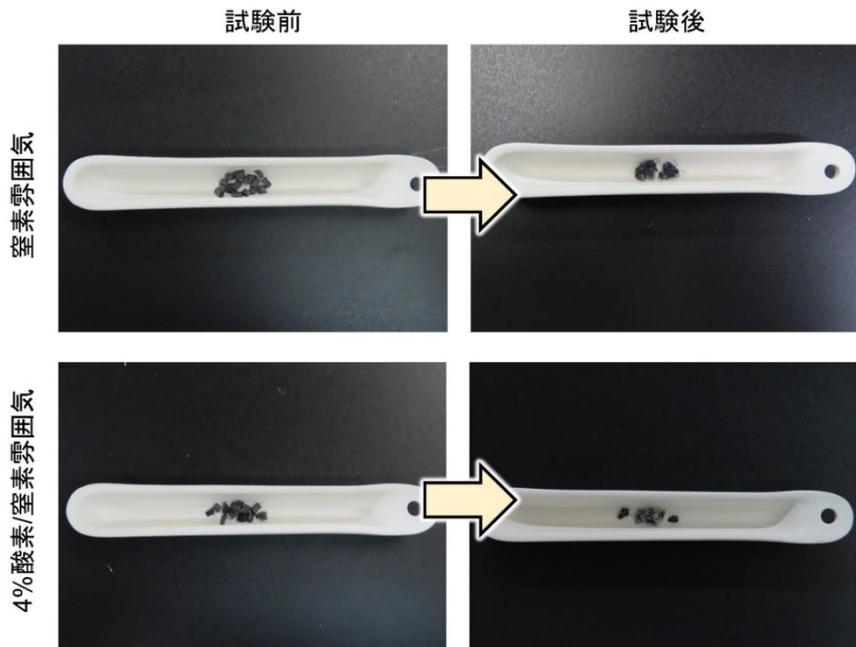


ガス配管

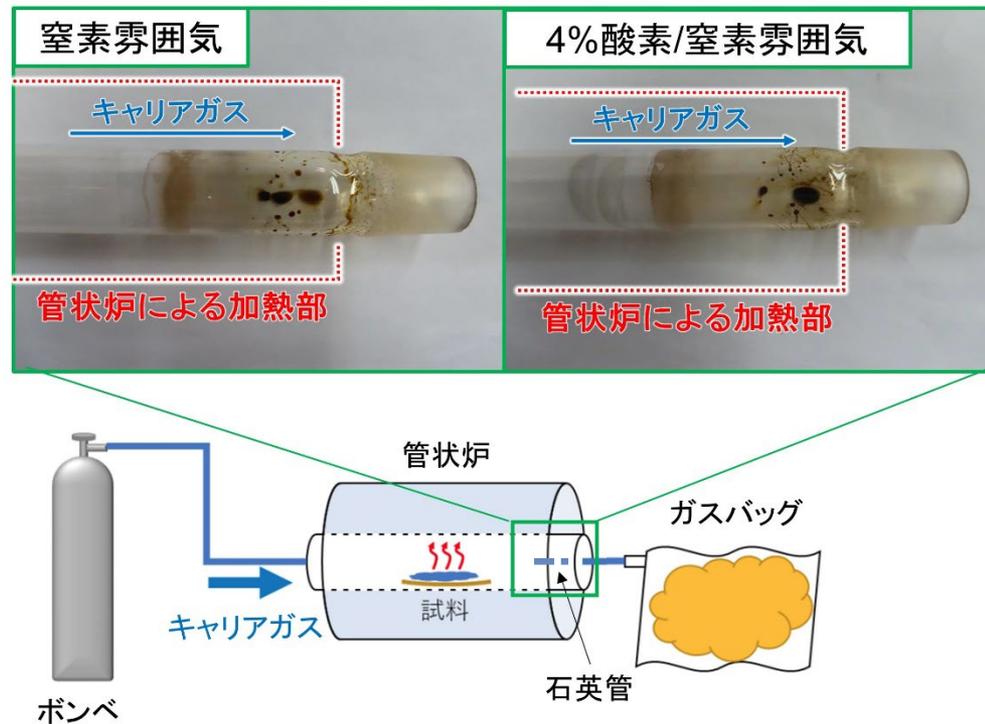


試験後の試料及びガス配管の様子(難燃性特殊耐熱ビニル)

試料



ガス配管



定量分析結果のまとめ(難燃性エチレンプロピレンゴム)

	(wt%)	窒素雰囲気			合計	4%酸素/窒素雰囲気			合計
		室温～	320～	400～		室温～	320～	400～	
		320℃	400℃	500℃		320℃	400℃	680℃	
試験後の重量減少	ΔTG	2.9	14	55	71.9	1.9	16	56	73.9
	管状炉	—			66.2	—			71.2
生成物量*	H ₂ O	0.5	1.2	2.9	4.6	1.6	4	29	34.6
	CO	< 1	< 1	< 1	0	< 1	< 1	4	4
	CO ₂	< 1	< 1	< 1	0	< 1	< 1	15	15
	C1有機物	< 0.1	< 0.1	0.3	0.3	< 0.1	< 0.1	0.5	0.5
	C2有機物	< 0.1	< 0.1	0.6	0.6	< 0.1	< 0.1	1.4	1.4
	C3有機物	< 0.1	< 0.1	0.8	0.8	< 0.1	< 0.1	1.2	1.2
	C4有機物	< 0.1	0.3	0.8	1.1	< 0.1	0.3	1.1	1.4
	C5有機物	< 0.1	< 0.1	0.6	0.6	< 0.1	< 0.1	0.8	0.8
	C6有機物	< 0.1	< 0.1	0.4	0.4	< 0.1	< 0.1	0.5	0.5
	C7有機物	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	0.3	0.3
	合計				8.50				59.7
	H ₂ O、CO、CO ₂ 中の酸素を雰囲気由来とし、これらの生成量から酸素量を除いた場合の合計								15.8

定量分析結果のまとめ(特殊クロロプレンゴム)

	(wt%)	窒素雰囲気			合計	4%酸素/窒素雰囲気			合計
		室温～	310～	400～		室温～	310～	400～	
		310℃	400℃	530℃		310℃	400℃	600℃	
試験後の重量減少	ΔTG	6.7	20	22	48.7	7	16	46	69
	管状炉	—			40	—			54.7
生成物量*	H ₂ O	0.8	2.6	2	5.4	1.3	3.9	12	17.2
	CO	< 1	< 1	< 1	0	< 1	< 1	2	2
	CO ₂	< 1	< 1	< 1	0	< 1	< 1	17	17
	C1有機物	< 0.1	< 0.1	0.4	0.4	< 0.1	< 0.1	0.4	0.4
	C2有機物	< 0.1	< 0.1	0.3	0.3	< 0.1	< 0.1	0.4	0.4
	C3有機物	< 0.1	< 0.1	0.2	0.2	< 0.1	< 0.1	0.2	0.2
	C4有機物	< 0.1	< 0.1	0.2	0.2	< 0.1	< 0.1	0.2	0.2
	C5有機物	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1
	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				6.60				37.5
	H ₂ O、CO、CO ₂ 中の酸素を雰囲気由来とし、これらの生成量から酸素量を除いた場合の合計								8.70

定量分析結果のまとめ(難燃性特殊耐熱ビニル)

	(wt%)	窒素雰囲気			合計	4%酸素/窒素雰囲気			合計
		室温～	380～	560～		室温～	380～	560～	
		380℃	560℃	800℃		380℃	560℃	800℃	
試験後の重量減少	ΔTG	51	11	13	75	50	10	23	83
	管状炉	—			52.9	—			57.5
生成物量*	H ₂ O	7.6	2.5	1.4	11.5	11	6.8	2.4	20.2
	CO	< 1	< 1	3	3	< 1	< 1	< 1	0
	CO ₂	4	2	7	13	5	11	25	41
	C1有機物	< 0.1	0.3	0.1	0.4	< 0.1	0.3	< 0.1	0.3
	C2有機物	< 0.1	0.2	< 0.1	0.2	< 0.1	0.2	< 0.1	0.2
	C3有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0
	C4有機物	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1
	C5有機物	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	0.1
	C6有機物	0.3	0.2	0.1	0.6	0.4	0.2	< 0.1	0.6
	C7有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0
	合計				28.9				62.5
	H ₂ O、CO、CO ₂ 中の酸素を雰囲気由来とし、これらの生成量から酸素量を除いた場合の合計								14.7