

BWR格納容器内有機材料 熱分解生成気体の分析 —結果速報—


2022年2月28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（以下、「事故分析検討会」）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（ドライウェル）内のケーブル、保温材等に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		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
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		$\text{R} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}'$

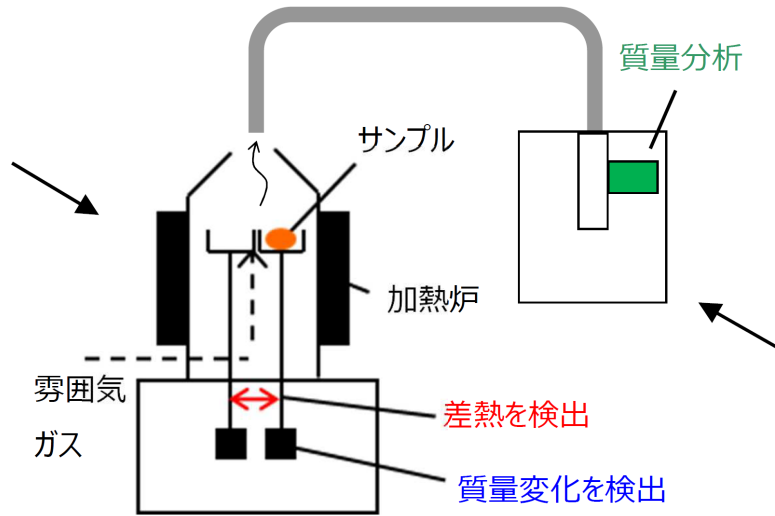
分析の流れ

- **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
 - ◆ 加熱温度はステップ1の結果に基づいて選定

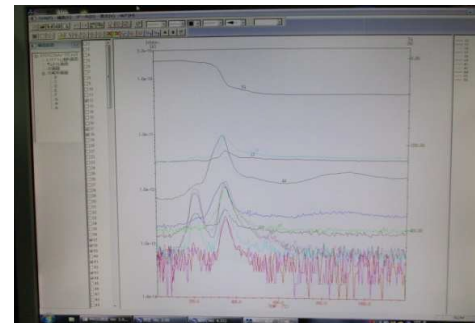
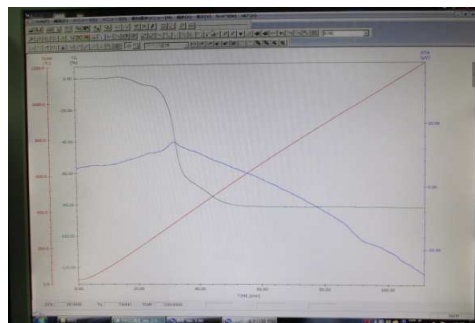
TG-DTA装置、MS分析装置と測定の概要



TG-DTA装置



MS分析装置



測定モニター (左: TG-DTA, 右: TG-MS)

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

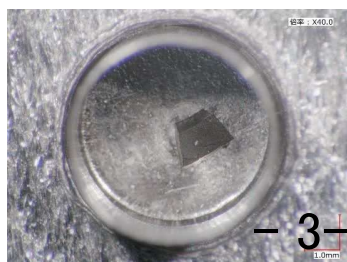
難燃性特殊
耐熱ビニル

ウレタン

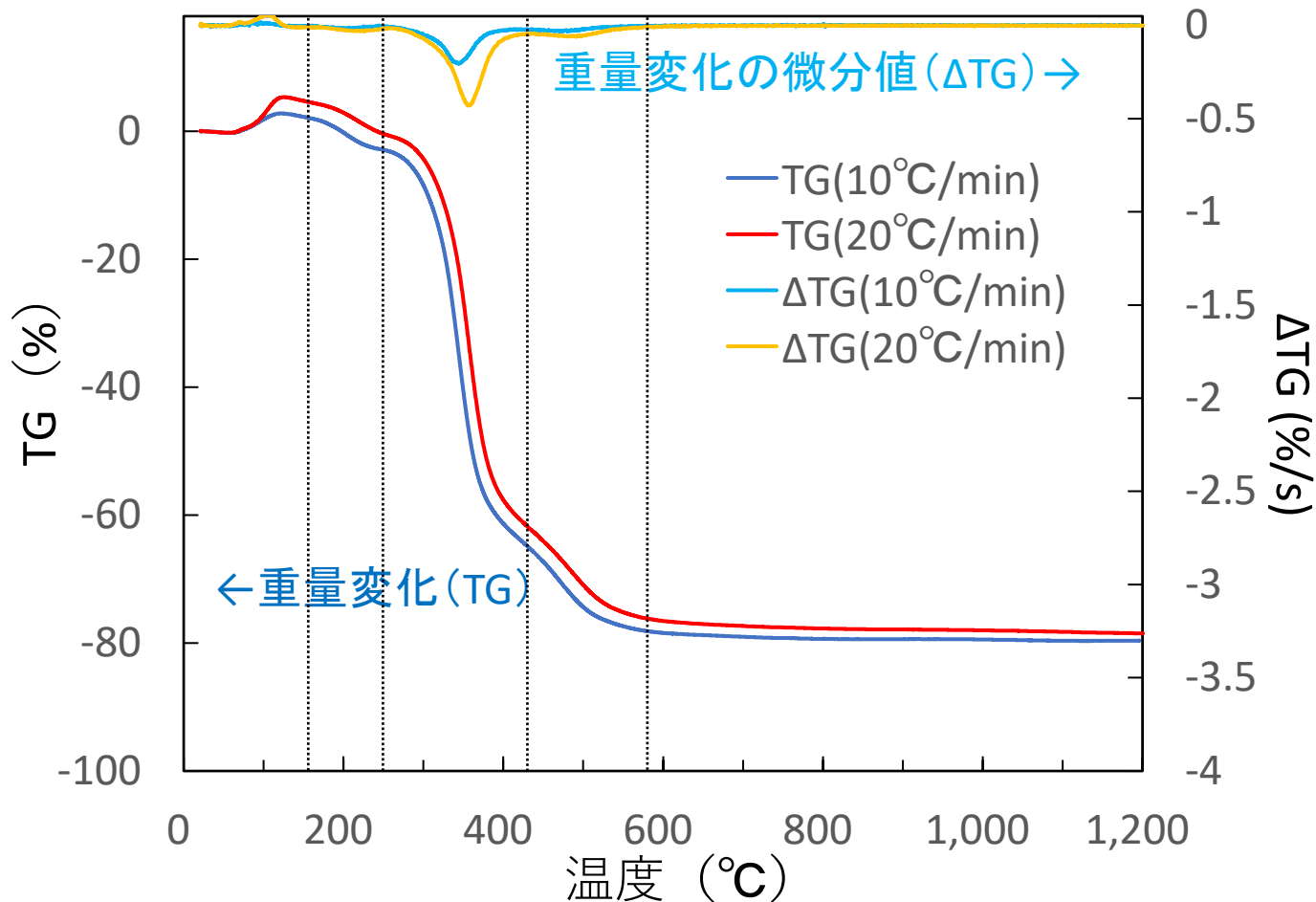
分析前



分析後



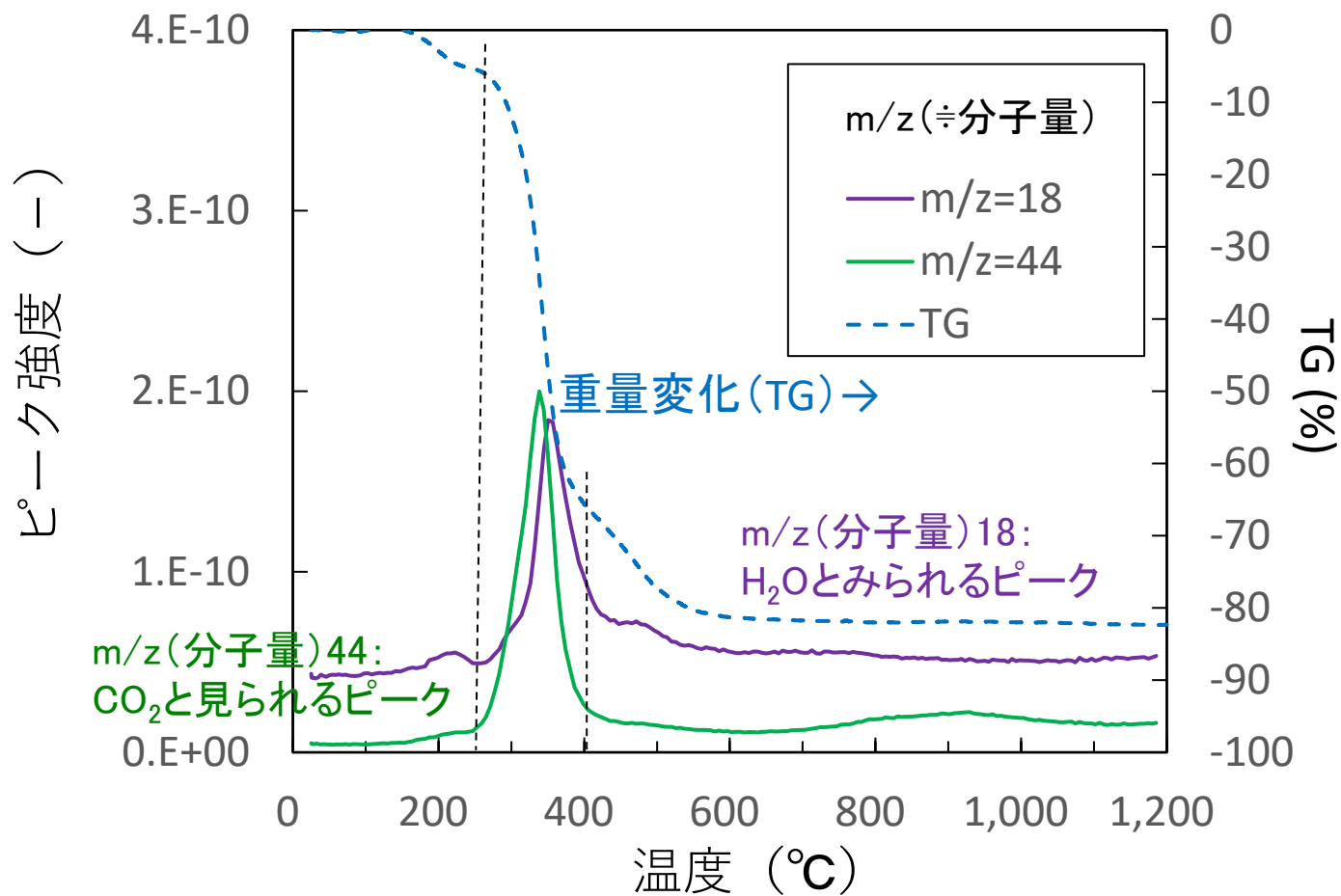
TG分析結果の例(ウレタン)



- ・160～250°C、250～420°C、420～580°Cで重量減少が見られた。

MS分析結果の例(ウレタン)

昇温速度10°C/分の結果



・400°C付近での重量減少では、CO₂及びH₂Oの生成が推定される。

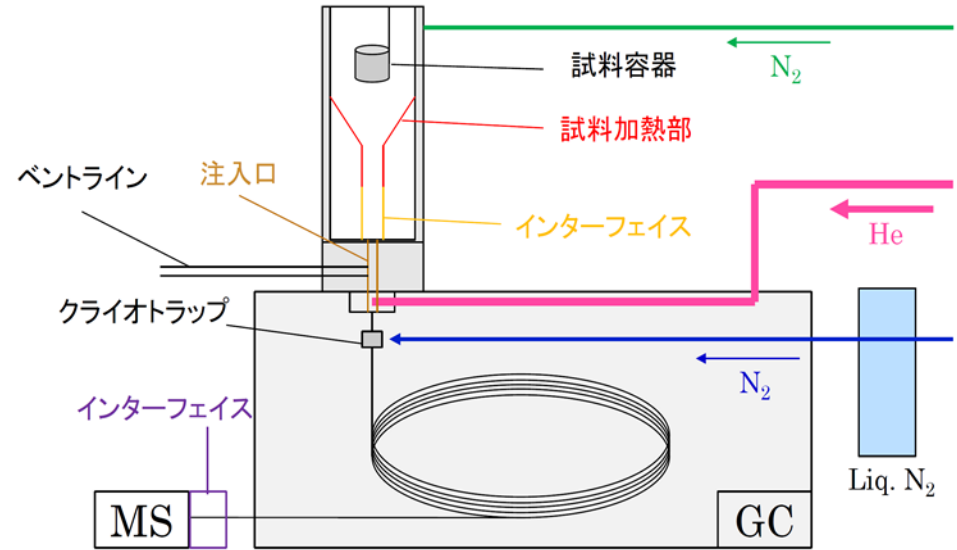
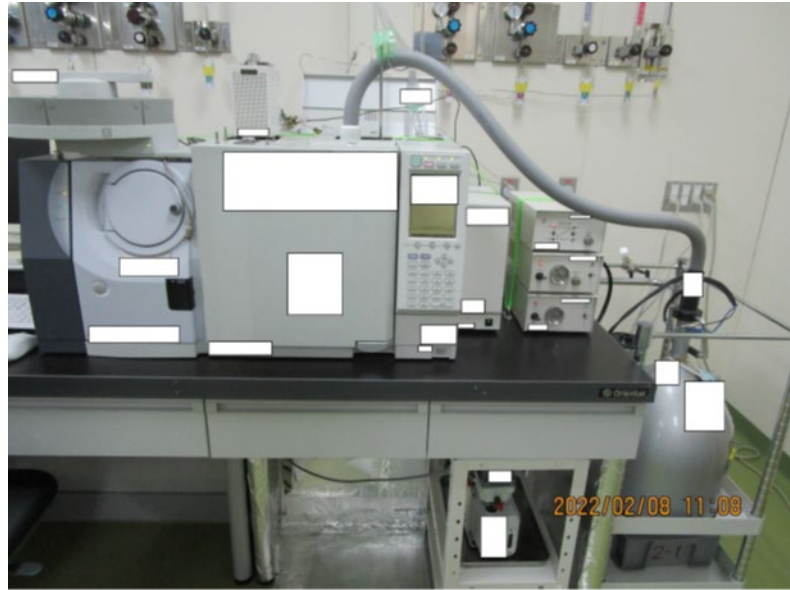
TG-MS分析のまとめ

- 各試料のTG分析結果は、いずれも東京電力HDによる分析結果と整合した。
- 顕著な重量減少が生じた温度範囲および1,200°Cでの重量減少割合は以下。

試料	重量減少が生じた温度範囲 (°C)			重量減少割合 (%)
	210~320	320~400	400~500	
難燃性エチレンプロピレンゴム	210~320	320~400	400~500	73
特殊クロロプレンゴム	230~310	310~410	410~530	50
難燃性特殊耐熱ビニル	280~380	380~560	560~800	72
ウレタン	160~250	250~420	420~580	80

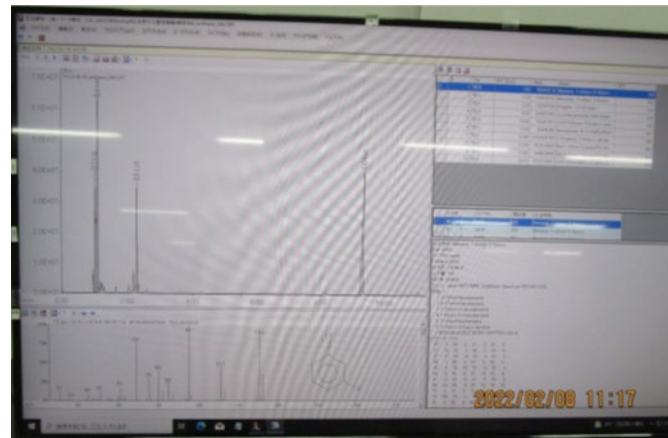
- 各試料とも、昇温速度(10°C/分、20°C/分)の違いによる、重量減少の温度範囲の違いは見られなかった。
- MS分析から、CO₂やH₂Oの生成が推定された。

熱分解GC-MS装置と測定の概要



測定の概要図

熱分解GC-MS装置



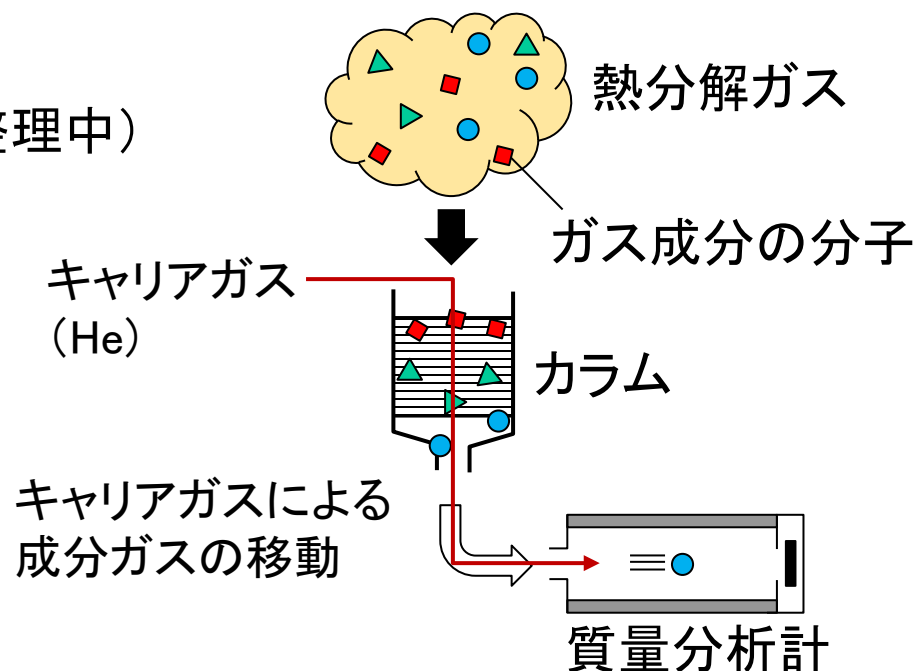
測定データ10 -

熱分解GC-MSによる定性分析

熱分解生成ガスを成分毎に分離して分析

分析条件

- 試料: ウレタン (他試料は分析結果整理中)
- 熱分解炉雰囲気: 窒素
- 熱分解ガス採取温度:
246°C、421°C、580°C
(TG分析結果から決定)
- キャリアガス: He

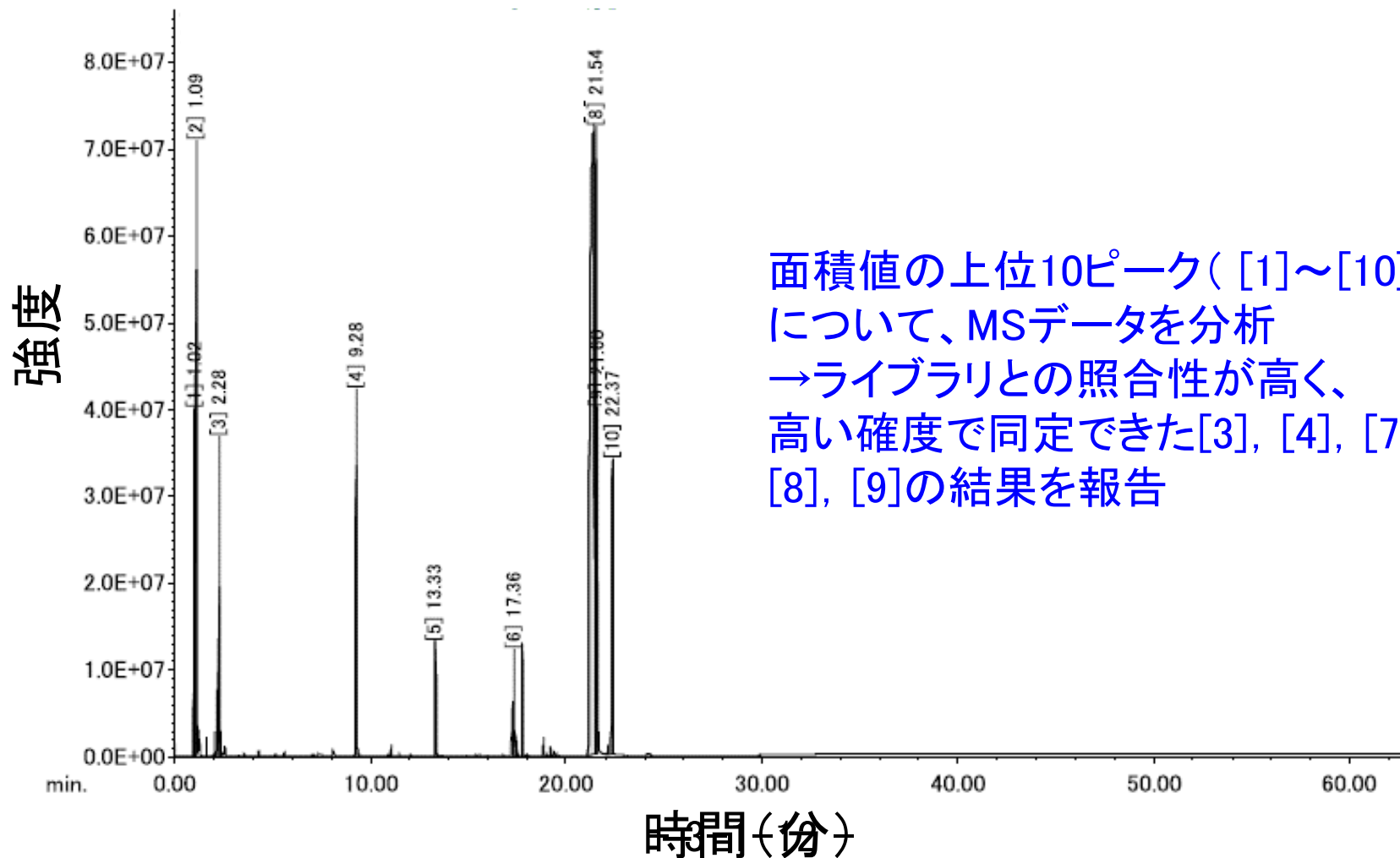


分析概要

- 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、ガス成分の分子量 (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(室温~246°C)

生成ガス成分を時間的に分離

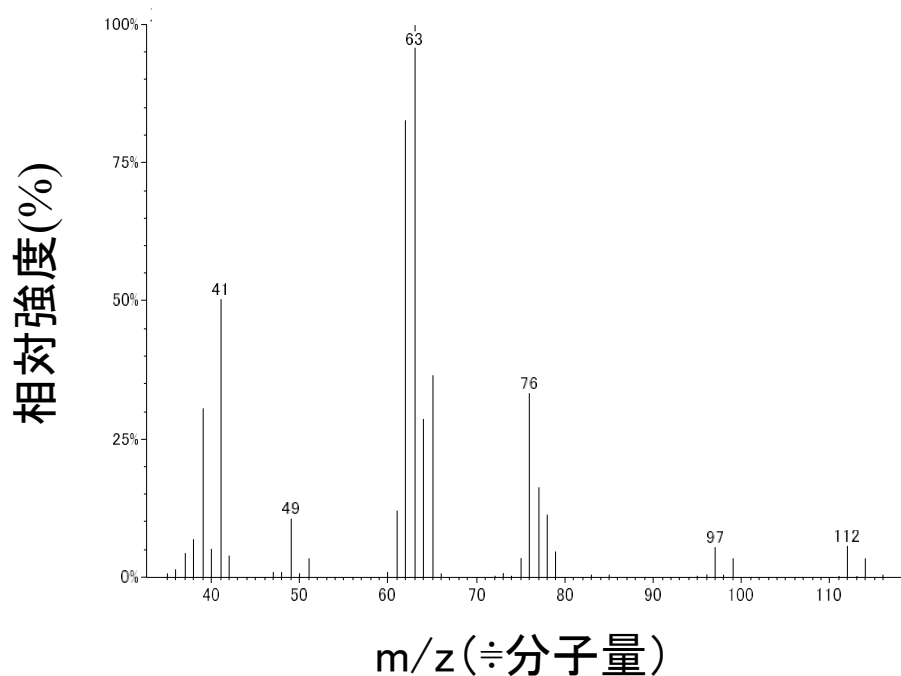


面積値の上位10ピーク([1]~[10])
 について、MSデータを分析
 →ライブラリとの照合性が高く、
 高い確度で同定できた[3], [4], [7],
 [8], [9]の結果を報告

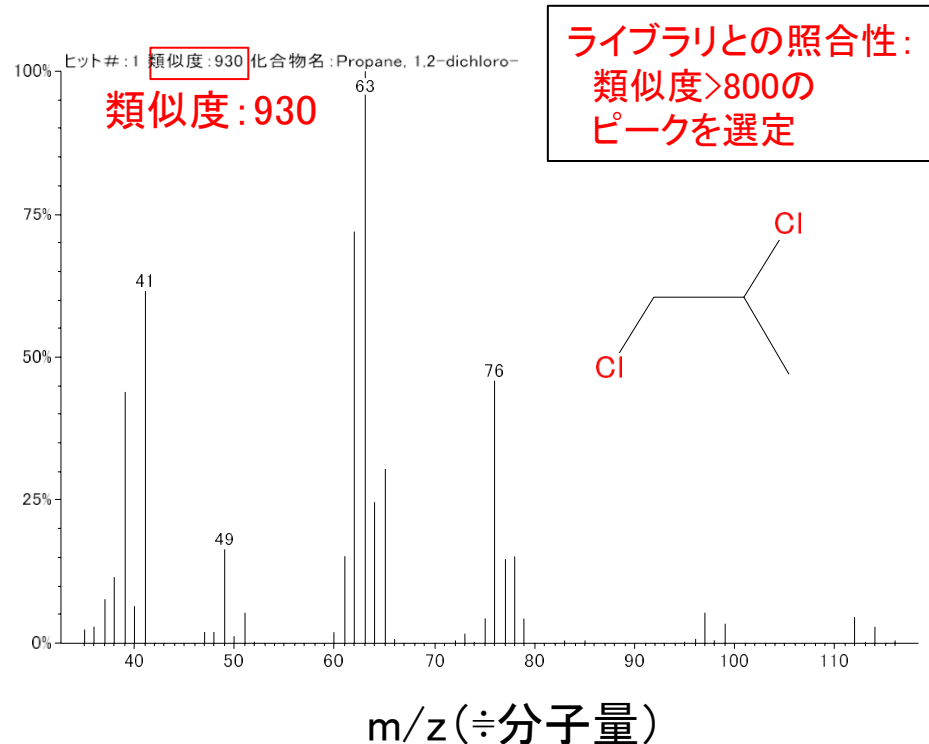
MSデータ解析結果の例(室温~246°C)

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



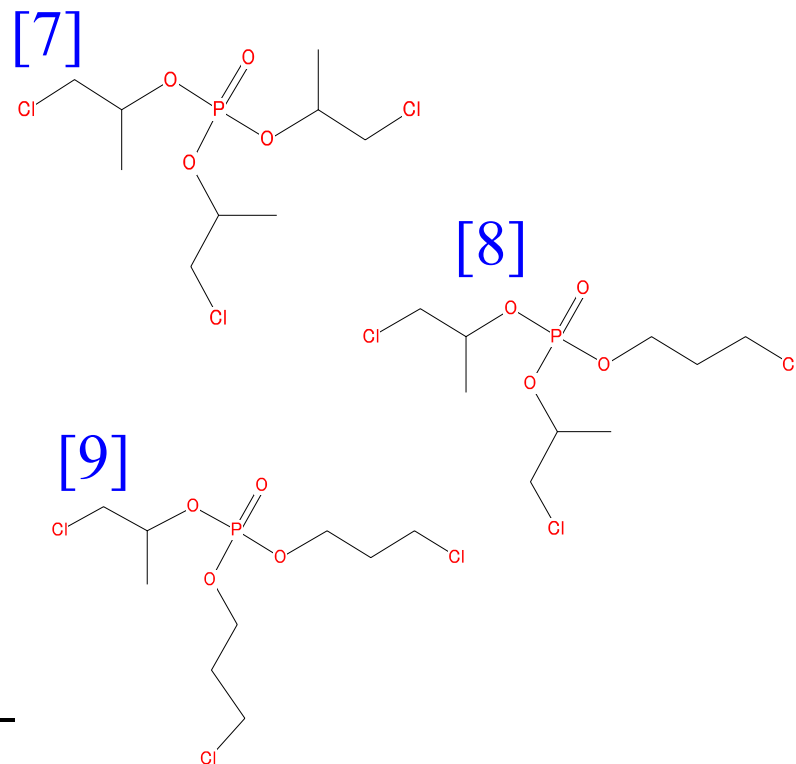
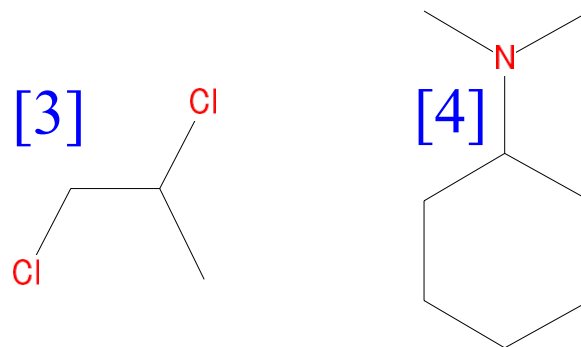
ライブラリデータ(照合結果)



・類似度の最も高い、1,2,3-ジクロロプロパンと推定。

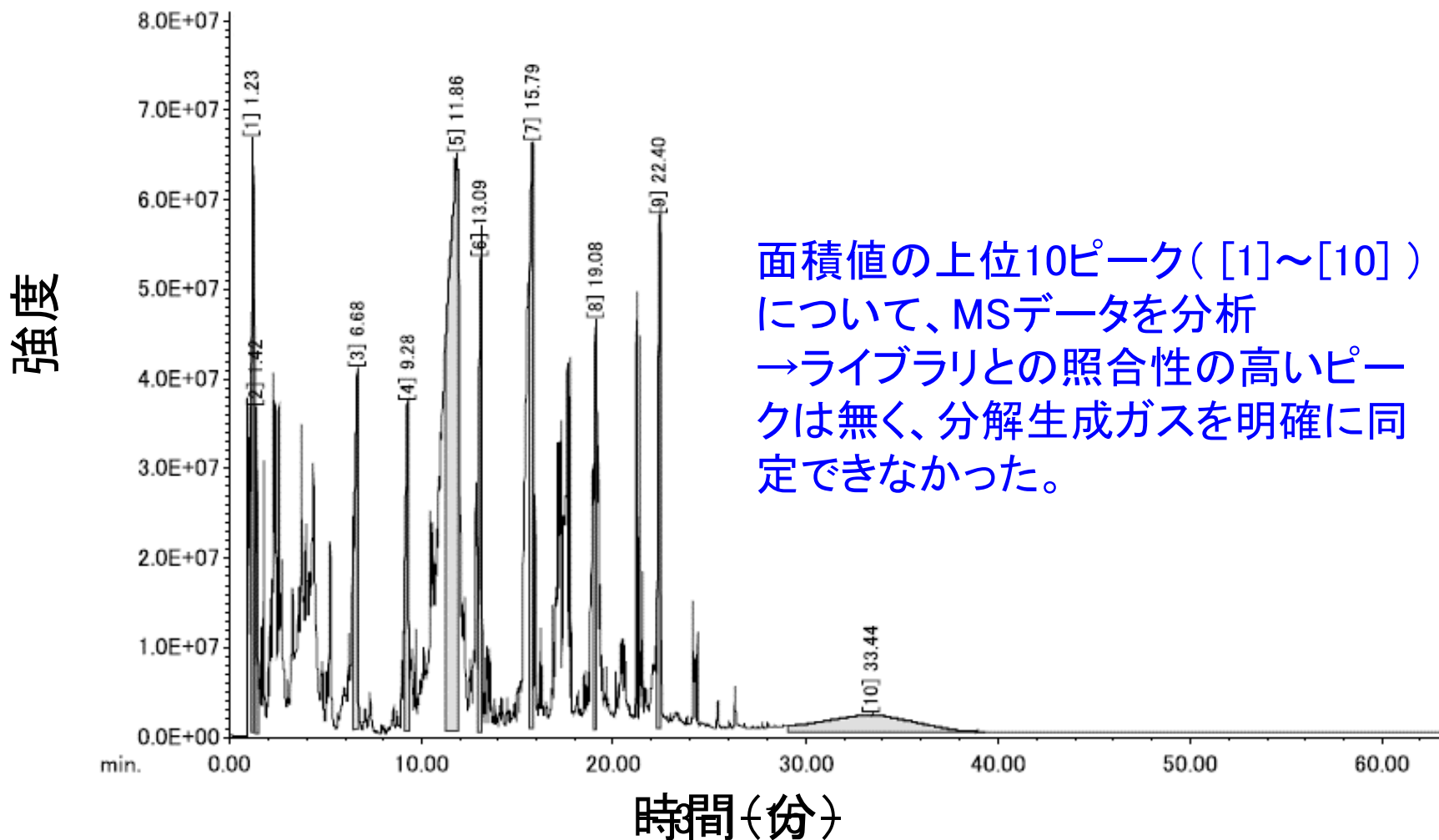
解析結果まとめ(室温~246°C)

ピーク No.	推定化合物	備考
[3]	1,2-ジクロロプロパン	ウレタンフォームの発泡剤
[4]	N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	硬質ウレタンの触媒
[7]	リン酸トリス[1-(クロロメチル)エチル]	リン酸エステル: ウレタンの難燃剤
[8]	リン酸ビス[1-(クロロメチル)エチル](3-クロロプロピル)	
[9]	リン酸ビス(3-クロロプロピル)[1-(クロロメチル)エチル]	



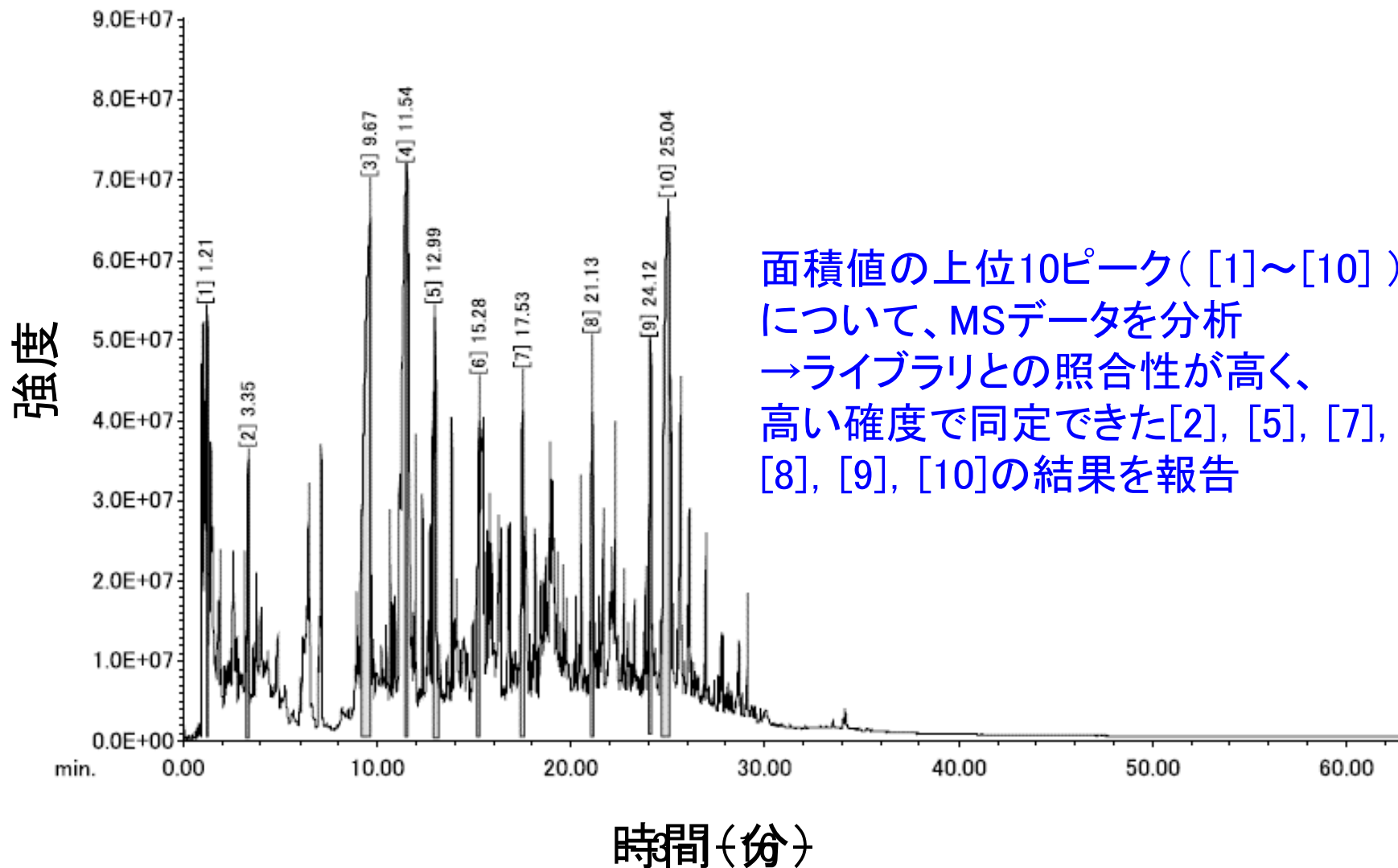
クロマトグラム(246~421°C)

生成ガス成分を時間的に分離



クロマトグラム(421~580°C)

生成ガス成分を時間的に分離

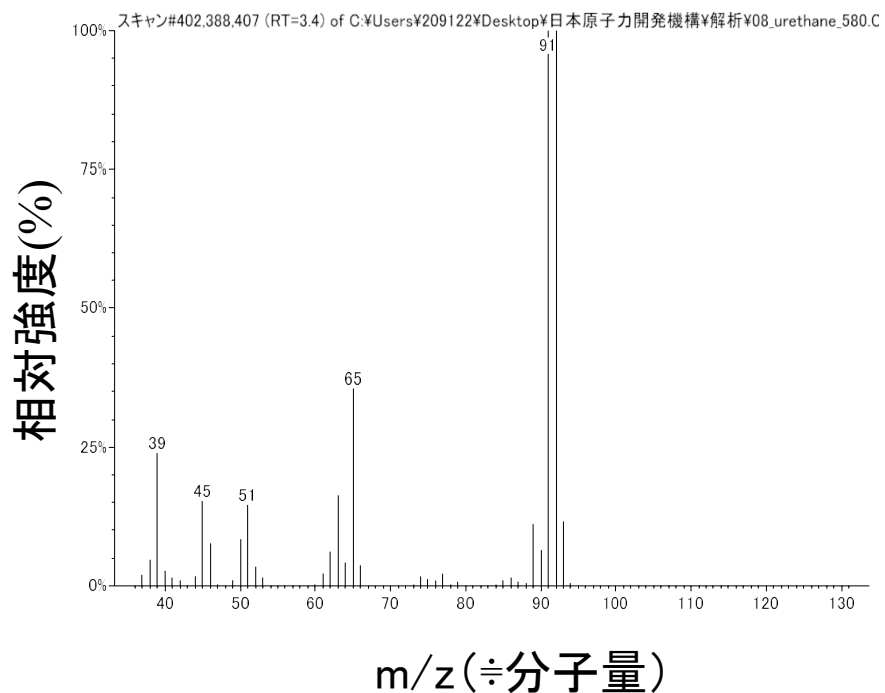


面積値の上位10ピーク([1]~[10])
 について、MSデータを分析
 →ライブラリとの照合性が高く、
 高い確度で同定できた[2], [5], [7],
 [8], [9], [10]の結果を報告

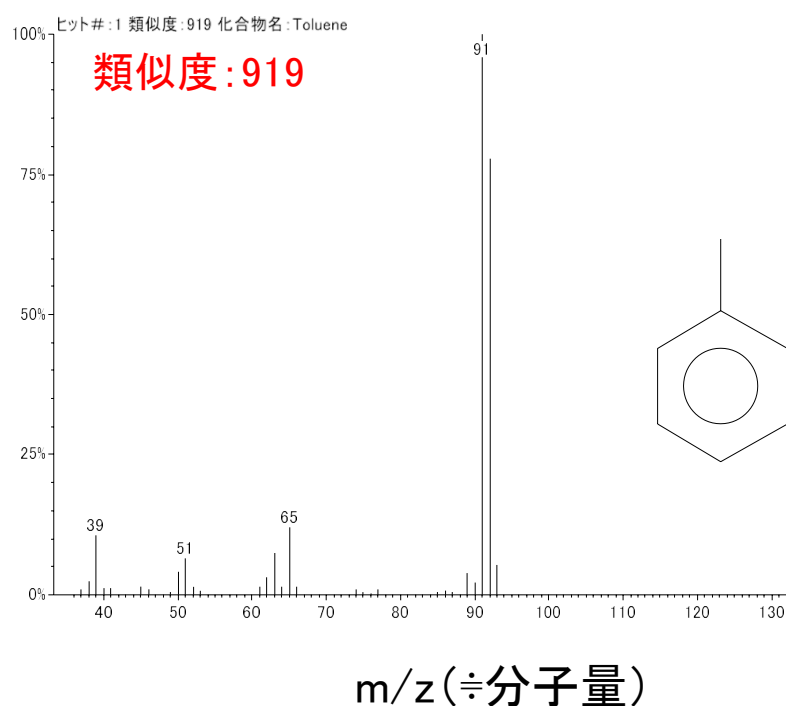
MSデータ解析結果の例(580°C)

ピーク[2]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)

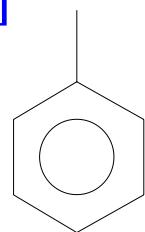


・類似度の最も高いトルエンと推定。

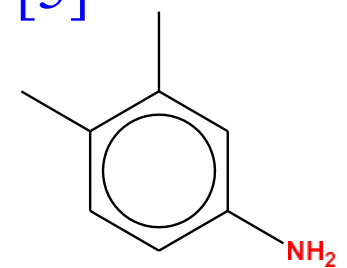
解析結果まとめ(580°C)

ピーク No.	推定化合物	備考
[2]	トルエン	ポリウレタンの原料であるトルエンジイソシアネートの原料
[5]	3,4-ジメチルアニリン	ウレタンの硬化剤
[7]	2,7-ジメチルキノリン	硬質ウレタンフォームの触媒
[8]	4-ベンジルアニリン	ウレタンの硬化剤
[9]	4,4'-メチレンジアニリン	([9]と[10]は構造が異なる可能性)
[10]	4,4'-メチレンジアニリン	

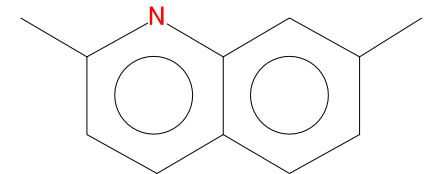
[2]



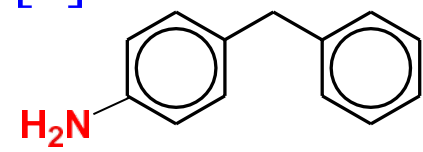
[5]



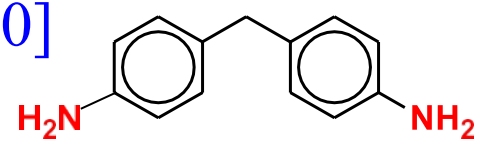
[7]



[8]



[9],[10]

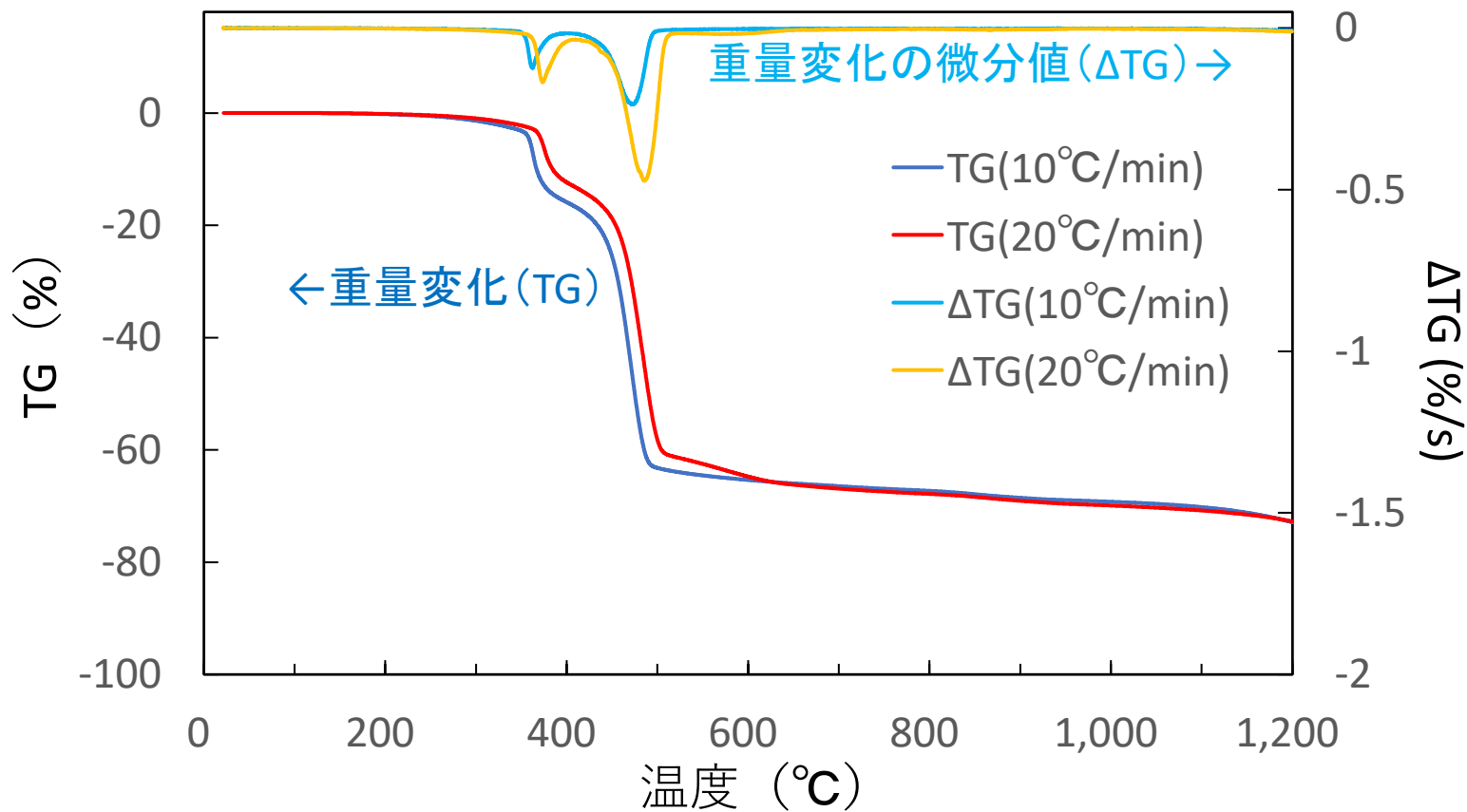


まとめ

- 以下の4試料について分析を実施
 - ◆ 難燃性エチレンプロピレングム：(PNケーブルの絶縁体)
 - ◆ 特殊クロロプロレングム：(PNケーブルのシース)
 - ◆ 難燃性特殊耐熱ビニル：(CVケーブルのシース)
 - ◆ ウレタン：(断熱材)
- TG-DTA-MS分析により、熱分解による重量減少が生じる温度範囲を把握するとともに、比較的低分子量の無機熱分解生成ガス成分(CO₂やH₂O)の発生を推定した。
- TGで把握した温度範囲を対象に、熱分解GC-MSによりウレタンの熱分解ガス成分を分離・分析した結果、リン酸エステル、アニリン化合物等の材料に由来する成分が推定された。
- 熱分解GC-MSについては全試料の分析を終了し、現在、ウレタン以外の3試料の分析結果を整理中。

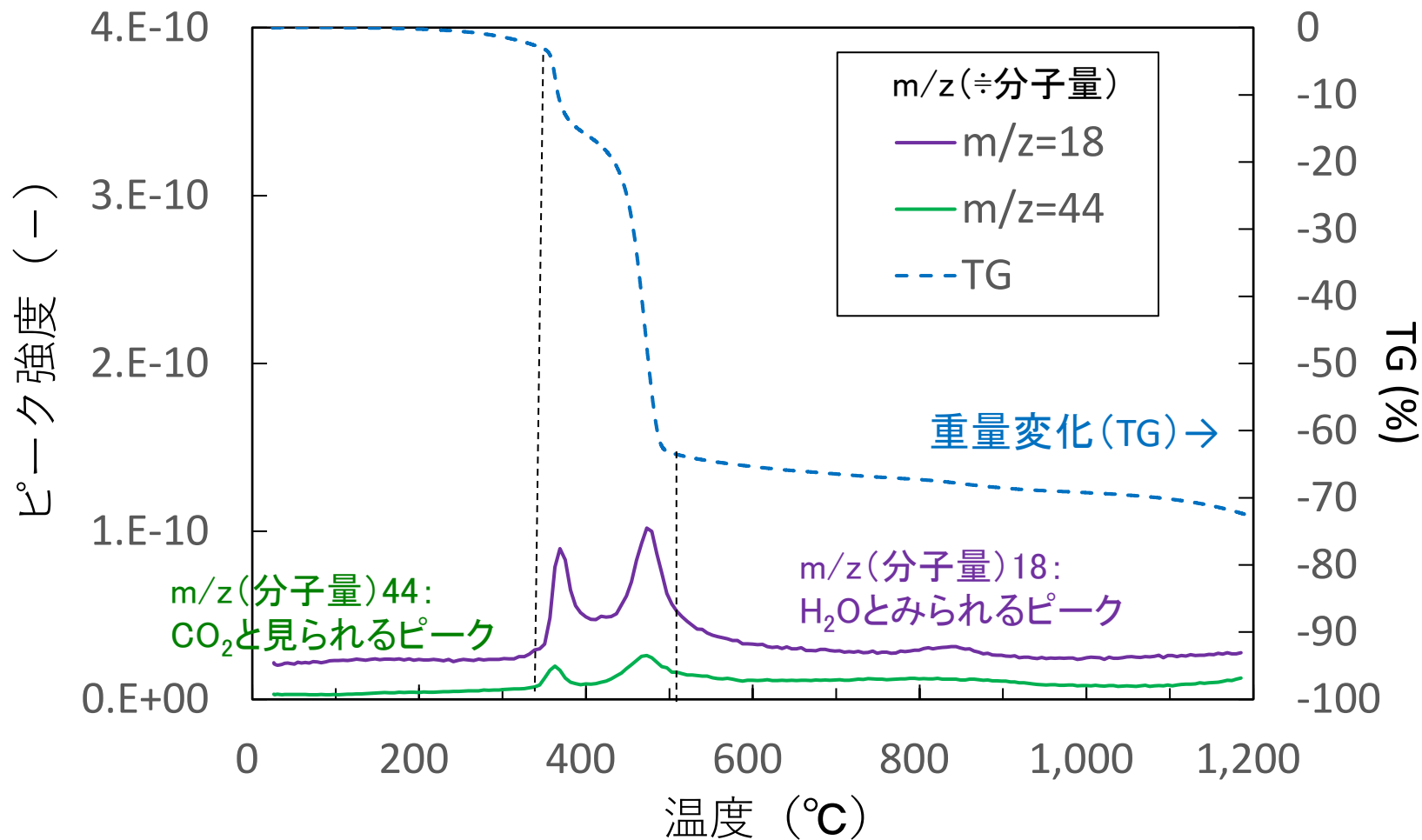
以下、参考資料

TG分析結果（難燃性エチレンプロピレンゴム）

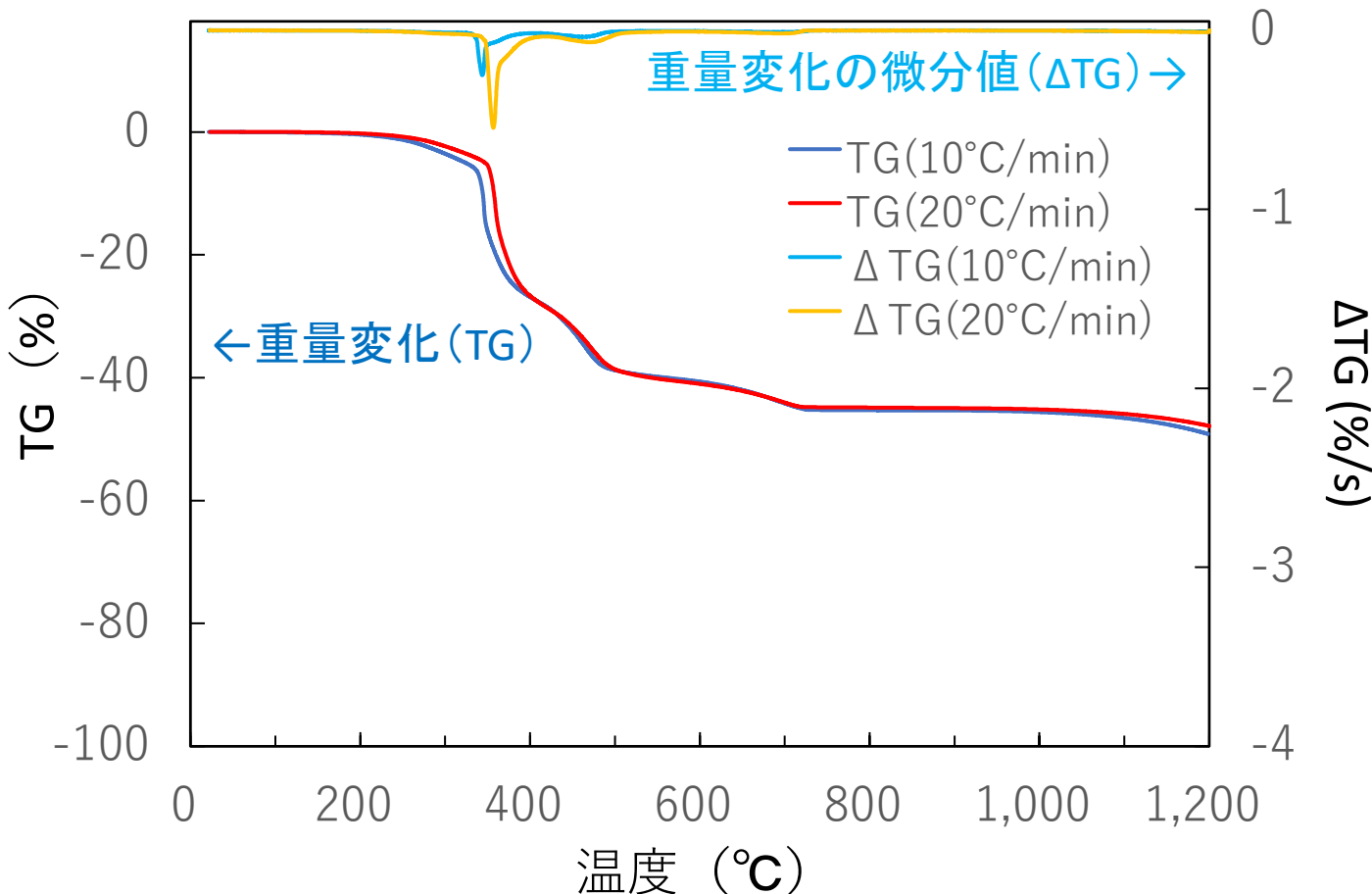


MS分析結果(難燃性エチレンプロピレンゴム)

昇温速度10°C/分の結果

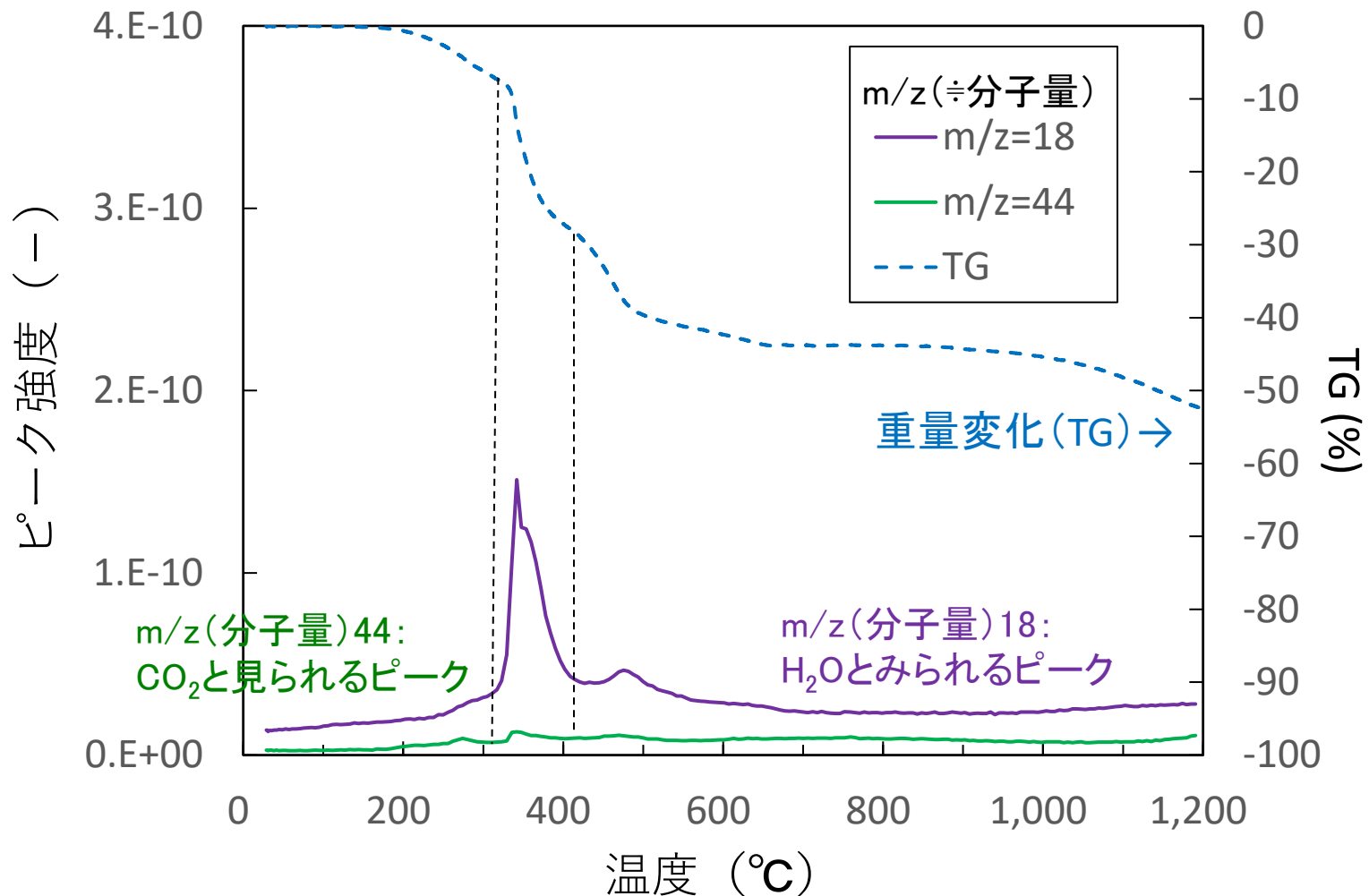


TG分析結果(特殊クロロpreneゴム)

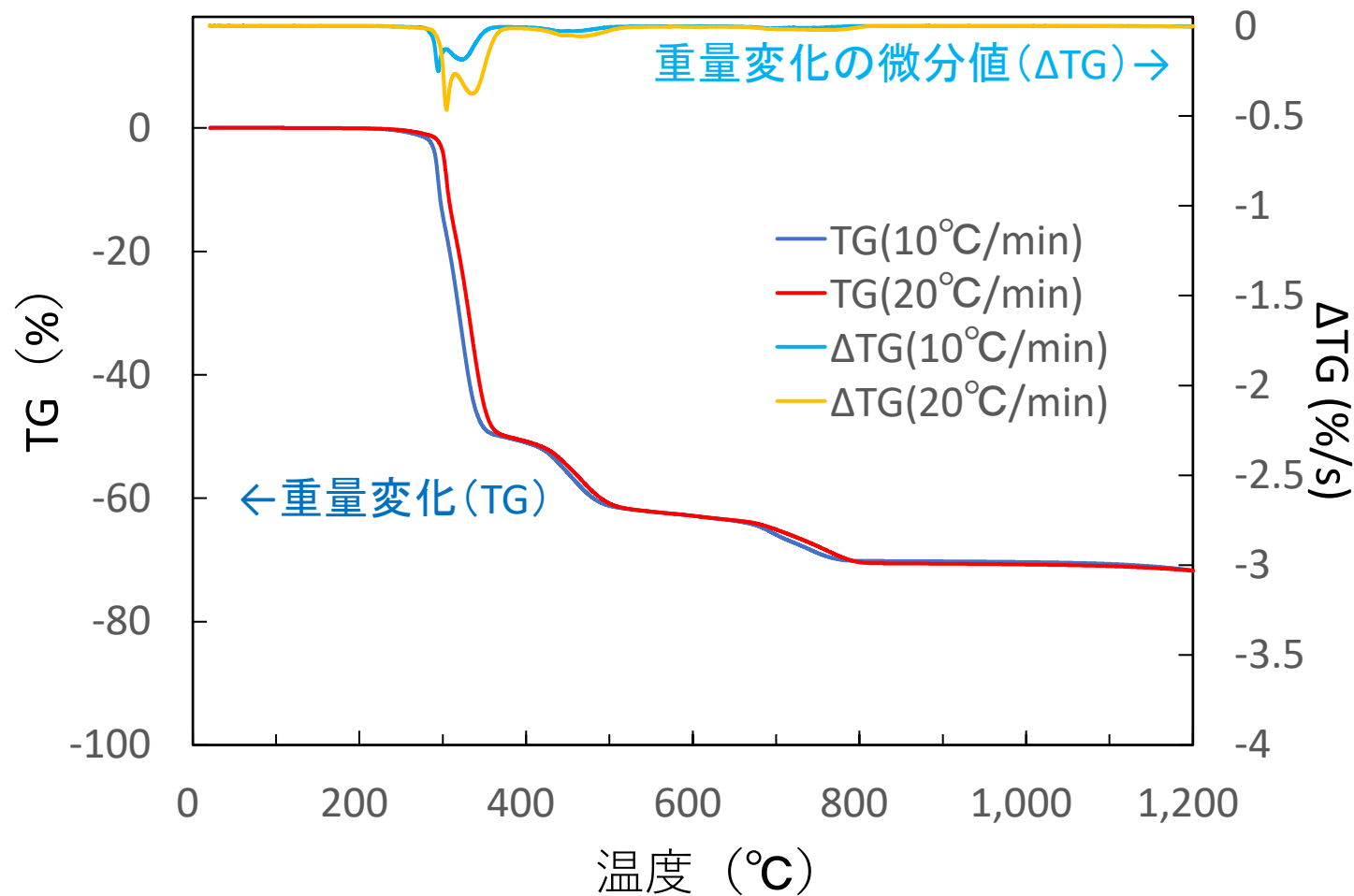


MS分析結果(特殊クロロpreneゴム)

昇温速度10°C/分の結果



TG分析結果(難燃性特殊耐熱ビニル)



MS分析結果(難燃性特殊耐熱ビニル)

昇温速度10°C/分の結果

