

(解説)

濃縮ボロン製品の今後の展望

The Prospect of Enriched Boron Products



谷内廣明*(工博)
Dr. Hiroaki Taniuchi



下条 純*
Jun Shimajo



萬谷健一*
Kenichi Mantani

A mass production technique for producing enriched boron was developed jointly by Kobe Steel and Stella Chemifa Co. in the 1990s. Enriched boron commercial production started in 2001 and since then, as a result of boron market research, several new enriched boron materials such as boron aluminum, boron acid, and boron carbide have been added to our production schedule. The demand for enriched boron is expected to increase rapidly if the material can be steadily supplied at a reasonable price.

まえがき = ボロンは中性子吸収断面積が高い材料として知られている。天然に存在するボロンには¹⁰Bと¹¹Bの2種類の同位体があるが、中性子吸収能力が高い¹⁰Bの存在比は約20%であり、残りはほとんど吸収能力がない¹¹Bである。この¹⁰Bの存在比を高めた材料を濃縮ボロンと言うが、この濃縮ボロンはさらに高性能な中性子吸収材料となり、主として原子力において臨界制御材料として使用されている。

当社は、使用済燃料輸送・貯蔵カスクの製造メーカーとしてカスクのバスケット材料の中に濃縮ボロンを使用しているが、輸送・貯蔵カスクの需要が今後増大するとの考えに基づき、ステラケミファ(株)と濃縮ボロンの量産技術の確立のための共同開発に1994年より着手し、2001年度より本格的に商業生産を開始した。ここでは、濃縮ボロン製品の今後の展望について述べる。

1. 濃縮ボロンの量産技術

濃縮ボロンの自社調達の可能性を探るため、ステラケミファとの共同検討を1994年開始した。濃縮ボロンの製造方法の研究は古く、海外では商業生産の検討が1940年代ごろからすでに開始されており、国内においても昭和30年代から理化学研究所の中根¹⁾²⁾らにより研究がなされ、多数の製造方法が技術的には確立されていた。濃縮ボロン製造方法としてはいろいろな方法があるが、この中で生産実績があるのは、化学交換蒸留法がほとんどである。

化学交換蒸留法にもいろいろな製法があるが、採用した製法では、精留塔にて液状の錯塩と錯塩分離生成のボロンを向流接触させる。すると、その錯塩形成反応において、錯塩へ移行する割合が¹¹Bに比べ¹⁰Bのほうが若干高い性質を有するため、この接触が繰返されることにより¹⁰Bの濃縮が可能になる。図1に概略フローを示す。

上述したように、錯化材(有機溶媒)への溶解度の差を利用し、精留塔にてガス(BF₃)と液(錯塩)を向流接触させることで反応させ、¹⁰Bを多く含んだ錯体を塔底部より取出した後、この錯体を分解塔で加熱分解することにより、¹⁰B濃縮度の高いガスを得るという工程となる。このガスの一部を製品として回収するが、全体のバ

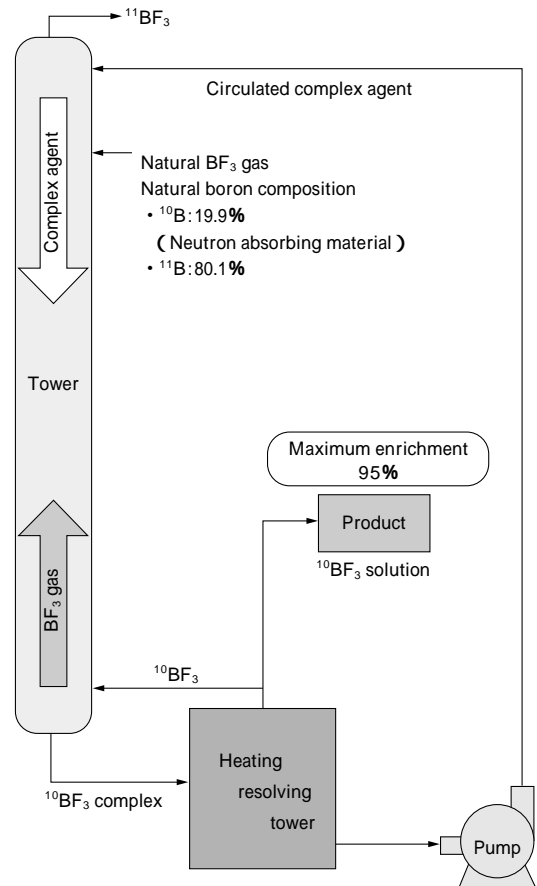


図1 濃縮ボロンプラントフロー図
Fig. 1 Flow chart of enriched boron plant

*エンジニアリングカンパニー エネルギー本部 高砂機器工場

ランスを崩さないように残りは精留塔にフィードバックされる。

パイロットプラントの運転の初期においてはいろいろなトラブルに悩まされたが、このパイロットプラントによる運転を1年間実施し、 ^{10}B 濃縮度が95%以上となることを確認するとともに、本プロセスの各パラメータの影響を調べ運転ノウハウの蓄積を行い、安定的に量産することができる確信を得た。この結果をもとに、商業生産設備の設計・建設を行い、2001年度より本格的に商業生産を開始した。

2. 濃縮ボロンの需要

天然ボロンは、これまで原子力発電所（1次冷却水、緊急時用タンクなど）をはじめとする多数の原子力機関で、中性子吸収材料としていろいろな方法で使用されてきた。この天然ボロンに対し、化学的性質を変えることなく中性子吸収性能を最大5倍まで高めることのできる濃縮ボロンは臨界制御材として非常に効果があり、今後汎用的に使用されていくと予想される。図2は、当社の濃縮ボロン応用製品の例である。以下に濃縮ボロンの需要について述べる。

2.1 ボロン添加アルミニウム

使用済燃料輸送・貯蔵キャスクでは、キャスクに収納する使用済燃料の未臨界性を確保するために中性子吸収材を配合することが必要である。このため、使用済燃料を保持するバスケットに中性子吸収材を設置するか、バスケット材料の中に中性子吸収材を配合することになるが、使用済燃料の収納効率を高めるためには、使用済燃料から発生する崩壊熱をキャスク外部へスムーズに除去でき、かつ適度の構造強度を持つ、ボロンを添加したアルミニウムをバスケットとして使用することが効果的であり、世界的にもいろいろなキャスクで使用されている。

反応度の比較的低いBWR燃料用のキャスクのバスケットでは、ボロン添加量として数mass%添加できれば天然ボロンでも十分な中性子吸収能力を持つが、アルミニウムにボロンを多量に添加するとともに傾向があり、構造強度などの面から通常は1%程度の添加率で使用することが多い。この場合、天然ボロンでは中性子吸収性能が十分ではないケースが多くなるため、濃縮ボロンが使用される。当社が国内で最初に納入した使用済燃料輸送・貯蔵キャスクのバスケットに、この濃縮ボロン添加アルミニウムを使用している。当社ではA6061をベースとする板材の実用化を完了し、A3004をベースとする押出材の実用化を行っている。写真1に当社で開発した濃縮ボロン添加アルミニウムの一例を示す。

反応度の比較的高いPWR燃料のバスケットとしては、1%程度の濃縮ボロン添加量では十分な中性子吸収性能が確保できない。このため未臨界性を確保するために、それぞれの使用済燃料が一箇所に集合しないようにバスケット間隔をあけるための大きなギャップが必要となり、使用済燃料の収納効率が減少する。あるいはボロン量を増やすために、後述する濃縮ボロンの炭化ホウ素とアルミニウムの粉末を均一に混合した材料を使用する

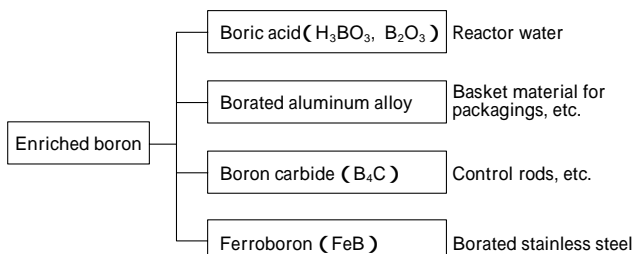


図2 濃縮ボロン応用製品のラインアップ
Fig. 2 Lineup of application products using enriched boron

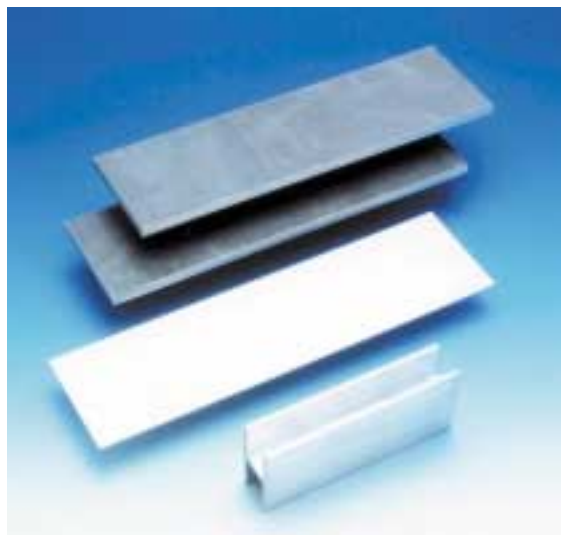


写真1 濃縮ボロン添加アルミニウム
Photo 1 Enriched borated aluminum

と、収納効率の向上に大きく貢献する。

2.2 ボロン添加ステンレス鋼

貯蔵キャスクでは貯蔵時には内部に水が存在しないため、使用済燃料の崩壊熱をキャスク外部に円滑に伝達できるように燃料バスケットとしてボロン添加アルミニウムを用いることが最も効率的である。一方、輸送専用キャスクはキャスク内部に水が存在するタイプもあり、この場合には崩壊熱をバスケットによって伝達する必要がないため、中性子吸収能力だけの観点から単位体積当たり多量のボロンを添加できるステンレス鋼を用いることができる。ステンレス鋼の場合にも、機械加工性を考えるとボロンの添加率は1%程度までが適当であるが、アルミニウムに比べると密度が3倍ほど高いため、ボロン濃度としても3倍ほど高くなる。BWR燃料を収納する場合には天然ボロンを使用しても通常は問題ないが、PWR燃料の場合には濃縮ボロンを使用するメリットが出てくる。

このほか、ボロン添加ステンレス鋼は使用済燃料プールのラック材としても広く使用されており、高濃縮度燃料や MO_x 燃料が今後使用されてくると濃縮ボロンへの転換が期待される。そのほか、核融合炉の設計においても、濃縮ボロンを使用すると炉壁のコンパクト化が図れる可能性がある。ボロン添加ステンレス鋼を製造するためには、写真2に示すFeBが必要である。

2.3 ほう酸

PWR原子力発電所では、新燃料の持つ初期反応度を抑えるために原子炉水に天然ボロンを用いたほう酸水を注入している。ほう酸を注入するとpHが低下し原子炉材



写真2 濃縮ボロン添加フェロボロン (FeB)
Photo 2 Enriched borated ferro-boron (FeB)



写真3 濃縮ボロンほう酸 (H₃BO₃)
Photo 3 Enriched boric acid (H₃BO₃)

料の腐食環境が悪化するのを、これを元に戻すために濃縮された⁷Li(中性子と反応を起こす⁶Liを去除するため)が添加されている。5%近い高濃縮度燃料やMO_x燃料の装荷が今後予定されているが、これらの高反応度燃料の採用による反応度の増加を抑え安全性を確保するためにはほう酸水の濃度を高める必要が出てくるが、ほう酸水濃度を高めると⁷Liの添加量も高める必要が出てくるため、ほう酸水濃度を高めずに済む方法として天然ボロンを濃縮ボロンに転換する方法がある。ドイツでは、すでに数基の原子炉でこの濃縮ボロンへの転換が実施されている。国内においても、ドイツと同様に高濃縮度燃料やMO_x燃料の装荷が検討されており、ほう酸水に濃縮ボロンを採用していく需要が期待できる。写真3に濃縮ボロンのほう酸を示す。

濃縮ボロンほう酸水を使用した場合のメリットは以下のとおりである。

- (1) 1次冷却水中のほう酸濃度の低減：ほう酸水の濃度が高くなると、ほう酸析出の問題が発生し、結晶粒による機器の損耗も著しくなると予想される。濃縮ボロンの使用により現状よりも低濃度での運転が可能になる。
- (2) 放射性廃棄物の減少：PWR 原子力発電所では1次冷却水、緊急時用タンク、使用済核燃料貯蔵プールなどでほう酸水が使用されている。1次冷却水のボロンのほとんどは回収されている。しかし放射性廃棄物処理問題は深刻であり、ほう酸水の使用量を低減するメリットは大きい。
- (3) 設備費の低減：現在、緊急時に使用されるボロンは高濃度ほう酸水をタンクに貯蔵している。高濃度になるほど析出を防ぐため保管時の温度を上げること



写真4 濃縮ボロン添加炭化ほう素 (B₄C)
Photo 4 Enriched boron carbide (B₄C)

が必要となる。8 000ppmのときは60 以上、20 000ppm以上のときは80 以上にする必要がある。濃縮ボロンの採用により濃度を下げることが可能になるため、このような保温の問題が軽減され、貯蔵タンクの容積も大幅に小さくすることができる。

2.4 炭化ホウ素

原子炉の制御材としてPWR及びBWRともに炭化ホウ素が使用されている。高速増殖炉では、濃縮ボロンを用いた炭化ホウ素を使用することが検討されているようである。また、通常の軽水炉においても、ほう酸水と同様に高濃縮度燃料、MO_x燃料の採用により、臨界安全性を高めるため天然ボロンから濃縮ボロンへ転換される可能性がある。

炭化ホウ素は安定しており、かつ分子当たりのボロン含有量が高いため、ほかの材料と混合して使用する用途も多い。前に述べたアルミニウム紛体との混合金属などがある。また、ほかの製品を製造するための材料としての需要もある。写真4に当社で製造した濃縮ボロンの炭化ホウ素の製品(紛体及び焼結体)を示す。

2.5 その他

アメリカでは、ほう酸水の濃度を上げたり、ガドリニウムを可燃性毒物として酸化ウランペレット内部に使うかわりに、酸化ウランペレットの表面にほう化ジルコニウムを薄くコーティングして使用している例がある。また、医療関係では従来よりホウ素中性子補足療法といって¹⁰Bがガン治療などに利用されている。

むすび= 2001年の商業生産開始以来、濃縮ボロンを用いたいろいろな製品の調査及び開発を進め、濃縮ボロン製品のラインナップができるようになってきた。濃縮ボロンが安価で安定的に供給できることが理解されれば、今後濃縮ボロンの需要は飛躍的に拡大していくものと期待される。

参考文献

- 1) 中根良平ほか: 同位体と放射線, Vol.2(1959), p.273.
- 2) 栗原修ほか: 理研報告, VOL.53(1977), p.239.