



Российская Академия Наук

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

**ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ
БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ
АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**



**NUCLEAR SAFETY
INSTITUTE**

Препринт ИБРАЭ № ИBRAE-2018-09

Preprint IBRAE-2018-09

А.А. Солодов

СТОИМОСТЬ ИЗОТОПОВ МОЛИБДЕНА

Москва 2018

Moscow 2018

УДК: 621.039.542/544 , 621.038.8 , 621.039.8

А.А. Солодов. Стоимость изотопов молибдена. – Препринт / Ин-т. проблем безопас. развития атом. энергетики РАН. № ИБРАЭ-2018-09. – М. ИБРАЭ РАН, 2018. – 14 с. – Библиогр.: 26 назв. – 32 экз.

Аннотация. Работа логически связана с концепцией толерантных ядерных топлив и посвящена технологиям получения нейтронопрозрачного молибдена изотопного состава $^{98,100}\text{Mo}$. Построена оценка стоимости смесей изотопов молибдена $^{98,100}\text{Mo}$, получаемых газодиффузионным методом. Новый и неожиданный результат состоит в совпадении стоимости изотопов $^{98,100}\text{Mo}$, полученных газодиффузионным и центрифужным методом. Рассмотрены приложения, требующие масштабного производства изотопов $^{98,100}\text{Mo}$: создание толерантных молибденовых оболочек твэлов; создание “холодных” композитных топлив с высокой радиальной теплопроводностью. В замкнутых топливных циклах с выгоранием 6–8 т.а. достигается положительный экономический эффект применения нейтронопрозрачного молибдена в композитных топливных сердечниках. Выделена уникальная технологическая характеристика молибдена – возможность регенерации постреакторного молибдена после выдержки порядка одного года. Найдено, что по технологическим и экономическим критериям молибден изотопного состава $^{98,100}\text{Mo}$ относится к потенциально доступным и эффективным материалам активной зоны.

©ИБРАЭ РАН, 2018

A.A. Solodov. The cost of the molybdenum isotopes. – Preprint № ИБРАЭ-2018- 09. Moscow: Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (IBRAE RAN), 2018. – 14 p. – Refs.: 26 items.

Annotation. The paper is logically related to the concept of accident-tolerant nuclear fuels and is dedicated to the production of neutron-transparent molybdenum of the isotope composition $^{98,100}\text{Mo}$. In the frame of gas-diffusion methode the estimate is developed of the $^{98,100}\text{Mo}$ isotope mixtures cost. The new and unexpected result of the analisis is the cost equivalence of centrifugal and gas – diffusion $^{98,100}\text{Mo}$. The applications are specified which would stimulate industrial-scale production of isotopes $^{98,100}\text{Mo}$: accident-tolerant molybdenum claddings, advanced composite fuel elements of high radial thermal conductivity. The economics of novel material applications in composite fuel elements is found to be potentially positive. The molybdenum feature of basic importance is the possibility to recycle the post-reactor molybdenum after one-year storage. The conclusion is that molybdenum of isotope composition $^{98,100}\text{Mo}$ is technologically available and potentially affordable material of the reactor core.

©Nuclear Safety Institute, 2018

Стоимость изотопов молибдена

А.А. Солодов

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

113191, Москва, ул. Б. Тульская, 52

тел.: (495) 955-26-20, (499) 739-43-41, эл. почта: mnk@ibrae.ac.ru

Содержание

1	Введение.....	3
2	Схема расчетов	4
3	Стоимость единицы работы разделения ЕРР ^{Mo}	7
4	Сравнение газодиффузионного и центробежного методов	8
5	Объемы применения изотопов ^{98,100Mo}	8
6	Обсуждение.....	10
7	Литература	11
8	Рисунки 1–5.....	13

1 Введение

В излагаемой работе обсуждается производство молибдена с изотопным составом ^{98,100Mo}. Молибден обладает уникальными служебными свойствами: тугоплавкость, совместимость с основными ядерными топливами, высокая теплопроводность, незначительное распухание при нейтронных флюэнсах, характерных для кампаний с выгораниями ~ 10% т.а.. При облучении в реакторе молибден лишь незначительно теряет тепло - и электропроводность [1–5].

Таблица 1. Распространенность изотопов Мо; сечения реакций $\sigma_{n,\gamma}$ для тепловых нейтронов и резонансные интегралы I_γ [1,11–13]

Изотоп	ат. %, $\tau_{1/2}$	$\sigma_{n,\gamma}$, барн	I_γ , барн	Примечание
Mo-92	14.80	0.021 [1]; 0.080 [11,12]	0.8537	
Mo-93	3,5(7) 10 ³ лет			Mo ⁹³ →Nb ⁹³ : ε
Mo-94	9.30	0.013 [1]; 0.30 [11,12]	1.236	
Mo-95	15.90	14.00	118.3	
Mo-96	16.70	0.596	17.39	
Mo-97	9.60	2.101	16.85	
Mo-98	21.40	0.130 [13]	6.418	
Mo-100	9.60	0.199	3.790	
U-238		2.683 ±0.012	278(5)	
Zr (nat)		0.185(3)	1.10(15)	

Уникален изотопный состав Мо. Смеси изотопов ^{92,94Mo} или ^{98,100Mo} поглощают тепловые нейтроны несколько слабее природного Zr (табл. 1). Атомная доля изотопных смесей ^{92,94Mo} и ^{98,100Mo} в природном Мо весьма велика и достигает 24 и 31 %, соответственно, что позволяет ставить вопрос о производстве “нейтронопрозрачного” молибдена изотопного состава ^{92,94Mo} или ^{98,100Mo}. Молибден указанного изотопного состава может найти самые разнообразные применения: в дисперсионных топливах с молибденовой матрицей [17]; в жаропрочных и “толерантных” молибденовых оболочках твэлов [4,5,20]; при создании композитных “холодных” топлив для энергетических реакторов [18,19].

Уникальны технологические особенности молибдена. Мо имеет единственный долгоживущий нестабильный изотоп ^{93Mo} [1]; активность постреакторного Мо, вносимая короткоживущими изотопами Мо, быстро убывает. Ядро ^{93Mo} захватывает электрон и образует изомер

$^{93}\text{Nb}^m$ с энергией уровня $\cong 30$ кэВ [6]. При изомерном переходе ядра $^{93}\text{Nb}^m$ излучается конверсионный электрон и рентгеновские кванты, отвечающие перестройке атомных оболочек ^{93}Nb . Таким образом, радиотоксичность ^{93}Mo мала. Строго говоря, имеется опасная радиотоксичность, определяемая нарабаткой стабильного ^{93}Nb , и далее образованием долгоживущих нестабильных ядер ^{94}Nb . Однако химическая очистка Mo по примесным Nb, Tc, Ru и легирующим исключает все виды опасной и долгоживущей активности. В итоге регенерация постреакторного молибдена представляет собою относительно простой процесс и возможна уже после короткой выдержки ~ 1 года [23].

При облучении в активной зоне молибден изотопного состава $^{92,94}\text{Mo}$ накапливает слабо активный ^{93}Mo . Это не критично, если молибден как часть топлива периодически проходит регенерацию и возвращается в реактор [17]. Однако примесь ^{93}Mo исключает молибден из числа материалов общего назначения; сплавы, содержащие ^{93}Mo , при выводе из ядерных приложений необходимо направлять на хранение. Поэтому применение смесей $^{92,94}\text{Mo}$ в активной зоне нуждается в дополнительном обосновании.

Напротив, постреакторный молибден изотопного состава $^{98,100}\text{Mo}$ после короткой выдержки регенерируется за счет химической очистки от Tc и легирующих (см., например [17,23]). Далее этот материал можно использовать в активной зоне или (после глубокой очистки по примесям и ^{93}Mo) как материал общего назначения. Таким образом, сравнение молибдена изотопных составов $^{92,94}\text{Mo}$ и $^{98,100}\text{Mo}$, повидимому, делает выбор второго варианта предпочтительным.

Применение нейтронпрозрачного молибдена $^{92,94}\text{Mo}$ или $^{98,100}\text{Mo}$ в ядерных приложениях открывает интересные возможности. Однако перспективы его использования в ядерной энергетике зависят от стоимости смесей изотопов $^{92,94}\text{Mo}$ или $^{98,100}\text{Mo}$. В излагаемой работе оцениваются: 1 – затраты на получение изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ при их масштабном производстве; 2 – стоимость применения молибдена $^{98,100}\text{Mo}$ при рецикле этого материала.

Теоретически разделять изотопы Mo можно несколькими способами. На практике сегодня доступны центрифужный или газодиффузионный методы с рабочим телом – гексафторидом MoF_6 . В открытой литературе нет сообщений о наличии или отсутствии технологических проблем центрифужного разделения изотопов Mo. Поэтому в излагаемой работе рассматриваются возможности газодиффузионного метода, в котором технологические проблемы отсутствуют. Поскольку MoF_6 подобно UF_6 пассивирует никель и не действует на него [8,21], то при переводе никелевых пористых фильтров с UF_6 на MoF_6 их работоспособность и ресурс сохраняются.

Таким образом, основная цель работы – оценить стоимость смесей изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ при их производстве газодиффузионным методом. Расчеты основаны на подобию MoF_6 и UF_6 . Подобие позволяет при построении численных оценок использовать как реперные величины эмпирические характеристики газодиффузионного обогащения урана. Показано, что при масштабном производстве смесей изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ они попадают (по ценовым критериям) в разряд доступных реакторных материалов.

2 Схема расчетов

В основу расчетов положены материалы работы [9], посвященной экономике обогащения урана и содержащей данные по заводам USEC–Paducah (США) и Areva–Eurodiff (Франция). Согласно [9] удельные расходы (долл США/ЕРР) газодиффузионного обогащения урана выражаются формулой

$$q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 \quad (1)$$

На газодиффузионных заводах Eurodiff–Areva: $q = 157$ долл/ЕРР – полная стоимость единицы работы разделения; $q_1 = 117.37$ долл/ЕРР – удельные расходы на электроэнергию; $q_2 = 8.61$ долл./ЕРР – удельная зарплата сотрудников; $q_3 = 25.82$ долл./ЕРР – удельные амортизационные отчисления, налоги и прибыль; величина $q_4 = 5.40$ долл./ЕРР – расходы на сырье и

вспомогательные операции [9]. Эти данные используются при оценке стоимости изотопов Мо, получаемых газодиффузионным методом.

Рассматривая газодиффузионное разделение изотопов Мо, следует определить единицы измерения, принять схему разделительного каскада, описать рабочий процесс, а также нормировать содержание целевых изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ или $^{92,94}\text{Mo}$ в конечном продукте.

Затраты на обогащение урана принято относить к 1 кг получаемых смесей $^{235,238}\text{U}$, то есть к 4,2 молям обогащенного U. Чтобы максимально упростить формулы, учитывающие подобие UF_6 и MoF_6 , в качестве единицы массы обогащенного молибдена принимается 4,2 моля Мо. Выбор единицы массы фиксирует единицу работы разделения, обозначаемую далее EPP^{Mo} . Величины, относящиеся к U, “по умолчанию” записываются без химического символа.

При получении смесей нейтронпрозрачных изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ из продукта в первую очередь удаляется ^{95}Mo (табл. 1). В рамках излагаемых расчетов принимается, что в целевой смеси $^{98,100}\text{Mo}$ допускается содержание ≤ 5 ат. % ^{95}Mo ; содержание ^{96}Mo и ^{97}Mo не нормируется. Как видно из табл. 1, при указанных требованиях к продукту основные затраты обогащения приходятся на разделение компонентов $^{95}\text{MoF}_6/^{98}\text{MoF}_6$. Для этой пары разница молекулярных масс $\Delta m = 3$, как в схемах обогащения урана. В этом смысле выявляется близкое подобие (вплоть до совпадения важнейших констант) бинарной системы $^{235}\text{UF}_6/^{238}\text{UF}_6$ и гексафторида MoF_6 , содержащего семь изотопических компонентов.

Строгий расчет работы разделения смеси изотопных компонентов гексафторида MoF_6 довольно громоздок. При построении элементарной оценки этой величины природную смесь изотопов Мо удобно моделировать как бинарную систему.

В излагаемой работе компоненты $^{98}\text{MoF}_6$ и $^{100}\text{MoF}_6$ были отнесены к целевой группе, причем молибдену в этой группе было присвоено массовое число $m_1 = 98$. Компоненты $^{95}\text{MoF}_6$, $^{94}\text{MoF}_6$ и $^{92}\text{MoF}_6$ были сведены в отвальную группу с присвоением массового числа $m_2 = 95$. Промежуточный $^{97}\text{MoF}_6$ с весами 2:1 был распределен между целевой и отвальной группой. Аналогично, компонент $^{96}\text{MoF}_6$ с весами 1:2 был разбит между целевой и отвальной группой. Таким образом, реальный гексафторид MoF_6 был представлен как модельная бинарная система, содержащая 37 и 63 ат. % изотопов ^{98}Mo и ^{95}Mo . Принятая “физическая” модель дает простые оценки затрат на получение смеси изотопов $^{98,100}\text{Mo}$. Она рассматривается как нулевое приближение теории, полезное при планировании строгих расчетов.

Пробные расчеты показали, что при выделении компонентов $^{98,100}\text{MoF}_6$ из гексафторида MoF_6 с природным Мо рациональна установка без исчерпывающих секций. Такая установка состоит из набора параллельных каскадов обогащения, питание которых организовано по проходной схеме (рис. 1). Идея подобной схемы состоит в том, что в отличие от урана молибден вполне доступен. Поэтому целесообразно работать с богатой питающей смесью, отбирать из сырьевого потока, например, 1/2 или 2/3 поступающих целевых изотопов и отправлять в отвал продукт с высоким (по меркам обогащения урана) содержанием целевых изотопов.

На рис. 1 представлена подобная установка, состоящая из параллельных “парциальных” каскадов обогащения с номерами $n = 1, \dots, N$. Питающий поток последовательно проходит буферы каскадов n . В каждом из каскадов из потока отбираются нужные фракции, поэтому содержание целевых изотопов в точках питания каскадов убывает по ходу потока. Принимается вариант установки, когда парциальные каскады n имеют равную производительность j по целевому продукту.

При расчете установки рис. 1 смесь изотопических компонентов MoF_6 рассматривается как бинарная система, содержащая компоненты $^{98}\text{MoF}_6$ и $^{95}\text{MoF}_6$. В каждом из каскадов n мольная доля x_p изотопа ^{98}Mo в полезном продукте задана условием $x_p \geq 0.95$. Так как состав смеси гексафторидов меняется по ходу питающего потока, то парциальный каскад n имеет индивидуальную метку – мольную долю $x_{0,n}$ целевой фракции в точке питания. Производительность

каскада j и параметры x_p , $x_{0,n}$ задают разделительную мощность $\Delta U(n)$ парциального каскада n соотношением

$$\Delta U(n) = j \cdot U(x_{0,n}, x_p) \quad (2a)$$

Разделительный потенциал $U(x_{0,n}, x_p)$ в (2a) имеет вид (см. [10], разд. 9.9)

$$U(x_{0,n}, x_p) = (2x_p - 1) \cdot \ln \left(\frac{x_p / (1 - x_p)}{x_{0,n} / (1 - x_{0,n})} \right) + \frac{(x_p - x_{0,n})(1 - 2x_{0,n})}{x_{0,n}(1 - x_{0,n})}, \quad (2b)$$

где $x_{0,n}$ и $x_p = 0.95$ – мольные доли целевых компонентов в точках питания и отбора продукта каскада n . Величина $j \cdot U(x_{0,n}, x_p)$ пропорциональна числу разделительных модулей, входящих в каскад n . Потенциал $U(x_{0,n}, x_p)$ с точностью до эмпирического коэффициента совпадает с работой, затрачиваемой в каскаде n на получение 4.2 молей целевых изотопов.

В установке рис. 1 фиксирована начальная концентрация $x_{0,1} \cong 0.36$, тогда как $x_{0,n}$ убывает с увеличением номера n . Зависимость $x_{0,n}$ от n определяется расходом питающей смеси через буферы колонны. Очевидно, что меняя расход гексафторида в питающем потоке, можно варьировать концентрации $x_{0,n}$. В качестве свободного параметра, фиксирующего режим прокачки, можно принять величину $x_{0,N}$, где $0 < x_{0,N} < 0.36$. Потенциал $U(x_{0,n}, x_p)$, рассчитанный по формуле (2b) при заданном $x_p = 0.95$ и $0.1 < x_{0,n} < 0.36$, представлен на рис. 2.

Разделительный потенциал установки рис. 1 в целом вычисляется как среднее потенциалов $U(x_{0,n}, x_p)$. С точки зрения физики процесса ясно, что рабочий режим установки фиксируется тремя параметрами: x_p , $b = x_{0,1}$, $a = x_{0,N}$. Поэтому усредненный потенциал разделения есть функция вида $U(a, b, x_p)$. Процедура усреднения описывается формулой

$$U(a, b, x_p) = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta m(n) U(x_{0,n}, x_p)}{\sum_{n=1}^N \Delta m(n)}, \quad (3a)$$

где $\Delta m(n)$ масса продукта, отобранного в каскаде с номером n . Если число N велико, то сумму в (3a) можно заменить интегралом. Тогда (3a) приобретает форму

$$U(a, b, x_p) \cong \frac{1}{F} \int_a^b \frac{U(y, x_p)}{(1-y)^2} dy, \quad \text{где } F = \frac{b-a}{(1-a)(1-b)} \quad (3b)$$

и пределы интегрирования определены как $b = x_{0,1}$, $a = x_{0,N}$. Зависимость рассчитанного по формуле (3b) разделительного потенциала установки $U(a, b, x_p)$ от параметра $a = x_{0,N}$ при фиксированных значениях $x_p = 0.95$ и $b = x_{0,1} = 0.35$ показана на рис. 3.

Как ясно из рис. 2 и 3, при увеличении расхода питающей смеси в буферах колонны требуемая работа разделения убывает, но снижается доля целевых изотопов, извлекаемых в полезный продукт из питающего потока. Установку, показанную на рис. 1, можно настраивать так, чтобы извлекать в продукт заданную часть fr поступающих с питающим потоком целевых изотопов. Поэтому долю fr извлекаемых в продукт целевых изотопов также можно назначить в качестве свободного параметра, величина которого подбирается при оптимизации аппарата. Зависимость $U(a, b, x_p)$ от параметра fr представлена на рис. 4. Выбору $fr = 0.33, 0.5$ и 0.66 соответствует значение потенциала $U(a, b, x_p) = 4.4, 4.8$ и 5.4 . Таким образом, изменение параметра fr от $1/3$ до $2/3$ вызывает весьма умеренное увеличение работы разделения.

Следует подчеркнуть, что принятая упрощенная модель не различает отдельные изотопы, формально принадлежащие одной группе, например, ^{98}Mo и ^{100}Mo . В то же время ясно, что в установке рис. 1 в первых парциальных каскадах извлекается преимущественно компонент $^{100}\text{MoF}_6$. В средних каскадах в продукт выводится смесь изотопов $^{98,100}\text{Mo}$. Продукт последних каскадов всегда относительно богаче по ^{98}Mo и по балластным компонентам ^{97}Mo и ^{96}Mo . Очевидно, что режимы с меньшим отбором целевых изотопов дают более качественный продукт, содержащий меньше нежелательных изотопов $^{96,97}\text{Mo}$. Таким образом, возникает задача оптимизации рабочего режима установки рис. 1 с учетом затрат на головные и выходные операции

– на синтез гексафторидов и перевод отвального MoF_6 в металлическую форму. Обоснование выбора рабочего режима потребует использования строгой модели разделения.

3 Стоимость единицы работы разделения EPP^{Mo}

Оценивая затраты газодиффузионного производства смесей $^{98,100}\text{Mo}$ и используя в качестве опорных величин характеристики газодиффузионного обогащения урана, следует учесть [7,8]:

- 1 – различие молекулярных масс MoF_6 ($m_{\text{MoF}_6} \cong 214$) и UF_6 ($m_{\text{UF}_6} \cong 352$);
- 2 – различие в содержании целевых изотопов в сырьевом материале;
- 3 – различие затрат на вспомогательные операции;
- 4 – различие требований к системе безопасности производства.

Ниже приводятся результаты оценок, учитывающих перечисленные факторы. В газодиффузионном методе первичный эффект разделения бинарной смеси изотопов описывается параметром $\varepsilon = \Delta m / (2m)$, где m – молекулярная масса рабочего тела, Δm – разность массовых чисел разделяемых изотопических компонентов. В принятой модели молекулы $^{98}\text{MoF}_6$ и $^{95}\text{MoF}_6$ разнесены по массовому числу на величину $\Delta m = 3$, как в бинарной системе $^{235}\text{UF}_6 / ^{238}\text{UF}_6$. Так как работа разделения пропорциональна ε^{-2} , то энергоёмкость EPP^{Mo} для модельной системы, содержащей $^{98}\text{MoF}_6$ и $^{95}\text{MoF}_6$, вычисляется по формуле

$$q_1^{\text{Mo}} = q_1 \left(\frac{m(\text{MoF}_6)}{m(\text{UF}_6)} \right)^2 \cong 0.36 q_1 \quad (4)$$

где $m(\text{MoF}_6)$ и $m(\text{UF}_6)$ – молекулярные массы сравниваемых гексафторидов; опорный “урановый” параметр q_1 определен в (1). Стоимостный эквивалент $q_1^{\text{Mo}} = 42$ долл/ EPP^{Mo} .

Производительность пористого фильтра газодиффузионного метода пропорциональна среднеквадратичной скорости V молекулы рабочего тела [8]. Следовательно, при замене UF_6 на MoF_6 удельные капитальные затраты газодиффузионного метода уменьшаются пропорционально коэффициенту $(m_{\text{MoF}_6} / m_{\text{UF}_6})^{1/2} \cong 0,76$. Поэтому величина q_3^{Mo} получает оценку

$$q_3^{\text{Mo}} = 0.76 q_3 \cong 20 \text{ долл}/\text{EPP}^{\text{Mo}} \quad (5)$$

Удельные расходы q_2 и q_4 на зарплату, материалы и вспомогательные операции при переводе обогатительных мощностей с UF_6 на MoF_6 снижаются, так как удельные материальные потоки (отнесенные к единице продукта) во втором производстве несколько меньше, чем в первом. Кроме того, в отличие от обогащенного урана, изотопы Mo представляют собою продукт общего назначения, что упрощает требования по безопасности и охране продукта и сокращает затраты на соответствующие службы. Поэтому для суммы величин q_2^{Mo} и q_4^{Mo} , входящих в формулу вида (1), можно принять оценку $q_2^{\text{Mo}} + q_4^{\text{Mo}} \leq 6$ долл/ EPP^{Mo} . Суммирование последней оценки, (4) и (5) дает стоимостный эквивалент EPP^{Mo}

$$q^{\text{Mo}} \leq 70 \text{ долл}/\text{EPP}^{\text{Mo}} \quad (6)$$

По расчетам разд. 2, представленным на рис. 2–4, целевой продукт требует затрат на уровне $\sim 5\text{--}6 \text{ EPP}^{\text{Mo}}$. Из этой оценки и (6) следует, что в газодиффузионном производстве 4.2 моля стандартной смеси, содержащей 95 % изотопов $^{98,100}\text{Mo}$, имеют стоимость 350–420 долл.

Оценка (6) стоимостного наполнения EPP^{Mo} справедлива только для крупного производства, имеющего разделительные мощности $\geq 2 \cdot 10^6 \text{ EPP}^{\text{Mo}}/\text{год}$ [9]. Эмпирические зависимости, приведенные в [9] и в других работах, показывают, что для производства с разделительной мощностью $\sim 1 \cdot 10^6 \text{ EPP}^{\text{Mo}}/\text{год}$, величину q^{Mo} следует увеличить примерно на 30–50 % и приписать ей значение $q^{\text{Mo}} \cong 100 \text{ долл}/\text{EPP}^{\text{Mo}}$. На заводах с разделительной мощностью $\sim 0.1 \cdot 10^6 \text{ EPP}^{\text{Mo}}/\text{год}$ величина q^{Mo} может достичь $\sim 150 \text{ долл}/\text{EPP}^{\text{Mo}}$ [9]. Учет факторов реального производства подводит к важному выводу: **формальная оптимизация установки рис. 1 (например, оптимизация доли целевых изотопов, извлекаемых из поступающего сырья) играет второсте-**

пенную роль; фундаментальный фактор, определяющий стоимость получаемых изотопов $^{98,100}\text{Mo}$, – это масштаб производства.

4 Сравнение газодиффузионного и центробежного методов

Сопоставление оценок разд. 3 и работы [9] дает неожиданный результат: центрифужное производство изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ не имеет экономических преимуществ перед газодиффузионным. Действительно, по оценке (6) при газодиффузионном производстве изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ стоимость EPP^{Mo} попадает в диапазон 70 долл/ EPP^{Mo} . С другой стороны, в центрифужном методе (как при обогащении урана, так и при разделении компонентов $^{98}\text{MoF}_6/^{95}\text{MoF}_6$) величина первичного эффекта разделения пропорциональна Δm [7]. В простейшей модели получения смесей $^{98,100}\text{Mo}$ исходя из гексафторида MoF_6 принимается $\Delta m = 3$, как при обогащении урана. Иначе говоря, в нулевом приближении принимается эквивалентность центрифужного обогащения урана и получения смесей $^{98,100}\text{MoF}_6$. Поэтому наполнение EPP^{Mo} в центрифужной технологии смесей $^{98,100}\text{Mo}$ совпадает с наполнением EPP центрифужного обогащения урана. В итоге, с учетом данных работы [9], в предварительном расчете стоимость центрифужных смесей $^{98,100}\text{Mo}$ оценивается как 70 долл/ EPP^{Mo} . Современные высокоскоростные центрифуги дают выигрыш $\sim 20\%$ по производительности при их переводе с UF_6 на MoF_6 [7]. Однако при построении элементарных оценок этот выигрыш, очевидно, не учитывается.

Рассматривая отдельные статьи расходов, можно проследить, чем определяется обсуждаемый результат. Известно, что для центрифужного обогащения урана характерны малое потребление энергии (9 долл/ЕРР) и высокие амортизационные отчисления (50 долл/ЕРР) [9]. Для газодиффузионного метода, напротив, характерно высокое энергопотребление и пониженные расходы на оборудование. Сопоставление оценки (5) настоящей работы и данных работы [9] показывает, что в производстве смесей $^{98,100}\text{Mo}$ переход от центрифужного метода к газодиффузионному дает экономию на амортизационных отчислениях ~ 35 долл/ЕРР^{Mo}. Однако замена технологий увеличивают расходы на электроэнергию от 9 долл/ EPP^{Mo} (центрифуга; см. tabl. A4 работы [9]) до ~ 42 долл/ EPP^{Mo} (газодиффузионный метод; оценка (4) настоящей работы). В итоге выигрыш от использования более простого газодиффузионного оборудования компенсируется повышенными энергозатратами, поэтому два метода производства смесей изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ оказываются эквивалентными по экономическим показателям. Приведенные замечания показывают, что потребуются параллельный анализ центрифужной и газодиффузионной технологии изотопов $^{98,100}\text{Mo}$, цель которого – получить ясность по вопросу выбора технологии.

5 Объемы применения изотопов $^{98,100}\text{Mo}$

Оценивая дополнительные расходы, связанные с применением изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ в конструкциях ядерных топлив, следует учесть вывод разд. 3, а именно: одна из контрольных точек для приложений изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ – это масштабный фактор, то есть объемы применения и производства изотопов Mo и соответствующая этим объемам их стоимость. Ниже выделены технологии ядерных топлив, для которых нужны промышленные количества изотопов Mo .

Нейтронпрозрачный молибден $^{98,100}\text{Mo}$ или $^{92,94}\text{Mo}$ может использоваться в нескольких целях. Например, предложен топливный сплав $\text{U}-^{92}\text{Mo}$ [16]. В работах [17,23] рассмотрен кермет $^{92}\text{Mo}-\text{Am}_2\text{O}_3$, предназначенный для дожигания малых актиноидов. Поскольку для этих приложений нужны ограниченные количества молибдена, они не могут стимулировать масштабное производство изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ или $^{92,94}\text{Mo}$.

Значительные количества изотопов молибдена потребуются, если для энергетических реакторов с водным теплоносителем будут разработаны толерантные молибденовые оболочки твэлов, первые результаты по которым изложены в работе [20]. Подобные оболочки предпочтительно выполнять из молибдена изотопного состава $^{98,100}\text{Mo}$ или $^{92,94}\text{Mo}$ при условии, что эти материалы доступны по стоимости.

В патенте [19] предложено выполнять топливные таблетки в тонких герметичных оболочках из нейтронопрозрачного Мо. Это решение дает серьезные технологические преимущества. Спекание таблеток проводится в газостате, поэтому требования к фракционному составу и спекаемости порошков минимальны, а качество таблеток наиболее высокое. Так как таблетка проходит спекание в герметичной оболочке, то исключены возгоны компонентов топлива или появление топливной пыли. Это важно, если речь идет о фабрикации таблеток из регенерированных материалов, особенно, в варианте, когда в топливе сохраняют Am и Cm. Фабрикация таблетки в оболочке упрощает также технологию DUPIC [22], где имеется проблема остаточного летучего Cs. Очевидно, что для таблетки в металлической оболочке исключены повреждения, сколы кромок и пыление при отбраковке и установке сердечников в оболочку твэла.

В работе [18] рассмотрены композитные топливные сердечники, состоящие из тонких топливных таблеток и теплопроводящих прокладок из молибдена состава $^{92,94}\text{Mo}$ или $^{98,100}\text{Mo}$ (рис. 5). Оптимальная объемная доля молибденовых прокладок в композитном топливе, видимо, близка 20 % [18]. В этом варианте радиальная теплопроводность сердечников с оксидными таблетками достигает $\sim 20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. При использовании подобных сердечников в реакторах ВВЭР оксидные таблетки работают в режиме “холодного” топлива с температурами на оси таблеток $< 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. По данным нескольких работ “холодное” оксидное топливо удерживает газообразные продукты деления до выгораний 7–10 % т.а. [14,15]. Это означает, что в кампаниях с выгоранием до $\sim 8 \text{ % т.а.}$ давление газов под оболочкой твэла с холодным топливом остается незначительным, что упрощает прохождение кампании с большим выгоранием. В частности, можно предположить, что твэлы с холодным оксидным топливом и толерантной оболочкой [20] из нейтронопрозрачного Мо будут использоваться в реакторах ВВЭР–СКД для прохождения кампаний с выгораниями порядка 7–8 % т.а. .

Указанные технологии потребуют производства значительных количеств изотопов $^{98,100}\text{Mo}$. Ниже на примере оксидного композитного топлива (рис. 5) для реакторов ВВЭР оцениваются дополнительные расходы на изотопы молибдена. Экономические оценки получены в рамках гипотезы, по которой введение в оксидное топливо молибденовых прокладок (переход к холодному топливу) служит для построения топливного цикла с выгоранием 6–8 % т.а. , что в 1.5–2 раза больше обычного выгорания 4 % т.а.. Обсуждается стандартное топливо реактора ВВЭР, имеющее стоимость $\sim 1000 \text{ долл/кг UO}_2$ в сборке, готовой к работе. Эта цифра соотносится с данными по экономике ядерных топливных циклов, рассмотренных в работе [22].

Пусть объемная доля Мо в композитном топливе (рис. 5) равна 0.2 [18], тогда на 1 кг оксидов UO_2 (~ 4 моля U) приходится ~ 2 моля $^{98,100}\text{Mo}$. В рассматриваемом варианте молибденовые прокладки (рис. 5) требуют расходов на обогащение Мо $\sim 2\text{--}3 \text{ EPP}^{\text{Mo}} / \text{кг UO}_2$ (разд. 2). Долларовый эквивалент этих расходов имеет минимальную и максимальную оценку $\sim 200 \text{ долл}$ и $\sim 400 \text{ долл/кг UO}_2$ (разд. 3). В то же время, эффект удлинения кампании реактора ВВЭР на 2 и 4 % т.а. можно оценивать как 500 и 1000 долл/кг UO_2 . По изложенной оценке в открытом топливном цикле (даже с дорогими первичными изотопами $^{98,100}\text{Mo}$) применение композитного холодного топлива для увеличения выгорания дает положительный экономический эффект.

Однако наиболее интересен экономический эффект рецикла Мо. Поскольку регенерация постреакторного Мо требует на порядки меньших удельных затрат, чем при наработке изотопов Мо, то при рецикле Мо затраты на производство смесей изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ раскладываются на несколько топливных циклов, что снижает стоимость применения изотопов.

Легко оценивается разделительная мощность завода по производству нейтронопрозрачного Мо, обслуживающего программу создания холодных композитных топлив. Загрузка топлива в реактор типа ВВЭР–440 составляет $\sim 40 \text{ т}$ оксидов UO_2 , или $\sim 4 \text{ м}^3$. Замена обычного топлива на композитное (рис. 5) требует $\sim 1 \text{ м}^3$ (10^4 кг) нейтронопрозрачного металлического Мо. Используя оценки разд. 2, можно найти, что получение 10^4 кг изотопов $^{98,100}\text{Mo}$ требует затрат $\sim 10^5 \text{ EPP}^{\text{Mo}}$. Этот расчет показывает, что производство с разделительными мощностями

$\sim 2 \cdot 10^6$ ЕРР^{Мо}/год обеспечило бы ежегодный перевод ~ 20 реакторов ВВЭР–440 на более выгодный топливный цикл. Очевидно, что строительство столь мощного завода по получению изотопов Мо рационально только в рамках международной программы перевода большого числа реакторов на холодное композитное топливо. Мощность $\sim 2 \cdot 10^6$ ЕРР^{Мо}/год обогатительного завода, дающего дешевую продукцию [9], для одной страны избыточна.

Более реален вариант завода с обогатительной мощностью $\sim 10^5$ ЕРР^{Мо}/год. В этом варианте изотопы значительно дороже, а удельные затраты на производство изотопов Мо для композитного топлива (рис. 5) первой загрузки оцениваются как 300–400 долл/кГ UO₂. Экономический выигрыш от применения композитного топлива в этом варианте за первую кампанию с ожидаемым выгоранием 6–8 % т.а. снижен до 0–500 долл/кГ UO₂. Однако в замкнутом топливном цикле даже в варианте дорогого первичного молибдена ^{98,100}Мо применение композитного топлива экономически оправдано.

6 Обсуждение

В ряде последних работ предложено создать толерантное топливо, заменяя в оболочках твэлов цирконий молибденом. Плодотворность этой идеи частично подтверждена в [20]. Идею молибденовой оболочки можно усилить, предлагая использовать нейтронопрозрачный молибден с изотопным составом ^{98,100}Мо или ^{92,94}Мо. Тогда замена циркония молибденом дает толерантное топливо и сохраняет его исходные нейтронные характеристики (табл. 1). Чтобы замкнуть программу молибденовой оболочки твэла, необходимо разработать сплавы молибдена, не подверженные охрупчиванию в поле реакторных нейтронов. В последнее время эта задача вызывает повышенный интерес, и, как показывает целый ряд последних публикаций, исследователи вплотную подошли к решению этой задачи [20,24,25,26].

Анализ подводит к важному практическому выводу: замена в оболочках твэлов циркония на молибден изотопного состава ^{98,100}Мо требует умеренных дополнительных затрат (разд. 3). Очевидно, что эффективная стоимость применения молибдена ^{98,100}Мо оценивается по относительно скромным затратам на регенерацию облученного молибдена [17,23]. При рецикле изотопов Мо их применение может быть экономически оправданным даже при высокой цене первичных изотопов, нарабатываемых на заводах с небольшими разделительными мощностями.

Неожиданный и весьма интересный результат состоит в том, что в газотворидном производстве изотопов ^{98,100}Мо центрифуги не имеют экономических преимуществ перед газодиффузионным методом (разд. 4).

Нейтронопрозрачный молибден состава ^{98,100}Мо может найти масштабное применение, в первую очередь, в композитных сердечниках с оксидными таблетками (рис. 5), поскольку здесь пластичность молибдена не требуется. Подобное топливо имеет необычные и выигрышные характеристики [18]: 1 – обладает радиальной теплопроводностью ~ 20 Вт/(м·К) и относится к классу холодных топлив; 2 – удерживает газообразные продукты деления вплоть до выгораний 7–8 % т.а. [14,15], поэтому твэл работает при незначительных давлениях под оболочкой в кампаниях с указанными выгораниями; 3 – композитное топливо (рис. 5) с оксидными таблетками универсально и может использоваться как в быстром реакторе, так и в реакторах ВВЭР; 4 – для топливных циклов с повышенным выгоранием (6–8 % т.а.) нет экономических ограничений на применение изотопов Мо в конструкции сердечников.

Применение нейтронопрозрачного молибдена для увеличения теплопроводности и, очевидно, для увеличения выгорания в кампании важно для топлива (Th,U)O₂, используемого в замкнутом топливном цикле. При рецикле ториевого топлива учитывается проблема ²³²U, требующая применения затратных дистанционных методов на всех стадиях переработки топлива. Любые мероприятия, увеличивающие выгорание, в данном случае ведут к пропорциональному снижению стоимости топливного цикла.

Для оценки перспектив молибденовой оболочки или нового холодного топлива (рис. 5) нужен полноценный анализ нескольких задач оптимизации. Эти задачи многократно рассматривались в литературе и детально изучены. Например, можно использовать высокую радиальную теплопроводность композитных сердечников (рис. 5) и принять твэл повышенного диаметра, сохранив циркониевую оболочку. Этот выбор конструктора улучшает водо–топливное отношение и дает экономию нейтронов. Возможен также переход к твэлу повышенного диаметра с заменой циркониевой оболочки на толерантную молибденовую оболочку [20], выполненную из нейтронопрозрачного Мо. Подобные толерантные оболочки вписываются в концепцию реакторов ВВЭР–СКД, позволяют поднять температуру теплоносителя на выходе активной зоны и, соответственно, добиться значительной экономии топлива за счет повышения термодинамического к.п.д. реакторной установки.

Главный вывод изложенной работы очевиден: нейтронопрозрачный $^{98,100}\text{Mo}$ (или $^{92,94}\text{Mo}$) нужно рассматривать как полезный и доступный по стоимости материал активной зоны. Поэтому следует продолжить анализ частных вариантов его производства и применения.

7 Литература

1. Физические величины. Справ-к. Ред. И.С. Григорьев и Е.З. Мейлихов. М.: Энергоатомиздат, 1991.
2. L.K. Keys, J. Motteff. Resistivity studies. Molybdenum. in: Radiation effects on fast reactor cladding and structural materials (1304). Tech. Rep. GEMP–1010. 1969-10-31. Pages 147–154. OSTI identifier: 4784248. (www.osti.gov/servlets/purl/4807145-TedKCK/)
3. F.A. Garner. J.F.Stubbins, Saturation of swelling in neutron irradiated molybdenum and its dependence on irradiation temperature and starting microstructural state. //Journ of Nucl. Mater. 212 – 215 (1994), p. 1298–1302.
4. B.V. Cockeram et al. Irradiation hardening in unalloyed and ODS molybdenum during low dose neutron irradiation at 300 °C and 600 °C. //Journ. of Nucl. Mater. 382 (2008), p. 1–23.
5. B.V. Cockeram, R.W. Smith, N. Hashimoto, L.L. Snead. The swelling, microstructure and hardening of wrought LCAC, TZM and ODS molybdenum following neutron irradiation. //Journ. of Nucl. Mater. 418 (2011), p. 121–136.
6. LNE-LNHB/CEA Table de Radionucléides $^{93m}_{41}\text{Nb}_{52}$. (http://www.nucleide.org/DDEP_WG/Nuclides/Nb-93m_tables.pdf)
7. А.К. Калитеевский, О.Н. Годисов, В.И. Сергеев. Общий подход к проблеме разработки технологии центробежного разделения стабильных изотопов. Изотопы: свойства, получение, применение. / В 2-х томах. Под. Ред. В.Ю. Баранова. М., ФИЗМАТЛИТ, 2005. Т. 1. Разд. 5.5.
8. А.А. Сазыкин. Газовая диффузия. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2-х томах. Под. Ред. В.Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2005. Т.1. Разд. 5.3.
9. Geoffrey Rothwell. Marketing power in Uranium enrichment. // Science and Global Security. V.17, p 132 – 154 (2009). (<https://www.princeton.edu/sgs/publications/sgs/archive/17-2-3-Rothwell.pdf>)
10. А.М. Розен. Теория разделения изотопов в колоннах. – Атомиздат. М.: 1960.
11. M.B. Chadwick, M. Herman, et al. ENDF/B-VII.1 Nuclear data for Science and Technology Cross Sections, Covariances and Product Yields and Decay Data. // Nuclear Data Sheets. 112 (2011), p. 2887–2996.
12. B. Pritychenko, S.F. Mugabgab. Neutron cross sections, Westcott factors, resonance integrals, maxwellian averaged cross-sections and astrophysical reaction rates calculated from the ENDF/B-7.1, JEFF-3.1.2, Jendl-4.0, ROSFOND-2010, CENDL-3.1 and EAF-2010 Evaluated data libraries. – Brookhaven National Laboratory Report BNL-98403-2012-JA.
13. Nguen Van Do, et al. Thermal neutron cross–section and resonance integral of the $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ reaction. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 462–468.
14. D.A. Chulkin, et al. Modelling of the rim-structure thermal annealing experiments with a new FGR model for START-3A code. // TOP FUEL. Reactor fuel performance 2015. Conference proceedings. Part I. Zurich, Switzerland. 13–17 September 2015. pp. 562–571 .

15. J. Noirot, et al. Fission gas release behavior of a 103 GWd/tHM fuel disc during 1200 °C annealing test. //Journ. of Nucl. Mater. 446 (2014), pages 163–171.
16. Charles Adelbert Mol, Klaas Bakker. Method of providing a nuclear fuel and a fuel element provided by such a method. Pat. US 20110150166 A1.
17. D. Haas, et al. Properties of cermet fuels for minor actinides transmutation in ADS. // 12–th International Conference on Emerging Nuclear Energy Systems. (ICENES–2005). Brussels, Belgium, aug. 21–26, 2005.
18. Л.А. Большов, А.А. Солодов. Композитное топливо для реактора БРЕСТ. – Препринт ИБРАЭ № ИБРАЭ-2015-05. – Москва: ИБРАЭ РАН, 2015. – 20 с. –Библиограф.: 23 назв. – 41 экз. (<http://www.ibrae.ac.ru/docs/109/2015i05.pdf>)
19. Р.В. Арутюнян, А.А. Солодов. Топливная таблетка тепловыделяющего элемента. Патент РФ № 2424588.
20. Bo Cheng et. al. Improving accident tolerance of nuclear fuel with coated Mo-alloy cladding. //Nuclear Engineering and Technology. V. 48 (2016) 16–23 pp. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1738573315002624>)
21. Леонидов В.Я., Медведев В.А. Фторная калориметрия. – М.: “Наука”, 1978.
22. Won Il Ko and Fanxing Gao. Economic analysis of different nuclear fuel cycle options. – Hindawi Publishing Corporation. Science and technology of nuclear installations. V. 2012, art. Idc293467, 10 p. (<https://www.hindawi.com/journals/stni/2012/293467/>)
23. Elena E. Ebert et. al. Reprocessability molybdenum and magnesium based inert matrix fuels.// Nucleonica.– Vol 60, Issue 4 (Dec 2015), 871–878 pp . (<https://www.degruyter.com/view/j/nuka.2015.60.issue-4/nuka-2015-0124/nuka-2015-0124.xml>)
24. G. Liu, J. Zang, F. Jiang, X.D. Ding, Y.J. Sun, J Sun. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented ductility // Nature materials, 12, 334 – 350 (2013). (https://pdfs.semanticscholar.org/63ef/7941d68b753ed00419663fd193065b6f05fd.pdf?_ga=2.216832273.625579730.1523262549-1214297158.1523262549)
25. P.M. Cheng, S.L. Li, Zhang Guojun, Jianzhong Sun. Ductilizing Mo-La₂O₃ alloys with ZrB₂ addition. // Material Science and Engineering. A 619, Dec. 2014. (https://www.researchgate.net/publication/267455551_Ductilizing_Mo-La2O3_alloys_with_ZrB2_addition)
26. H. Kuishita. Improvement in Ductility of Refractory Metals by Neutron Irradiation. / Basic Studies in the Field of High-temperature Engineering. – Second information Exchange Meeting, Paris, France, 10 – 12 October, 2001. JAERI, NEA OECD. (<https://www.oecd-nea.org/science/pubs/2002/3632-basic-studies.pdf>)

8 Рисунки 1 – 5

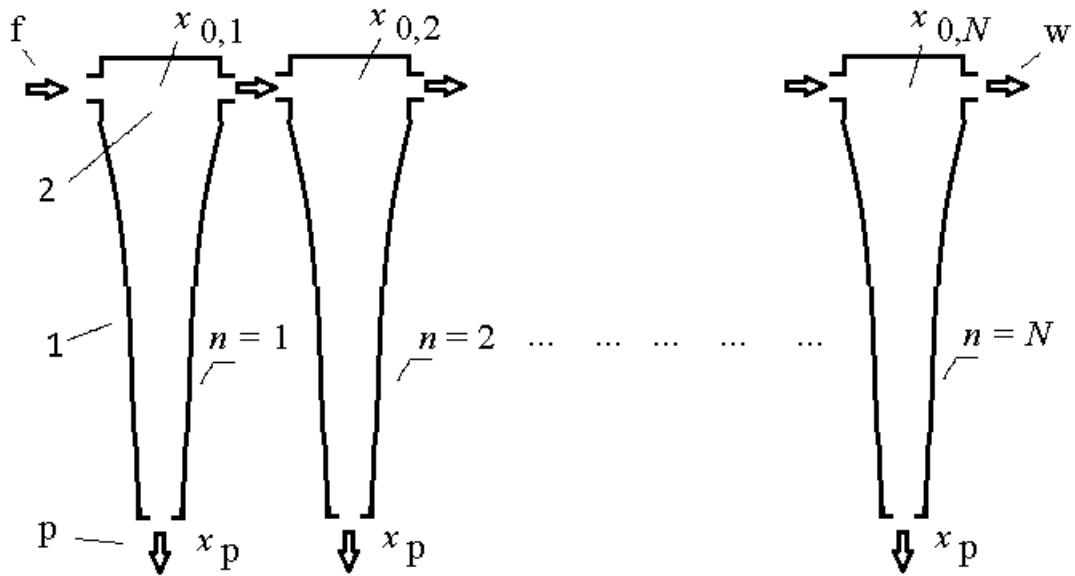


Рис.1. Разделительная установка с параллельными каскадами. 1 – каскад обогащения; 2 – буфер каскада; f – питающий поток; w – отвал; p – целевой продукт; $n = 1, \dots, N$ – номер каскада; $x_{0,n}$ и x_p – мольная доля целевых фракций в буфере каскада n и в точке отбора продукта

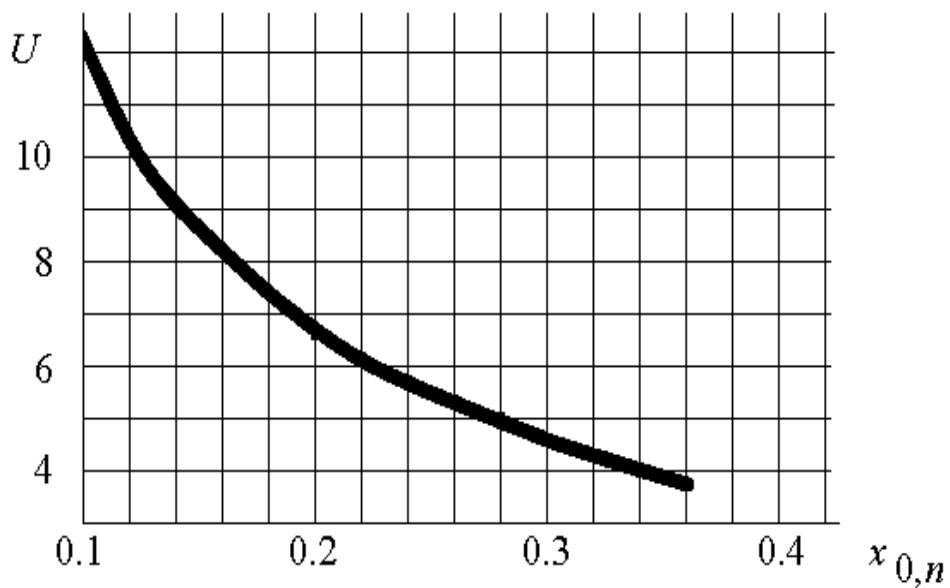


Рис. 2. Разделительный потенциал $U \equiv U(x_{0,n}, x_p)$ индивидуального каскада n на рис. 1 как функция параметра $x_{0,n}$ при заданном составе полезного продукта $x_p = 0.95$

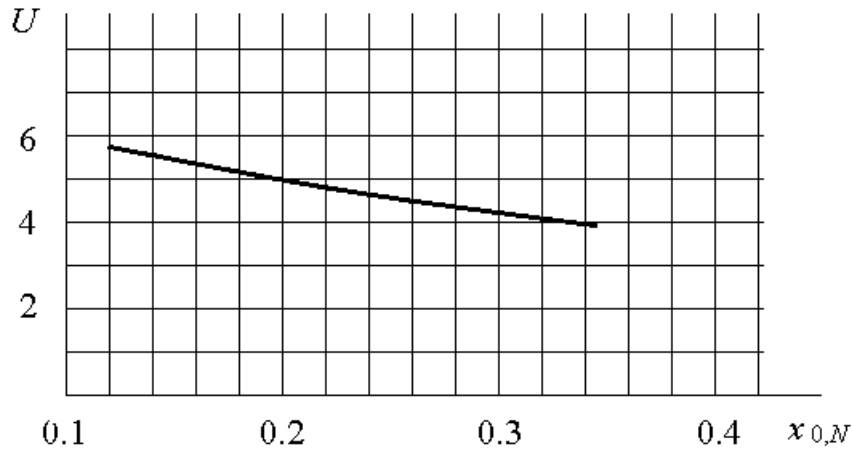


Рис. 3. Зависимость потенциала разделения $U \equiv U(a,b,x_p)$ установки рис. 1 от параметра $x_{0,N}$ при $x_p = 0.95$ и $x_{0,1} = 0.36$

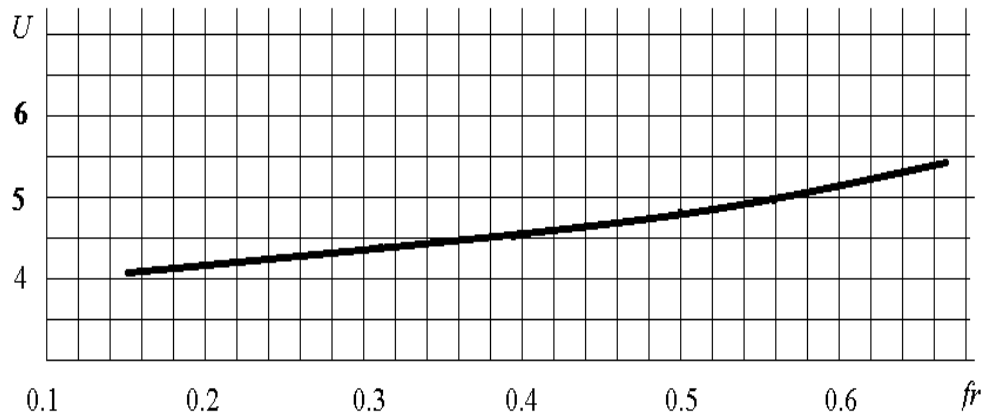


Рис. 4. Зависимость потенциала разделения $U \equiv U(a,b,x_p)$ установки рис. 1 от доли fr отобранных целевых изотопов при $x_p = 0.95$ и $x_{0,1} = 0.36$

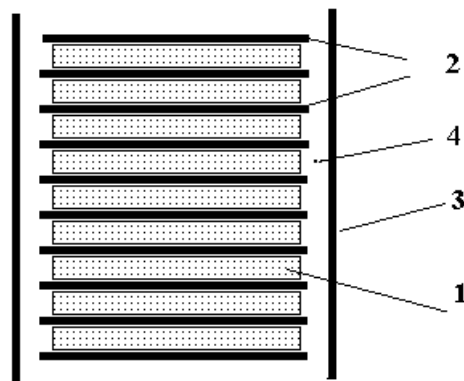


Рис. 5. Конструкция топливного сердечника с теплопроводящими прокладками [18].
1 – топливная таблетка; 2 – прокладки из молибдена $^{98,100}\text{Mo}$; 3 – оболочка твэла;
4 – гелиевый, натриевый или свинцовый подслои