

51

Int. Cl. 2:

**C 01 G 39/00**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

G 21 C 19/46



**DE 27 58 783 A 1**

11

# Offenlegungsschrift **27 58 783**

21

Aktenzeichen: P 27 58 783.3-41

22

Anmeldetag: 29. 12. 77

43

Offenlegungstag: 5. 7. 79

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

**Bezeichnung:** Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte enthaltender Matrix

61

**Zusatz zu:** P 26 10 948.8

71

**Anmelder:** Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500 Karlsruhe

72

**Erfinder:** Knapp, Jutta, 7500 Karlsruhe; Ali, Sameh Abdel-Hadi, Dr., 7505 Ettlingen; Reinhardt, Johann, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

**DE 27 58 783 A 1**

Patentanspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte enthaltender Matrix, bei welchem die Matrix in einer wäßrigen, Alkalihydroxid-Lösung aufgeschlossen und das Molybdän-99 und ein Teil der Spaltprodukte gelöst werden, die das Molybdän-99 enthaltende Lösung von einem Rückstand aus zumindest Actiniden und Lanthaniden enthaltenden Feststoffteilchen abgetrennt, durch Zugabe von Mineralsäure angesäuert und zur Komplexierung des Molybdän-99 mit Rhodanid-Ionen versetzt wird, mit den Verfahrensschritten

- a) Zugabe eines Jod-Reduktionsmittels zu der alkalischen, Molybdat ( $\text{MoO}_4^{--}$ ) enthaltenden Lösung in einer Menge, die eine Konzentration des Jod-Reduktionsmittels im Bereich zwischen  $10^{-4}$  Mol und 0,2 Mol/l alkalischer Lösung ergibt, vor dem Ansäuern mit einer Mineralsäure bis zu einer Hydronium-Ionen-Konzentration ( $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen-Konzentration) im Bereich von 0,1 bis 6 Mol/l;
- b) Mischen der angesäuerten Lösung aus Schritt a) mit einer wäßrigen, metallisches Zink oder metallisches Aluminium in einem Konzentrationsbereich zwischen 10 mg/l und 2000 mg/l enthaltenden Aufschlämmung mit einer Rhodanid-Ionen-Lösung, die eine Rhodanid-Ionen-Konzentration aufweist im Bereich zwischen 0,1 Mol/l und 3 Mol/l Lösung;
- c) Reduktion des in der angesäuerten Lösung aus Schritt a) enthaltenen Molybdäns mit Hilfe des bei der Reaktion zwischen den Hydronium-Ionen und dem metallischen Zink oder metallischen Aluminium entstehenden Wasserstoffs zu dreiwertigem Molybdän und Komplexieren des Mo(III) mit den  $\text{SCN}^-$ -Ionen zu  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -Ionen;
- d) Behandeln der sauren,  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -Ionen enthaltenden Lösung aus Schritt c) mit einem zuvor konditionierten, organischen Ionenaustauscher des Typs eines chelatbildenden Kunstharzes auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, das Methylen-nitrilo-

diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen 35  $\mu\text{m}$  und 840  $\mu\text{m}$  zur selektiven Sorption des Molybdäns;

- e) Trennen des mit Molybdän beladenen Ionenaustauschers aus Schritt d) von der vom Molybdän befreiten Lösung;
- f) Waschen des abgetrennten, mit Molybdän beladenen Ionenaustauschers mit einer Waschlösung aus verdünnter Mineralsäure, die eine geringe Konzentration eines Jod-Reduktionsmittels enthält, in einer Menge, die dem 10- bis 15-fachen Volumen der angewendeten Ionenaustauschermenge entspricht, zur Entfernung von Restmengen der von Molybdän befreiten Lösung;
- g) Elution des Molybdäns vom gewaschenen Ionenaustauscher mit einer Lauge bei einer Elutionstemperatur im Bereich von ca. 20°C bis ca. 70°C nach Patent . . . . . (Patentanmeldung P 26 10 948. 8), dadurch gekennzeichnet, daß die aus Verfahrensschritt a) erhaltene angesäuerte Lösung lediglich mit einer reinen Rhodanid-Ionen-Lösung, die eine  $\text{SCN}^-$ -Ionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,01 Mol/l und 0,5 Mol/l aufweist, vermischt wird und dann direkt, unter Umgehung eines Zusatzes von metallischem Zink oder metallischem Aluminium und einer Reduktionsreaktion mittels Wasserstoff, mit einem zuvor konditionierten, organischen Ionenaustauscher des Typs eines chelatbildenden Kunstharzes auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, das Methylene-nitrilodiacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen 35  $\mu\text{m}$  und 840  $\mu\text{m}$  zur selektiven Sorption des Molybdän behandelt wird.

2758783

3

GESELLSCHAFT FÜR  
KERNFORSCHUNG MBH

75 Karlsruhe, den 21.12.1977  
PLA 7769 Gl/jd

**Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit  
Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spalt-  
produkte enthaltender Matrix.**

---

Zusatz zu Patent . . . . .

(Patentanmeldung P 26 10 948.8)

**Beschreibung:**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach und rasch durchführbares, sicheres Verfahren bereitzustellen, das ein höchst reines Mo-99-Produkt sehr hoher Ausbeute gewährleistet. Das Verfahren soll ein Minimum an Verfahrensstufen, wie z. B. Sorptionsstufen und Elutionsstufen, aufweisen und eine Verringerung des kontaminierten, organischen Abfalls zur Folge haben. Außerdem soll das Verfahren routinemäßig und fernbedient gut auszuführen sein. Der Erfindung liegt zudem noch die Aufgabe zugrunde, das Verfahren nach dem Hauptpatent zu verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die aus Verfahrensschritt a) erhaltene angesäuerte Lösung lediglich mit einer reinen Rhodanid-Ionen-Lösung, die eine  $\text{SCN}^-$ -Ionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,01 Mol/l und 0,5 Mol/l aufweist, vermischt wird und dann direkt, unter Umgehung eines Zusatzes von metallischem Zink oder metallischem Aluminium und einer Reduktions-Reaktion mittels Wasserstoff, mit einem zuvor konditionierten, organischen Ionenaustauscher des Typs eines chelatbildenden Kunstharzes auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, das Methylen-nitrilo-diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen 35  $\mu\text{m}$  und 840  $\mu\text{m}$  zur selektiven Sorption des Molybdäns behandelt wird.

Für die Mineralsäure-Zugabe und für die Waschlösung kann vorteilhafterweise Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie für die Rhodanid-Ionen-Lösung eine Lösung von  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{NaSCN}$  oder  $\text{KSCN}$  verwendet werden. Als Jod-Reduktionsmittel können beispielsweise Sulfitionen in wäßriger Lösung, Natriumsulfit oder Kaliumsulfit verwendet werden. Ebenso können als Jod-Reduktionsmittel Hydroxylammoniumsulfat oder Hydrazinsulfat verwendet werden. Die Konditionierung des organischen Ionenaustauschers erfolgt am besten mit Rhodanid-Ionen enthaltender, verdünnter Salzsäure

oder Schwefelsäure mit einem geringen Anteil von ca. 0,01 Vol.-% an  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (mobile Phase) in einer Menge von 5 bis 20 ml/g Ionenaustauscher (stationäre Phase).

Die Elution des Mo-99 vom beladenen und gewaschenen Ionenaustauscher im letzten Verfahrensschritt kann beispielsweise mit Natronlauge oder Kalilauge einer Konzentration im Bereich vom 0,1 Mol/l bis 10 Mol/l bei Normaldruck oder mit wäßriger Ammoniumhydroxid-Lösung einer Konzentration im Bereich von 1 Mol/l bis 10 Mol/l bei erhöhtem Druck bis zu 10 Atmosphären durchgeführt werden. Die Elution ist auch durchführbar mit einer Lauge höherer Konzentration, was jedoch wenig sinnvoll erscheint.

Für eine Ionenaustauscher-Teilchengröße zwischen 75  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$  liegt die günstigste Elutionstemperatur im Bereich von 50° bis 60°C, für eine Teilchengröße zwischen 150  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  liegt sie bei etwa 40°C. Die Elution des Mo-99 wird vorzugsweise mit 0,5 molarer bis 6 molarer Natronlauge in einer Menge von ca. 5 ml/ml Harz bei 60°C, oder mit 2 molarer bis 6 molarer  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung in einer Menge von ca. 5 ml/ml Harz bei 60°C und einem Druck von ca. 3 Atm. durchgeführt.

Zum Konditionieren der alkalischen Ausgangslösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reicht beispielsweise eine Sulfit-Konzentration von 0,01 Mol bis 0,05 Mol/l aus. Die Mineralsäurekonzentration nach der Säurezugabe kann sich im Bereich von 0,5 bis 3 Mol/l bewegen. Die Zugaben des Jod-Reduktionsmittels, der Mineralsäure und das Inkontaktbringen der Lösung mit Rhodanidionen braucht bei geringen Mengen der Mo-99-Lösung nicht unbedingt in der angegebenen Reihenfolge, sondern kann auch in einer anderen Reihenfolge durchgeführt werden. Die zur Komplexbildung ausreichende Rhodanid-Konzentration beträgt ca. 0,01 bis 0,5 Mol/l Lösung.

Im eluierten Molybdän sind keine Verunreinigungen mehr feststellbar. Der Dekontaminationsfaktor des Verfahrens liegt für die meisten Verunreinigungen wie z.B. Alkali, Erdalkali, Jod, Ruthenium, Antimon über  $10^6$ . Der erzielte Reinheitsgrad des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mo-99 ist besser als der des für die Verwendung in der Medizin festgelegten. Die Ausbeute an Mo-99 beträgt, wie Versuche zeigten, mehr als

90 %, bei Optimierung des Verfahrens sogar mehr als 99,5 % des ursprünglich in der alkalischen Ausgangs-Lösung vorhandenen.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß es das Arbeiten bei wesentlich niedrigeren Thiocyanat-Konzentrationen erlaubt. Dadurch wird ihre Konzentration im Abfall auf etwa ein Zehntel reduziert. Die Gefahr von Schwefelniederschlägen bei längerem Stehen ohne Zugabe von Lauge wird weitgehend verringert.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Verfahren nach dem Hauptpatent werden anhand des nachfolgenden Beispiels und der graphischen Darstellung erläutert:

Beispiel:

30 mg  $\text{MoO}_3$  wurden in fester Form einem Neutronenfluß von  $8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2$  und sec. während einer Bestrahlungsdauer von 3 Tagen ausgesetzt. Die Radioaktivität nach der Bestrahlung betrug ca. 20 mCi. Die bestrahlte Substanz wurde in 5 ml 10 M NaOH in der Hitze aufgelöst und die Lösung auf 10 ml aufgefüllt. Von dieser Probelösung wurden pro Versuch 50  $\lambda$  benutzt.

Zunächst wurden folgende Stammlösungen erstellt:

Stammlösung 1:

475,8 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  wurden in einem Liter Wasser gelöst und ergaben eine 6,25 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung. 2 ml dieser Lösung verdünnt auf 25 ml ergeben eine 0,5 M Lösung.

Stammlösung 2:

15,76 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wurden in einem Liter Wasser gelöst und ergaben eine 0,125 M Lösung. 10 ml dieser Lösung auf 25 ml verdünnt ergeben eine 0,05 M Lösung.

2 ml der Stammlösung 1 und 10 ml der Stammlösung 2 und verschiedene Mengen Salzsäure wurden auf 25 ml aufgefüllt. Auf diese Weise wurden Lösungen mit verschiedenen Säurekonzentrationen erhalten, und zwar: 0,05 M; 0,08 M; 0,1 M; 0,2 M; 0,3 M; 0,5 M; 1,0 M; 2,0 M; 3,0 M; und 4,0 M. Diesen Lösungen wurden jeweils 50  $\lambda$  der radioaktiven Stammlösung zugegeben. Von diesen Lösungen wurden jeweils 20 ml

abpipettiert und zu jeweils 100 mg des zuvor konditionierten, organischen Ionenaustauschers des Typs eines chelatbildenden Kunstharzes auf der Basis eines Styrol-divinylbenzol-Copolymeren, das Methylene-nitril-diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, zugegeben.

Zum Vergleich des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Verfahren nach dem Hauptpatent wurden die Verteilungskoeffizienten für das Mo-99 in Abhängigkeit von der Säuremolarität, sowohl für den Säurezusatz an Salzsäure als auch für den Säurezusatz an Schwefelsäure, untersucht, und zwar für Lösungen ohne Zinkzusatz und für Lösungen mit Zinkzusatz (Verfahren nach dem Hauptpatent). Die Lösungen wurden jeweils 16 Stunden lang geschüttelt und anschließend ausgemessen.

In der nachfolgenden Zeichnung sind die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten gegen die Säuremolarität aufgetragen. Die Kurve I zeigt die jeweiligen Verhältnisse bei Lösungen die mit Salzsäure angesäuert wurden und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden. Die entsprechenden Verhältnisse für Lösungen, die mit  $H_2SO_4$  versetzt wurden, sind aus der Kurve II zu entnehmen. Die Kurven III und IV geben die Ergebniswerte wieder für Lösungen die nach dem Verfahren nach dem Hauptpatent erhalten wurden und zwar Kurve III für Lösungen mit Salzsäure, Kurve IV für Lösungen mit Schwefelsäure (III und IV mit Zinkzusatz).

Aus den Kurven geht hervor, wie weit das erfindungsgemäße Verfahren dem Verfahren nach dem Hauptpatent überlegen ist.

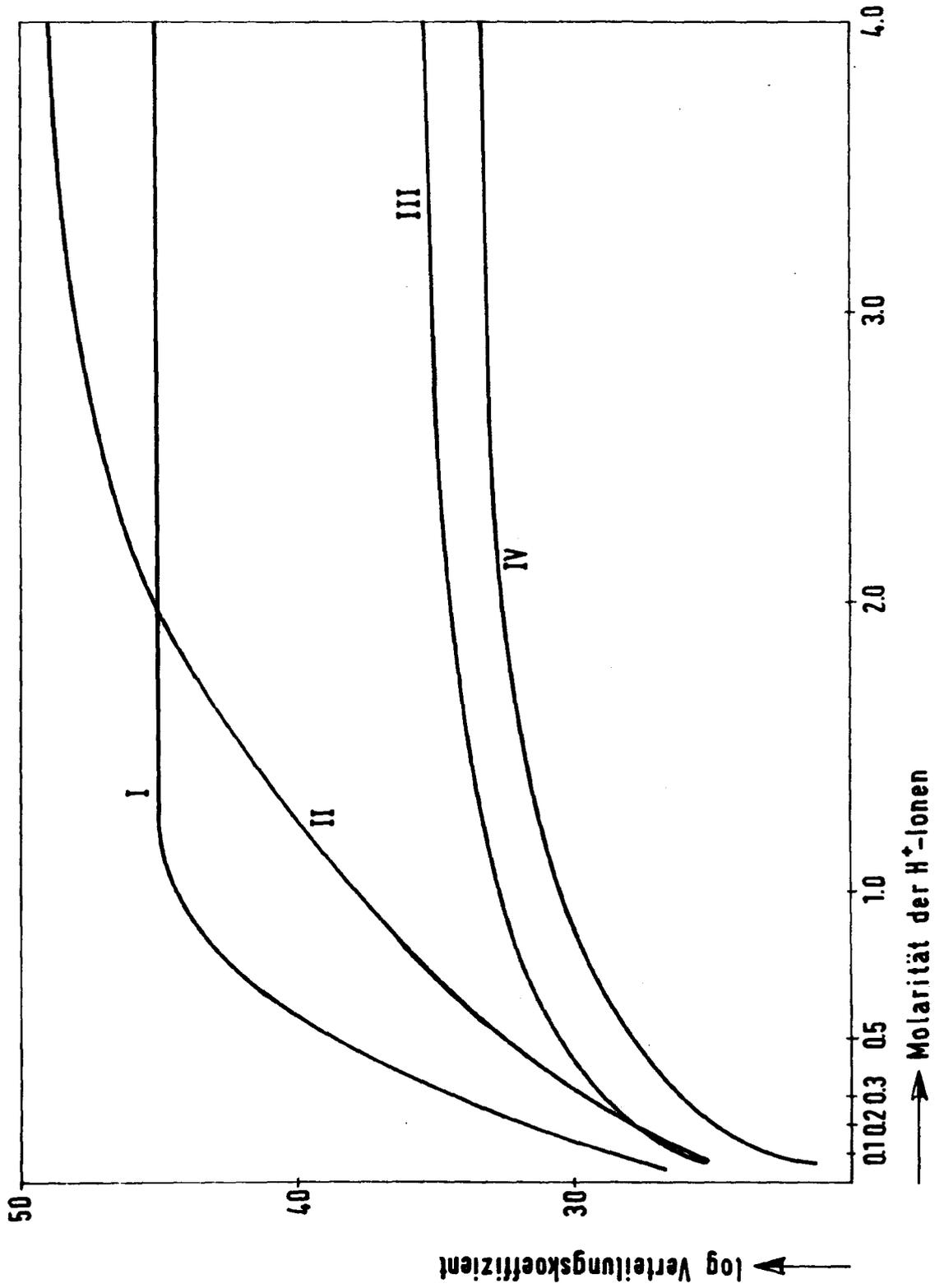
Zur Feststellung der Ausbeuten wurden die mit Mo-99 beladenen Ionenaustauscher-Mengen von den Lösungen befreit und mit verdünnter Mineralsäure gewaschen, die eine geringe Konzentration von Natriumsulfit enthielten, in Mengen die dem 10-fachen Volumen der Ionenaustauschermengen entsprach. Danach wurden die Ionenaustauschermengen mit 1 molarer Natronlauge bei einer Elutionstemperatur im Bereich von ca.  $20^{\circ}C$  bis ca.  $70^{\circ}C$  eluiert. Die Ausbeuten lagen bei allen Untersuchungen über 90 % des ursprünglich in der alkalischen Ausgangslösung vorhandenen Mo-99.

- 8 -

Leerseite

Nummer: 27 58 783  
Int. Cl.2: C 01 G 39/00  
Anmeldetag: 29. Dezember 1977  
Offenlegungstag: 5. Juli 1979

-9-  
2758783



909827/0409