

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5590527号
(P5590527)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.		F I			
G 2 1 G	4/08	(2006.01)	G 2 1 G	4/08	Z A B T
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 4 Z
C 0 1 G	39/00	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 3 Z
			C 0 1 G	39/00	A

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2010-152220 (P2010-152220)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(22) 出願日	平成22年7月2日(2010.7.2)	(73) 特許権者	391033517 太陽鉦工株式会社 兵庫県神戸市中央区磯辺通1丁目1番39号
(65) 公開番号	特開2012-13617 (P2012-13617A)	(74) 代理人	100074631 弁理士 高田 幸彦
(43) 公開日	平成24年1月19日(2012.1.19)	(72) 発明者	谷本 政隆 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
審査請求日	平成25年4月17日(2013.4.17)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テクネチウム99mジェネレータからのモリブデン回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

PZCから成るモリブデン含有のテクネチウム99mジェネレータに、0.1Nから10Nのアルカリ濃度を持つアルカリ溶液を一定時間にわたって徐々に加え、モリブデン含有アルカリ溶液を取り出し、該溶液を加熱した後、酸を加えて強酸性に調整し、一定時間放冷して、モリブデンをモリブデン酸として回収することを特徴とするテクネチウム99mジェネレータからのモリブデン回収方法。

【請求項2】

請求項1に記載のモリブデン回収方法において、前記酸が塩酸であって、調整される酸性度がpH1.0であることを特徴とするテクネチウム99mジェネレータからのモリブデン回収方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載のモリブデン回収方法において、前記アルカリ溶液が水酸化ナトリウム溶液であって、そのアルカリ濃度が1Nから4Nであることを特徴とするテクネチウム99mジェネレータからのモリブデン回収方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載のモリブデン回収方法を複数回繰り返したテクネチウム99mジェネレータを700℃以上で加熱し、含まれているモリブデンを昇華させ、モリブデンを三酸化モリブデンとして回収すると共に、PZCをジルコニアとして回収することを特徴とするテクネチウム99mジェネレータからのモリブデン回収方法。

【請求項5】

PZCから成るモリブデン含有のテクネチウム99mジェネレータに、1Nから4Nのアルカリ濃度を持つ水酸化ナトリウム溶液を一定時間にわたって徐々に加え、モリブデン含有アルカリ溶液を取り出し、その後さらに該ジェネレータにイオン交換水を送液し、モリブデン含有アルカリ溶液を取り出し、取り出されたすべての溶液を加熱した後、塩酸を加えて強酸性に調整し、一定時間放冷して、モリブデンをモリブデン酸として回収することを特徴とするテクネチウム99mジェネレータからのモリブデン回収方法。

【請求項6】

請求項5に記載のモリブデン回収方法を複数回繰り返したテクネチウム99mジェネレータを700 以上で加熱し、含まれているモリブデンを昇華させ、モリブデンを三酸化モリブデンとして回収すると共に、PZCをジルコニアとして回収することを特徴とするテクネチウム99mジェネレータからのモリブデン回収方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、テクネチウム99mジェネレータからモリブデン(Mo)を回収する方法に関する。テクネチウム99mジェネレータは、原子炉で天然モリブデンを中性子照射して生産したモリブデン99(^{99}Mo)をPZC(Poly-Zirconium Compound:高分子ジルコニウム化合物)で吸着し、がんや心筋梗塞などの画像診断に使用する、核医学診断用のテクネチウム99mを生産するためのジェネレータである。

20

【背景技術】

【0002】

がんや心筋梗塞をはじめとする疾病の画像診断においては、放射性同位元素であるテクネチウム99m(^{99m}Tc)が使用されている。 ^{99m}Tc を得るためには、半減期が約66時間のモリブデン99(^{99}Mo)が崩壊してテクネチウム99m(^{99m}Tc)に成ることを利用した ^{99}Mo - ^{99m}Tc ジェネレータ(以下、単にテクネチウム99mジェネレータという)が使用されている。

【0003】

^{99m}Tc の親核種である ^{99}Mo の製造方法には、濃縮ウランを核分裂させる(n, f)法と ^{98}Mo をターゲットとした(n,)法{ $^{98}\text{Mo}(n,)^{99}\text{Mo}$ }がある。(n, f)法に比べ、(n,)法によって製造される ^{99}Mo の比放射能は低い。その結果、得られる ^{99m}Tc の放射能濃度が低くなってしまふ欠点がある。(n, f)法により製造された ^{99}Mo を使用したテクネチウム99mジェネレータでは、吸着剤としてアルミナが使用されている。アルミナはMo吸着能力が低いため(n,)法により製造された ^{99}Mo 用の吸着剤としては適さない。そこで、Mo吸着能力に優れたPZC(高分子ジルコニウム化合物)が開発された(特許文献1乃至3参照)。

30

【0004】

PZCは、ジルコニウムを基材とする多孔質の吸着剤で、 ^{99}Mo の吸着性能及び ^{99m}Tc の溶解率などにおいて、すぐれた性能を発揮するため、この種のジェネレータとして期待されている。その場合、PZCを用いたテクネチウム99mジェネレータは、その製造施設から特殊容器に入れられ病院へ輸送される。病院では、患者の疾病の画像診断を行う際に、これに、生理食塩水を流して ^{99m}Tc を取り出し、取り出された ^{99m}Tc を他の薬品と混合し注射器で体内に送り込み、がん等の画像診断を行う。そして、使用済となったテクネチウム99mジェネレータは、放射性廃棄物として廃棄処分される。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平8-309182号公報

【特許文献2】特開平10-30027号公報

【特許文献3】特開2004-150977号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 6 】

(n,)法は、天然モリブデンを含む固体(三酸化モリブデンのペレット等)をターゲットとして原子炉内で中性子照射し、 ^{98}Mo の中性子捕獲反応($^{98}\text{Mo}(n,)^{99}\text{Mo}$ 反応)によって ^{99}Mo を生成する方法である。この方法では、照射ターゲット中の ^{98}Mo の存在比が高いほど効率よく ^{99}Mo を生成できる。ターゲット原料として天然モリブデンを使用する場合、 ^{98}Mo の同位体存在比は約24%と小さい。そこで、天然モリブデン中の ^{98}Mo を濃縮し、照射ターゲット中の ^{98}Mo の存在比を高めることによって比放射能の高い ^{99}Mo を生成することができる。海外においては、既に ^{98}Mo を濃縮したMoが製造されている。しかし、その単価は非常に高価であり、また大量に安定供給できる可能性が低い。さらに、ターゲット中の全ての ^{98}Mo が放射化し ^{99}Mo になるわけではないため、濃縮 ^{98}Mo をワンスルーの消耗原料として扱うことは極めて不合理である。産業利用を実現するためには、これまで放射性廃棄物として廃棄処分されてきた ^{98}Mo の抽出再利用技術確立することが強く求められている。なお、以下の説明における使用済みPZCとは、使用済若しくは病院等で不要となったPZC、又は製造工程で発生した不良PZCなどの総称である。

10

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、使用済みのテクネチウム99mジェネレータの吸着材であるPZCには、(n,)反応で生成した ^{99}Mo のみならず、未反応の ^{98}Mo 等も吸着していることに着目し、Mo資源の有効利用の観点から使用済PZCからMoを効率よく回収する方法を提供することにある。また、本発明の他の観点は、放射性廃棄物の低減の観点から、使用済みのPZCを再利用できるリサイクルシステムを確立することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

PZCに含まれるMoは、溶離法を用いてアルカリ溶液に接触させることにより、モリブデン酸陰イオンとして溶離回収される。回収を行ったモリブデン溶液は酸で処理することによりモリブデン酸として固形分で回収できることが知られている。モリブデンの脱着を行ったPZCは、再度 ^{99}Mo の吸着材として使用可能である。本発明はこれらの方法を効率的に改良したこと、さらに昇華法と組み合わせることにより、放射性廃棄物の減容を可能としたことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の第1の観点に係る発明の特徴は、このリサイクルシステムの内、使用済PZCに残留するモリブデンを改良された溶離法により効率的に回収し、照射ターゲットの原料として再利用することにある。

30

【 0 0 1 0 】

また、本発明の第2の観点に係る発明の特徴は、このシステムの中で、繰り返し使用され役目を終えた最終PZCを昇華法によりモリブデンとジルコニアに分離することにある。これら2つの特徴を組み合わせることにより、モリブデンを効率的に回収できるだけでなく、最終的に発生する放射性廃棄物を減容できる。

【 0 0 1 1 】

具体的には、本発明の第1の観点にかかる使用済テクネチウム99mジェネレータからのMo回収方法では、PZCから成るMo含有の使用済テクネチウム99mジェネレータに、0.1Nから10Nの範囲のアルカリ濃度を持つアルカリ溶液を一定時間にわたって徐々に加え、モリブデン含有アルカリ溶液を取り出す。該溶液を加熱しながら、酸を加えることによりMoをモリブデン酸として沈殿させ回収することを特徴とする。

40

【 0 0 1 2 】

また、本発明の第2の観点にかかる使用済テクネチウム99mジェネレータからのMo回収方法では、上述のMo回収方法を複数回繰り返したテクネチウム99mジェネレータを700℃以上で加熱し、含まれているMoを昇華させ、三酸化モリブデン(MoO_3)として回収すると共に、PZCを ZrO_2 として回収することを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

50

本発明に係る使用済テクネチウム99mジェネレータからのMo回収方法によれば、非常に高価なMoを簡便な溶離法により回収でき、かつ、再利用し易いモリブデン酸の形態で入手できる。また、本発明の方法によって回収されるMoは、不純物も少なく、回収されたMoはそのまま使用できる。また、溶離法によって、Moを回収した後のPZCは、再利用が可能である。さらに、再利用不可能なPZCは、昇華法によってMoを取り除き、 ZrO_2 として回収できるので、放射性廃棄物を減容できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】溶離法にさらに昇華法を適用するPZCリサイクルシステムの概略説明図である。

【図2】溶離法で使用するモリブデン溶離回収装置の概略図である。

10

【図3】溶離法で使用するモリブデン酸回収装置の概略図である。

【図4】昇華法を実施するための装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図1を参照し、溶離法に加えて、昇華法を用いて、Moの抽出と、放射性廃棄物となるPZCの減容について説明する。図1は、PZCリサイクルシステムの全体を概略的に示したフロー図である。先に説明したように、本発明の第1の観点に係る発明の特徴は、このリサイクルシステムの内、使用済PZCに残留するMoを改良された溶離法により回収し、照射ターゲットの原料として再利用することであり、本発明の第2の観点に係る発明の特徴は、このシステムの中で、繰り返し使用され役目を終えた最終PZCを昇華法によりMoと ZrO_2 に分離することにある。また、これら2つの特徴を組み合わせることにより、Moを効率的に回収できるだけでなく、最終的に発生する放射性廃棄物を減容できる。

20

【0016】

さて、図1のリサイクルシステムの処理フローを参照する。ステップ101で、三酸化モリブデン (MoO_3) の粉末を焼き固めてペレット状にする。次に、ステップ102で、 MoO_3 ペレットを原子炉内で照射し、ペレット中にある ^{98}Mo の中性子捕獲反応から ^{99}Mo を得る{(n, γ)法}。次に、照射されたペレットを水酸化ナトリウム溶液で溶解し、 $^{99}Mo/Mo$ とする(ステップ103)。次に、 $^{99}Mo/Mo$ 溶液に、Mo吸着剤であるPZCを添加し、 $^{99}Mo/Mo$ を吸着させる(ステップ104)。これによって、テクネチウム99mジェネレータが作製される。さて、このフローから離れるが、このテクネチウム99mジェネレータは、特殊な容器に入れられ、病院等において、生理食塩水を流して ^{99m}Tc を取りだし、取り出された ^{99m}Tc と他の薬品を混合し、例えば注射器で患者の体内に送り込み、がん等の疾病の画像診断に使用される。

30

【0017】

図1のフローに戻る。病院等で使用済となったPZCは、再生処理施設に回収され(ステップ105)、溶離法を用いて処理され、Moが抽出される(ステップ106)。すなわち、ステップ106において、PZCに含まれるMoはアルカリ溶液中でモリブデン酸陰イオンとして溶離回収され、この溶液を例えば塩酸などの酸で処理することによりモリブデン酸として固形物で回収する。このモリブデン酸の固形物を加熱酸化させ、ステップ101のペレット製造に必要な MoO_3 を得る。

40

【0018】

上述の再生を何度か繰り返し、最終的に再生不可能と判断されたPZCは、別の処理フローに移され、ステップ107において昇華法を用いた処理が行われる。次にこのステップ107の処理について説明する。

【0019】

PZCに含まれるMoは、大気中で加熱することにより MoO_3 となる。この MoO_3 は、高温に加熱することにより昇華する。昇華したMoは同じ系内の低温部にて回収し、図1のステップ101のペレット製造に使用される。一方、高温で加熱されたPZCは、 ZrO_2 となって減容化される。

【0020】

50

次に、図1のリサイクルシステムのステップ106における、溶離法を用いて、使用済PZCからMoを回収する方法について、図2及び図3を参照して詳細に説明する。最初に、PZCからMoを溶離させる段階について説明する。図2に本発明を実施するために用いるモリブデン溶離回収装置の一例の概略図を示す。Moの回収方法は、図2に示すようなカラム11に使用済PZC12を充填する。次に、送液ポンプ14にてアルカリ溶液貯槽13からアルカリ溶液を汲み上げ、カラム11の上方から使用済PZC12に滴下する。このカラム11の材質は、アルカリ溶液に耐性のある材質が好ましく、石英ガラスやポリプロピレン等を用いる。また、このカラム11としては、テクネチウム99mジェネレータのカラムをそのまま使用することもできる。カラム11の下部より排出されたモリブデン溶離液は、溶離液受槽15に貯えられる。

10

【0021】

次に、上述のモリブデン溶離液からモリブデン酸を回収する段階について説明する。図3に本発明を実施するために用いるモリブデン酸回収装置の一例の概略図を示す。図2の装置でカラム11の下部より排出されたモリブデン溶離液に酸を添加し、Moをモリブデン酸として沈殿回収をする。モリブデン酸の生成効率を高めるために、図3に示すような加熱装置22を用いて反応温度を制御する。また、pH計23を用いて、酸の添加量を精密に制御する。図3の装置で生成されたモリブデン酸沈殿は、公知の固液分離装置を用いて、回収される。

【0022】

次に、図1のリサイクルシステムの処理フローのステップ107の昇華法について、図4を用いて、さらに詳細に説明する。図4に昇華法で用いる装置の概略図を示す。使用済のPZC33は、図4に示されるように、皿状の器に盛られた状態で、昇華反応容器31の左フランジ側から挿入される。この器や反応容器の材質は、少なくとも1000 程度の耐熱がある材質が好ましく、 Hastelloy、石英ガラスやセラミックスを用いる。

20

【0023】

また、モリブデン回収容器32は、昇華したモリブデンが容器内上部で冷却され、三酸化モリブデン(MoO_3)の針状結晶となるため、他の不純物が混入しないように清浄な状態であることが望まれる。この容器の材質には、冷却装置35があるために、石英ガラスやセラミックスよりも熱ショックに強いステンレス(SUS310S)等の金属の方が好ましい。冷却装置35は、モリブデン回収容器32の外周に設置され、昇華したモリブデンが十分に冷却される様になっている。その冷却度合いは、空気導入量にも影響するが、空気排出口37から出てくるガスの温度が500 以下であることが好ましい。

30

【0024】

この状態で、空気導入口36から微量の空気を流しながら、ヒータ34に通電し内容物を加熱する。700 位からモリブデンの昇華が始まるので、ヒータ温度が700 に達すると同時に冷却装置35にて冷却を開始する。最初から冷却すると、PZC等に含まれる水分等により容器内が汚染され、モリブデンの回収率に悪影響を与える可能性がある。

【0025】

ヒータを加熱し、内容物の温度を900 以上、好ましくは1000 まで昇温し、数時間その温度を保持させる。保持時間は、内容物の量にも因るが、2時間から5時間程度あれば良い。

40

【0026】

その後、ヒータの電源を切り、容器全体を放冷する。十分に冷めた後、反応容器31の左フランジ側からPZC容器33を取り出し、廃棄物容器等に移す。また、回収容器32の右フランジ側を開け上部に析出している三酸化モリブデン(MoO_3)の針状結晶を回収する。

【0027】

この方法により、使用済PZCに吸着していた未反応の ^{99}Mo は、酸化物の形で回収・再利用できる。また、高温で加熱されたPZCは、ジルコニア(ZrO_2)となって減容化される。

【0028】

以下に、本発明で行った溶離法と昇華法のより具体的な実施例を、数値データと共に説

50

明する。最初に溶離法の実施例1乃至3について説明する。

(実施例1)

【0029】

天然モリブデンを15wt.%吸着させたPZC5.0gを、内径10mmのガラス製カラムに充填した。予め調製済みの2mol/lの水酸化ナトリウム溶液10mlをペリスタリックポンプを用いて、1時間かけてカラム上部に徐々に滴下させた。その後、イオン交換水10mlを同ポンプで送液し、系内に残留するモリブデン含有アルカリ溶液を押し出した。表1に得られたモリブデン溶離液20ml中のモリブデン及びジルコニウムの分析値を示す。

【0030】

【表1】

溶離液液量	溶離液中の濃度		Mo 回収率
	Mo	Zr	
20ml	35.7 g/l	<1mg/l	95.2%

10

【0031】

また、このときの水酸化ナトリウム (NaOH) のアルカリ濃度と回収率の関係を表2に示す。水酸化ナトリウムのアルカリ濃度としては、0.1Nから10Nの範囲であれば適正であるが、1Nから4Nの範囲が好ましい。

20

【0032】

【表2】

PZC 重量 (g)	PZC 中 Mo (wt%)	NaOH	溶離液液量	回収 PZC 中 Mo (wt%)	回収率	溶離液 Mo
5.0	15.0	1N	20ml	1.17	93.3%	35.0g/L
〃	〃	2N	〃	0.84	95.2%	35.7g/L
〃	〃	4N	〃	0.47	97.3%	36.5g/L

30

(実施例2)

【0033】

実施例1で回収を行ったMo含有溶液を80℃に加熱し、塩酸を投入してpH1.0に調整した。80℃の状態では2時間攪拌を行い、放冷後、プフナーポート及び吸引瓶を用いて吸引ろ過を行った。回収されたモリブデン酸は含水状態で1.1gであった。表3にモリブデン酸を回収した後のろ液中のモリブデン濃度及び、回収率を示す。

【0034】

【表3】

ろ液液量	ろ液中の Mo 濃度	Mo 回収率
20ml	0.6g/l	98%

40

(実施例3)

【0035】

実施例1でモリブデンの溶離を行ったPZCへのモリブデンの再吸着を行った。6mol/lの水酸化ナトリウム溶液に三酸化モリブデンを溶解させ、モリブデン酸ナトリウム溶液を調製した。モリブデン酸ナトリウム溶液に、実施例1で回収したPZC 5gを含浸させ、50℃の恒温槽中で3時間浸漬することにより、モリブデンの吸着を行った。表4にPZCへ吸着したモ

50

リブデン量を示す。

【0036】

【表4】

PZC中のMo量 (溶離後)	PZC中のMo量 (再吸着後)
0.84wt%	14.8wt%

10

【0037】

次に、本発明で使用した昇華法のより具体的な実施例4及び5を、数値データと共に説明する。

(実施例4)

【0038】

天然モリブデンを15wt.%吸着させたPZC100.0 mgをアルミナポートに加え、図4に示す昇華反応容器31に挿入する。空気導入口36から100 cc/minの流速で空気を送り込み、電気炉の温度を10 /min.の昇温速度で950 まで昇温させ、950 にて100分間保持する。炉の温度が950 の時には、内容物の温度は、900~910 であった。また、炉温が700 を超えてからは、モリブデン回収容器32の外周に設置している冷却装置35に通水を行った。

20

【0039】

上記の熱処理終了後、容器全体を放冷し、十分に冷めた後、PZCを容器ごと取り出した。また、モリブデン回収容器32内部に付着したMoO₃を回収した。回収したPZCの重量は、60.5 mgと減量しており、モリブデンの含有率は、2.1wt.%まで減少していた。一方、モリブデン回収容器32からは、18.5 mgのMoO₃が得られた。従って、PZCからのモリブデンの回収率は約82%であり、また、この処理を行うことによって、PZCは約40%の重量減少が見られた。

(実施例5)

【0040】

実施例1と同様にして、電気炉の温度を1050 まで昇温し、同じく100分間保持させた。この時の結果を、実施例1の結果と合わせて、下表5に示した。

30

【0041】

【表5】

	炉温	PZC回収量	PZC中Mo含有率	MoO ₃ 回収量	モリブデン回収率
実施例1	950℃	60.5 mg	2.1%	18.5 mg	82.2%
実施例2	1050℃	60.1 mg	1.9%	19.2 mg	85.3%

40

【符号の説明】

【0042】

11:カラム

12:使用済PZC

13:アルカリ溶液貯槽

14:送液ポンプ

15:溶離液受槽

21:反応容器

22:加熱装置

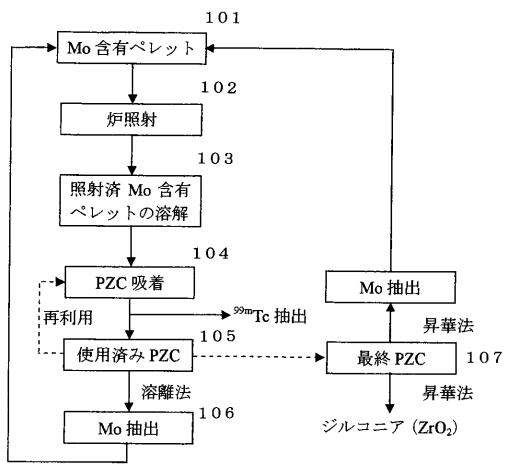
23:pH計

50

- 24: 酸貯槽
- 25: 送液ポンプ
- 26: 攪拌機
- 27: 攪拌翼
- 31: 昇華反応容器
- 32: モリブデン回収容器
- 33: 使用済PZC
- 34: ヒータ
- 35: 冷却装置
- 36: 空気導入口
- 37: 空気排出口

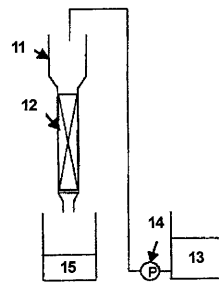
【図1】

図1



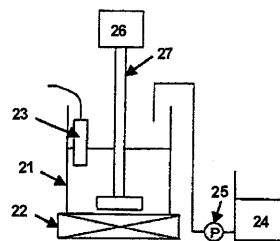
【図2】

図2



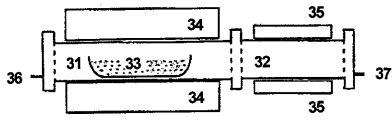
【図3】

図3



【 図 4 】

図 4



フロントページの続き

- (72)発明者 木村 明博
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 土谷 邦彦
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 吉永 英雄
兵庫県赤穂市中広字東沖1603番の1
太陽鋳工株式会社 赤穂研究所内
- (72)発明者 掛井 貞紀
兵庫県赤穂市中広字東沖1603番の1
太陽鋳工株式会社 赤穂研究所内

審査官 関根 裕

- (56)参考文献 特開平10-30027(JP,A)
国際公開第2007/032228(WO,A1)
国際公開第2008/108311(WO,A1)
特開昭53-112398(JP,A)
特開2003-048716(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21G 4/08
G21F 9/30
B09B 3/00
C01G 39/00
C i N i i