

## Über die Machbarkeit einer Uran- und Abfallfreien Produktion von $^{99}\text{Mo}$ im industriellen Maßstab

von Dr.-Ing. Yuriy Tsoglin, KIW- Gesellschaft e.V., Dresden  
[y.tsoglin@gmail.com](mailto:y.tsoglin@gmail.com)

### I. Geschichte des Problems, Voraussetzungen

Noch vor kurzem litt die Welt unter ernststen Schwierigkeiten bei der Versorgung mit Molybdän $^{99}$

Davon zeugt die Pressemitteilung des Deutschen Verbandes für Nuklearmedizin vom Februar 2010. Es handelte sich um den auf dem Nuklearmedizinischen Kongress (Leipzig, 21.-24. April 2010) gehaltenen Vortrag „G E“. Im August desselben Jahres wurde das Problem von der EU-Kommission beraten und schließlich wurde zu diesem Thema am 14. September von der SPD-Bundestagsfraktion eine Anfrage (32 Punkte) an die Bundesregierung gerichtet.

$^{99}\text{Mo}$  ist das Ausgangsnuklid für Technetium  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , das so genannte „Arbeitspferd“ der Nuklear-

medizin. Seine Halbwertszeit beträgt 6 Stunden. Indem es einen Gamma-Quant mit einer Energie von 140 keV ausstrahlt, verwandelt es sich in das praktisch stabile Isotop  $^{99}\text{Tc}$  mit einer Halbwertszeit von 214000 Jahren. Photonen dieser Energie sind gut mit einem Gamma-Kamera genannten Gerät zu registrieren. Das  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  lagert sich in speziellen, mit dem Ausgangsnuklid  $^{99}\text{Mo}$  beladenen, Technetium-Generatoren (Mo/Tc Generator) ab.

$^{99}\text{Mo}$  hat eine Halbwertszeit von 66 Stunden. Das in dieser Zeit erhaltene  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  wird aus dem Generator befördert und durch eine Sorbtionsäule, die eine Lösung von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $^{99}\text{Mo}$  und  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  enthält, hindurch geleitet. Die  $\text{NaCl}$ -Lösung wäscht das Technetium aus, in dem es die Verbindung  $\text{Na}_2^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ , das Natriumpertechnit, bildet. Das  $^{99}\text{Mo}$  bleibt in der Sorbtionsäule zurück. Eine weitere Abscheidung ist in ungefähr 24 Stunden möglich, wenn sich wieder genügend  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  angesammelt hat. Dieser Vorgang kann in einem Generator bis zu fünf Tage lang wiederholt werden, dann muss der Generator ausgetauscht werden.

Wegen der kurzen Halbwertszeit von  $^{99}\text{Mo}$  ist es nicht möglich, Vorräte von beladenen Generatoren

anzulegen. Sie müssen wöchentlich oder noch häufiger angeliefert werden.

### II. Marktlage

Der weltweite wöchentliche Bedarf an  $^{99}\text{Mo}$  beträgt 12000 Curie, berechnet nach der Aktivität am sechsten Tag nach der Produktion, denn :

die Standardprozedur der Berechnung der Lieferung und ihres Preises beruht auf der Größe der Radioaktivität, die am sechsten Tag nach der Ausfuhr des  $^{99}\text{Mo}$  aus seinem Herstellungsland vorliegt.

Der Bedarf der Bundesrepublik Deutschland an  $^{99}\text{Mo}$  beläuft sich gemäß dieser Berechnung

auf 1500 Curie pro Woche, entsprechend einer Wochenproduktion des Herstellers von 6000 Curie.

Die bedeutendsten Hersteller von  $^{99}\text{Mo}$  sind fünf große Unternehmen (Tabelle 1), die über „heiße“ Laboratorien verfügen, in denen mit Hilfe von entsprechenden Kernreaktoren Spalt -  $^{99}\text{Mo}$  erzeugt wird.

Tabelle 1

Nr.	Hersteller	Reaktor	Land	Lieferregion	% der weltweiten Liefermenge
1	MDS-Nordion	NRU (Chalk-River, Kanada)	Kanada	Nord-Amerika Süd-Amerika Europa, Asien	40
2	Mallnckrodt (NL)	NFR (Petten, NL) BR2 (Mol, Belgien) „Osiris“ (Sakle, Frankreich)	Niederlande (NL)	Nord-Amerika Latein-Amerika Europa Nahe Osten	25
3	IRE	NFR BR2 „Osiris“	Belgien	Europa	20
4	NTR	„Safari-1“ (Pelinda, Republik Südafrika)	Republik Südafrika	Südafrika Australien	10
5	andere NIFCHI, PIAF	WWR-Z, WWR-M (Obninsk, St. Petersburg)	Argentinien Australien Rußland	Süd-Amerika Pazifik Rußland	5

### **III. Weltweit übliche Technologie der Gewinnung von Spalt-Molybdän**

Molybdän wird als Spaltprodukt von  $^{235}\text{U}$  bei Bestrahlung durch thermische Neutronen gewonnen. Target Material aus angereichertem  $^{235}\text{U}$  kann die Form von metallischem Uran, Uranoxiden oder Uranlegierungen haben. Das Target muss Schutz vor Entweichen der Spaltprodukte bieten, insbesondere vor gasförmigen, und eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, um Überhitzung bei der Bestrahlung zu vermeiden. Dazu gibt es noch einige spezielle Anforderungen an die Konstruktion des Targets, die mit dem verwendeten Spaltmaterial zusammenhängen, was die Technologie noch schwieriger macht.

Der Ertrag des Spalt -  $^{99}\text{Mo}$  beträgt durchschnittlich 6 % der gesamten Spaltprodukte. Bei einer Neutronenstromdichte von  $10^{14} \text{ n / (cm}^2 \cdot \text{s)}$  ergibt sich eine maximale Ausbeute des  $^{99}\text{Mo}$  zum 5.-7. Tag der Bestrahlung. Zu diesem Zeitpunkt sind erst ca. 3 % der  $^{235}\text{U}$ -Kerne verbraucht. Das restliche Uran sowie die 94 % der Spalt-Produkte gelten als hochradioaktiver Abfall. Auf 1 Curie gewonnenen  $^{99}\text{Mo}$  entfällt 50 Curie hochradioaktiver Abfall, der weiter behandelt und entsorgt werden muß.

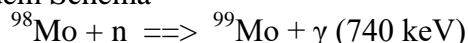
Deshalb benötigt ein Kernreaktor als Folgeeinrichtung ein „heißes“ Laboratorium - eine radiochemische Produktionsstätte – zum Abscheiden des Molybdäns und zur Verarbeitung der Abfälle. Dieser unabdingbare Vorgang, der 14 bis 20 Stunden dauert, verlängert die Lieferzeit des Molybdäns zum Generator und führt zu Verlusten des gewonnenen Produkts.

Das Vorhandensein eines „heißes“ Laboratoriums in der Produktionskette ist ein weiterer Faktor, der die Sicherheit der Lieferung vermindert (hohes Risiko von Strahlungsunfällen). Außerdem sind die Lizenzen streng an einen bestimmten Kernreaktor und dessen Produktionskette gebunden und können im Havariefall eines Gliedes nicht anderweitig ersetzt werden. Das heißt aber, dass alle Linien ohne egliche Reserven arbeiten. Darin liegt eine der Ursachen der Verluste der Molybdänlieferungen bis zu 60 %. Das derzeitige Defizit der  $^{99}\text{Mo}$ -Lieferungen liegt oft beim Versagen nur eines einzigen Gliedes der Produktionskette, z.B.

1. 2008 bei der kanadischen Reaktoranlage NRU in Chalk-River wegen eines Lecks im Primärkreislauf
2. 2008 und bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt in der Reaktoranlage HFR in den Niederlanden aus technischen Gründen
3. durch einen Ausfall des „heißes“ Laboratoriums in Belgien, wegen einer Emission von Radionukliden in die Umwelt.

#### **IV. Technologie des Bestrahlungs-Molybdäns**

In einem Kernreaktor kann nicht nur Spalt- $^{99}\text{Mo}$  produziert werden. Ein anderer Weg ist der der Kernreaktion auf  $^{98}\text{Mo}$  nach dem Schema



In der derzeitigen  $^{99}\text{Mo}$  - Herstellung gilt dieser Weg als kommerziell inakzeptabel wegen der geringe spezifische Aktivität (Curie/g – Ziel). Dieser Herstellungsweg wird manchmal für kleine Mengen von  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  direkt im Kernreaktor in zentralisierten Extraktionsgeneratoren genutzt. Dabei hat dieser von den Großherstellern nicht anerkannte Technologie bedeutende Vorzug gegenüber der üblichen Spalt-Technologie :

1. Die Bestrahlungstechnologie benutzt kein spaltbares Material, d.h.:
  - das Risiko der kritischen Masse entfällt
  - das Risiko des Verlustes spaltbaren Materials entfällt
  - das Problem der Überhitzung des Targets entfällt
2. Es ist eine ökologisch saubere Technologie, die ohne radioaktive Abfälle und Transurane auskommt.
3. In dieser Herstellungskette gibt es keine Radiochemie, daher :
  - bedeutend geringeres Risiko von Strahlungsunfällen

- kürzere Lieferzeit von  $^{99}\text{Mo}$  bis zum Nutzer und Vergrößerung der Ausbeute an  $^{99\text{m}}\text{Tc}$
  - sinkende allgemeine Kosten
  - größere Flexibilität der Herstellungslinie
4. proportionierte Produktion (Bestrahlung), die sich von Anfang an am Umfang des Bedarfs orientiert, ist möglich
  5. Die Bestrahlungstechnologie wird noch weiter an Anziehungskraft gewinnen, falls die Spalt-Technologie auf niedrig angereichertes Uran (LEU) umgestellt werden muss, wodurch es zu einer Vergrößerung der Targets, also auch zu einer Vermehrung des radioaktiven Abfalls und somit zu einer Erhöhung der Aufwendungen und des Preises des  $^{99}\text{Mo}$  kommt.

#### V. Notwendige Schritte um den erwartenden Effekt zu realisieren

Tabelle 2

N <sup>o</sup>	Verfahren	Effekt	Anmerkung
1	Anreicherung des Targets $\text{MoO}_3$ von $^{98}\text{Mo}$ bis 99%	Vergrößerung der spezifischen Aktivität um das 4-fache	Kosten 1mg-1USD
2	Organisierung einer Bestrahlungszone –spezielle Form des Neutronenspektrums	Vergrößerung des effektiven Schnittes ( $\mathbf{n}, \gamma$ )- der Reaktion um das 6-fache	Steigerung der spezifischen Aktivität des Materials der Zielscheibe um das 6-fache
3	Konstruktion einer Bestrahlungsquelle, Positionierung des Targets	Vergrößerung der spezifischen Aktivität um das 1,5-2-fache	Ohne Kostensteigerung
4	Auswahl, Vorbereitung und Herstellung eines spezifischen Adsorbens für die Adsorptionssäule	Vergrößerung der übertragbaren Aktivität um das 10-fache bei der Beladung des Mo/Tc-Generators	ohne Änderung des Säulenmaßes
5	Anwendung des Szilard-Chalmers-Effekts für Erhöhung der Konzentration des aktivierten Isotops $^{99}\text{Mo}$	Vergrößerung der übertragbaren Aktivität um das 100-fache bei der Beladung des Mo/Tc- Generators	
6	Organisation der Rückführung des Target-Materials ( $^{98}\text{Mo}$ ) im Prozess der Herstellung von $^{99}\text{Mo}$		Verringerung der Kosten um das 100 fache

Dabei ist zu beachten, dass die Einführung all dieser aufgezählten Verfahren in das technologische Produktionsschema des  $^{99}\text{Mo}$  zu keiner Veränderung der Produktionskette noch der Apparatur und der Geräte in dem Abschnitt der Gewinnung von  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  und seiner Nutzung führt, so dass die für die Einführung in den Markt notwendige Vereinbarkeit der neuen ( $\mathbf{n}, \gamma$ )-Technologie mit der weltweit üblichen ( $\mathbf{n}, \mathbf{f}$ )-Technologie erreicht ist.

**Anlagen:**

## Anlage 1

### Das vorläufige Handlungsprogramm des $^{99m}\text{Mo}$ -Projektes.

(Erarbeitet von Dr.-Ing. Yuriy Tsoglin)

Hier ist ein Versuch der Zweckmäßigkeit der Förderung (Investitionen) der ersten, Forschungsphase des gesamten Mo-Projektes zu begründen.

**Das Ziel.** Es ist in den Experimenten auf dem Sewastopol-IR100-Reaktor zu beweisen, dass die hochproduktive, Uran- und abfallfreie Technologie der  $^{99m}\text{Mo}$ -Erzeugung auf der Grundlage der **n –  $\gamma$ -Reaktion** auf  $^{98}\text{Mo}$ -Ziel – möglich ist.

Die Forschungsphase ist als ein kleines Förderungsprojekt zu betrachten, in dem drei Aufgaben gelöst werden sollen.

1. Optimierung der Bestrahlungseinrichtung (Untersuchung der optimalen Geometrie des Bestandes, der optimalen Struktur, der optimalen Anordnung der Zielscheibe) und die Optimierung der Bestrahlungszone – Schaffung von Bestrahlungszelle in der Spaltzone des Reaktors und des Bestrahlungskanals mit dem speziellen Neutronenspektrum.
2. Suche nach den Stoffen der Mo-enthalten Zielscheiben und der Methode ihrer in der heißen Kamera chemischen Verarbeitung nach der Bestrahlung, die das Endprodukt –  $^{99m}\text{Mo}$  mit hoher spezifischer Aktivität zu bekommen lassen.
3. Die Untersuchung und die Suche nach dem Absorber-Mittel mit hoch Absorptionsvermögen für Chromatographie-Säule des **Mo99/Tc99 -Generators**.

Die Lösung dieser drei Aufgaben ermöglicht im industriellen Maßstab die technologischen Produktionslinien für  $^{99m}\text{Mo}$  auf dem Reaktor WWR-M in Kiew, bei Bedarf auch auf dem IP-100 in Sewastopol, zu schaffen. Danach mit dieser Produktion an den europäischen Markt zu kommen, dabei notwendigen Lizenzen und die Zertifikate durch die deutschen Aufsichts- und Genehmigungsbehörde zu bekommen ist. Damit ist es „ein großes Anlageprojekt“ zu beginnen.

Am Anfang an, die im Delphi-Patentverzeichnis aufgelisteten Materialien, zugänglichste zu wählen (aber, brauchbar für die Bestrahlung in der Spaltzone in Form vom Pulver – nicht in Form von der Lösung). Für Diese soll die Bestrahlungen geplant werden und in der heißen Kamera soll ein Pilotschema für die Bearbeitung der bestrahlten Stoffe nach Szilard-Tschalmers-Effekt vorbereitet werden. Während dieser Versuche wird den Koeffizient der Bereicherung (die Vergrößerung spezifische Aktivität des bestrahlendes Präparates) festgestellt. Dabei soll zwei Wege (Variante) der Bearbeitung untersucht werden:

1. Die bestrahlende Mischung wird mittels Wasser gespült, damit  $^{99m}\text{Mo}$  aus dem Gemisch ausgewaschen wird. Danach wird das Wasser ausgedämpft. Der trockene Rest wird gewogen und auf seine Aktivität gemessen.
2. Die bestrahlende Mischung (organische) löst sich im Lösungsmittel (organische) auf. In der zweiten Stufe wird das Lösungsmittel durch das Wasser ausgewaschen. In diesem Fall wird damit das Wasser ein  $^{99m}\text{Mo}$  – Träger.

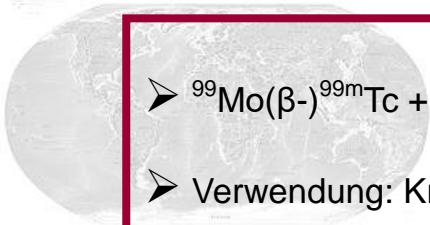
Es ist auch wichtig zu prüfen, inwiefern diese Stoffe bei der Bestrahlung stabil sein können und/oder inwiefern ihre mögliche Instabilität auf die Gewinn/Ausgang von  $^{99m}\text{Mo}$  oder auf chemische Eigenschaften (zum Beispiel, auf ihre Lösbarkeit im organischen Lösungsmittel) von Komponenten, die sich nach der Bestrahlung gebildet wurden.

Die Hauptaufgabe ist, einen passenden Stoff für das Ausgangsziel zu finden, daß zur Bearbeitung in der Heißenzelle nach Szilard-Tschalmers-Effekt gepaßt werden kann. Damit soll die spezifische

Aktivität der Stoffen nicht unter 100-200 [Ci pro Gramm des Zielstoffes] sein wird.

## Anlage 2, die Folie

### Bedeutung von $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

- 
- $^{99}\text{Mo}(\beta^-)^{99\text{m}}\text{Tc} + \text{Kit} \longrightarrow \gamma\text{-Kamera,}$
  - Verwendung: Krebsdiagnostik und -therapie,
  - Bedeutung von  $\text{Tc}^{99\text{m}}$  für die Nuklearmedizin: „working horse“
    - ✓ 70% – 85% aller Radiopharmazeutika,
  - Anzahl der medizinischen Anwendungen
    - ✓ Welt: 25 Mio. – 30 Mio.
    - ✓ Europa: 6 Mio. – 10 Mio. (EC, SANCO/C/3/HW D(2009) Rev. 8)
  - $\text{Mo}^{99}$  – Bedarf:
    - ✓ Welt:  $12000\text{Ci}_{6\text{day}}/\text{Woche}$
    - ✓ DE:  $1500\text{Ci}_{6\text{day}}/\text{Woche}$

Folie 1

# Signifikante Zunahme hochradioaktiver Abfälle

	HEU	LEU <sup>a</sup>
<sup>23</sup> <sup>235</sup> U Enrichment, %	93	19.75
<sup>23</sup> <sup>235</sup> U, g	15	18.5
<sup>T</sup> Total U, g	16.1	93.7
<sup>99</sup> <sup>99</sup> Mo yield <sup>b</sup> , Ci	532	545
<sup>T</sup> Total Mo, mg	9.8	10.0
<sup>23</sup> <sup>239</sup> Pu <sup>c</sup> , μCi (mg)	30 (0.44)	720 (12.)
<sup>T</sup> <sup>234, 235, 238</sup> U, μCi	1280 <sup>d</sup>	840 <sup>e</sup>
<sup>a/</sup> Total ? , μCi	1310	1560

<sup>b/</sup> <sup>a</sup>Assumes the LEU target irradiation was done in an LEU-fueled reactor.

<sup>c/</sup> <sup>b</sup>At the time target leaves the reactor core.

<sup>d/</sup> <sup>c</sup>Assuming all <sup>239</sup>Np has decayed to <sup>239</sup>Pu.

<sup>e/</sup> <sup>d</sup>Based on a <sup>234</sup>U isotopic content of 1.0 wt%.

<sup>f/</sup> <sup>e</sup>Based on a <sup>234</sup>U isotopic content of 0.12 wt%.

Folie 2

# Schlüsselmerkmale der (n, $\gamma$ )-Mo<sup>99</sup> - Technologie

- keine Proliferation
  - ✓ **Target U<sup>235</sup>-frei**
- Signifikante Verringerung der Kritizität
- Prozess ist skalierbar → Ressourcenschonend
- Verringerung von Handelsbarrieren mit einem EU – Drittstaat
  - ✓ **Anpassung nationaler Zertifizierungsstandarte in einem EU - Drittland**
- Rein pharmarechtliche Prozessstufenbindung → signifikant höhere Versorgungssicherheit
- Methodenentwicklung in hoch reguliertem Bereich

**Folie 3**

## Technologievergleich

Aspekte	(n,f) – Technologie	(n, $\gamma$ ) - Technologie
<b>Prozesskette</b>		
Kritizität	Höchste	niedrig
Anlagenanforderungen	Höchste	Standard [0Ci...Liefermenge]
<b>Target</b>	U235	Mo98
<b>Targetaufbereitung</b>		
Prozesschemie	Mehrstufig - heiß	keine
Produktkontamination	Hoch	keine
<b>Produkt</b>		
Radioaktiver Abfall	50-fache der Aktivität	kein

**Folie 4**



## Marktfähigkeit → Konvergenz $(n, \gamma) \implies (n, f)$

- Integration in bestehende Infrastrukturen **aeq**  
Ähnliche Produkteigenschaften
  - Erhöhung der spezifischen Aktivität (technische Eignung)
  - Erhöhung der Säulenadsorptionsfähigkeit
  - ➔ Ähnliches Anwenderhandling (Geräte – und Personalvoraussetzungen)
  - ➔ Vereinbarkeit mit marktüblichen Equipment – technologische Anpassung
- Adäquate Marktpreise, Lieferzyklen, -mengen
- Geräteentwicklung (Detektoren, statistische Verfahren)

Folie 5

## Konvergenz $(n, f) \implies (n, \gamma)$

- Logistik
  - ✓ Krisenmanagement: Tendenz zu verbrauchsorientierten Generatorbefüllungen, (kleinere Aktivitäten – Lieferung on demand)
- Vereinbarkeit mit Marktpreisen – Preisentwicklung
  - ✓ Traditionelle Preise steigen (Mangel, Trend zur Kostendeckung)
  - ✓ Target – Umstellung (IAEA, “Converting Targets and Processes for Fission-Product”)
    - Equipment
    - Effizient, Volumen
    - Prozessanpassung
    - Verschlechtertes Abfall – Wirkstoff – Verhältnis

Folie 6