

99Mo 的分离研究进展

赵婧妍, 王维滇, 梁积新, 吴宇轩, 沈亦佳
(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: ^{99}Mo 作为 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的母体核素, 在现代核医学诊断中占据重要地位。工业化生产中应用较广的制备方法是利用反应堆中子照射铀靶核裂变生成 ^{99}Mo , 除了 ^{99}Mo 外还会产生大量的其他裂变产物, 因此, 从复杂的裂变产物中高效分离 ^{99}Mo 仍是一大挑战。本研究主要从近年来 ^{99}Mo 分离纯化的新方法和现有工艺优化两方面进行综述。新兴的分离技术如离子液体分离、浊点萃取法、气相分离法、光控反应分离等具有高效、环保和易操作等特点, 展示了巨大应用潜力。自动化生产 ^{99}Mo 的工艺优化方法不仅提高了分离纯化的效率, 还增强了生产过程中操作人员的安全性。未来, 随着技术的不断创新, 预计将出现更多高效、环保和经济的新工艺, 推动 ^{99}Mo 产业的持续发展和升级。

关键词: ^{99}Mo ; 分离; 吸附; 萃取

中图分类号: TL99 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2025)01-0039-09

doi: [10.7538/tws.2024.youxian.078](https://doi.org/10.7538/tws.2024.youxian.078)

Research Progress in Separation of ^{99}Mo

ZHAO Jingyan, WANG Weidian, LIANG Jixin, WU Yuxuan, SHEN Yijia
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: As the parent nuclide of $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{99}Mo plays an important role for diagnosis in modern nuclear medicine. Fission products from uranium targets irradiated in nuclear reactors, besides ^{99}Mo , a large amount of other radionuclides are produced during this process. Therefore, the highly efficient separation and purification for ^{99}Mo from complex fission products has always been a major challenge. This article summarizes in two directions: new methods for the separation and purification of ^{99}Mo in recent years, and optimization of existing processes. Emerging separation technologies, such as ionic liquid, cloud point extraction, gas phase separation and photo-controlled reaction, due to their high efficiency, environmental protection and easy operation, have shown great potential for application. This article also concludes the optimization method, automatic production, which not only improves the efficiency of separation and purification, but also enhances the safety of operators in the production process. With the continuous innovation of technology, it is expected that the more efficient, environmentally friendly and economical new processes will emerge to promote the sustainable development and upgrading of ^{99}Mo industry in the future.

Key words: ^{99}Mo ; separation; adsorption; extraction

^{99m}Tc 半衰期为 6.02 h, 凭借其理想的核衰变特性, 在人体各主要脏器的功能状态无创性评价方面展现出独特的优势, 是现代核医学诊断中最广泛使用的放射性核素。 ^{99}Mo 是 ^{99m}Tc 的母体核素, 半衰期为 65.94 h, 且 ^{99}Mo 和 ^{99m}Tc 化学性质的差异易于进行分离, 因此 ^{99m}Tc 核素可由 ^{99}Mo - ^{99m}Tc 发生器获得。根据 ^{99}Mo 的来源不同分为裂变型发生器和凝胶型发生器。裂变型发生器具有体积小、操作较简便、适合医院使用的特点, 因此在全球范围内广泛应用。

医用 ^{99}Mo 主要的来源是利用反应堆中子照射高浓铀(HEU, ^{235}U 丰度大于 90%)或低浓铀(LEU, ^{235}U 丰度小于 20%)靶件裂变生成。裂变 ^{99}Mo 主要生产商, 如南非核能公司(South African Nuclear Energy Corporation, NECSA)、澳大利亚核科学与技术组织(Australian Nuclear Science and Technology Organisation, ANSTO)、比利时国家放射性元素研究所(Institute for Radioelements, IRE)、荷兰核医学公司 CURIUM 等, 已实现 LEU 生产裂变 ^{99}Mo 的转化^[1]。然而在 ^{235}U 经中子激发发生核裂变反应的过程中, 除了 ^{99}Mo 外, 还会产生大量的其他放射性核素, 而 ^{99}Mo 在此复杂体系中仅约占 6.1%^[2]。因此高效分离和纯化 ^{99}Mo 具有重要意义。

目前, 从裂变产物中分离 ^{99}Mo 的方法主要有四种: α -安息香肟沉淀法^[3]; 吸附色层法, 吸附剂包括活性氧化铝(Al_2O_3)^[4-5]、活性炭(C)^[6]、附银活性炭(Ag-C)等; 离子交换法, 使用包括阳离子交换树脂(如 Dowex1×8)^[7]、阴离子交换树脂(如 AG1-×8)、螯合树脂(如 Chelex100)^[8]; 萃取法和萃取色层法, 例如采用二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)^[9]。

当前 ^{99}Mo 分离纯化技术依然存在分离过程复杂、分离过程耗时长、后处理复杂等固有局限性问题。寻找对 ^{99}Mo 具有高选择性的吸附材料, 并据此建立快速分离 ^{99}Mo 的工艺流程, 是重要的研究方向。近年来, 有很多研究者致力于 ^{99}Mo 分离方法的研究, 并取得了突出的研究成果。本研究对近年来 ^{99}Mo 分离纯化的新方法和应用自动化装置的工艺优化进行综述, 以期为研究者提供参考, 研究和开发更高效、更安全、更有可能进行工程化应用的 ^{99}Mo 分离纯化技术。

1 ^{99}Mo 分离纯化新方法

1.1 吸附法/吸附色层法

1.1.1 无机吸附材料 可用于吸附分离裂变 ^{99}Mo 的材料可分为无机吸附材料和有机吸附材料, 其中无机吸附材料对 Mo 的吸附机理涉及离子交换或表面络合等。

Denisov 等^[10] 采用一种抗辐射性和选择性良好的吸附剂, 在 450 ℃ 下煅烧含 TiO_2 的吸附剂 Termoxy-5 和 Termoxy-52, 前者为含 5% 氧化锆杂质的水合二氧化钛, 后者为含 80% 二氧化钛和 20% 二氧化锡的基于二氧化钛的吸附剂。并用模拟燃料硫酸盐和硝酸盐溶液进行了吸附实验, 在 pH 为 2~3 范围内的硝酸溶液中, 经 450 ℃ 热处理的 Termoxy-5 和 Termoxy-52 吸附剂对 ^{99}Mo 的吸附容量为 (75 ± 15) mg/g。在从含有 80~300 g/L U 的硫酸盐溶液中回收 ^{99}Mo 时, Termoxy-5 和 Termoxy-52 吸附剂特异性好, 但吸附速率低。随着燃料溶液中 U 浓度增加, 所有吸附剂的分布系数都显著降低。Termoxy-5 和 Termoxy-52 吸附剂的 K_d 值在硝酸溶液比在硫酸溶液中高得多。与 Termoxy-5 相比, Termoxy-52 吸附剂对 ^{99}Mo 表现出更高的特异性。因此建议选择 Termoxy-52 作为吸附剂从 LEU 裂变产物中分离 ^{99}Mo 。此吸附剂缺点是, 随着时间增加, ^{99}Mo 被吸附在吸附剂的颗粒间和孔隙中不易解吸, 从而导致 ^{99}Mo 回收率降低。

氧化铝(Al_2O_3)作为一种多孔结构的无机吸附材料, 因其良好的辐照耐受性, 可用于高活度放射性物质分离, 且其对 ^{99}Mo 的选择性好, 因此广泛应用于从裂变产物中分离 ^{99}Mo 的工艺流程中。研究发现, 在工程化生产 ^{99}Mo 的工艺中, 分离纯化系统往往需要重复使用, 且分离纯化的料液体积较大, 因此氧化铝色层柱容易出现堵塞的情况。王海军等^[11] 采用溶胶凝胶-油柱成型的方法制备形貌规则、粒径较大、堆积密度及流动性更好、吸附能力较强的球形氧化铝(图 1), 以期解决氧化铝柱易堵塞的问题, 使其更有利于工程化应用。油柱成型方法的原理是, 使铝溶胶在给定的条件下凝胶化, 形成具有固定形状的小球, 随后在一定的温度、压力下沉淀, 将凝胶小球转化为水合氧化铝, 最终在焙烧过程中完成化学结合水的脱除及晶型的改变, 得到成品球形氧化铝^[12]。

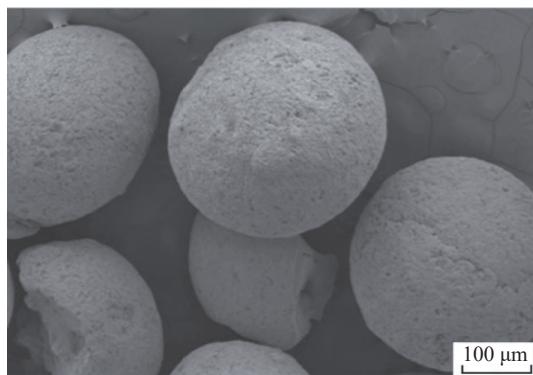


图 1 溶胶凝胶-油柱成型法制得球形氧化铝扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy images of spherical alumina prepared by sol-gel-oil column molding

制得的球形氧化铝样品的 BET 比表面积分析和扫描电镜分析结果显示, 样品的孔隙分布均匀, 与市售的氧化铝相比, 粒径更大、球形度更好, 在比表面积、孔容及平均孔径等方面也有一定提升, 因此制得的球形氧化铝将具有更好的离子吸附性能, 将其用于吸附色层柱的吸附剂时, 预计可以有效缓解填料柱容易堵塞的问题。使用球形氧化铝样品进行 Mo 的动态吸附研究, 其对 Mo 的动态吸附容量为 33.64 mg/g, 对 Mo 的吸附率为 99.3%, 表明制备的球形氧化铝可以实现 Mo 的有效提取。在同等条件下再进行 10 次吸附和解吸实验后, 其动态吸附容量为 30.33 mg/g, 色层柱仍能保持 90% 以上的吸附量, 表明制备的球形氧化铝具有良好的重复使用性。尽管实验中使用的是模拟液, 但依据氧化铝在裂变 ^{99}Mo 制备应用中的表现, 球形氧化铝具有工程化应用潜力。

无机吸附材料的良好热稳定性和化学稳定性, 以及应用于裂变产物分离中所必需的辐照稳定性, 使得这类材料展现出卓越的应用价值, 但分离过程耗时较长。

1.1.2 有机吸附材料 金属有机骨架化合物 (metal organic framework, MOFs), 是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接, 形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料, 因其特殊的结构可作为有机吸附材料。MOFs 是一种超低密度多孔材料, 兼有无机材料的刚性和有机材料的柔性特征, 由于能控制孔的结构并且比表面积大, 多数都具有高的孔隙率和良好的化学稳定性。

MOFs 于 2023 年首次被报道用作 Mo(VI) 的

吸附剂^[13], Saghian 等采用 2-氨基对苯二甲酸与氯化锆制备具有氨基官能团的骨架 UIO-66-NH₂, 分别与水杨醛、2-羟基-1-萘甲醛通过亚胺缩合反应的进行改性, 生成 UIO-66-NH₂-X, 并对废水中 Mo 进行吸附研究。结果表明, 与现有的吸附剂相比, 合成的 MOFs 吸附剂对 Mo 具有较高的吸附能力 (667 mg/g), 其吸附动力学符合准二级动力学模型, 吸附机理符合 Langmuir 单分子层吸附模型, 吸附过程为自发进行的放热反应。采用 2 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 HNO₃ 混合物解吸, 无水乙醇洗涤, 100 ℃ 干燥, 经 5 次吸附解析循环后仍不影响其吸附性能。重庆大学邱泽明等^[14]通过将 MOFs 与有机生物材料相结合, 开发了一种用于吸附 Mo(VI) 的新型氨基化 ZIF-8 复合纤维素气凝胶 (CPEZN), 其独特的气凝胶结构有效地防止了 MOFs 的积累, 从而增加了比表面积, 使得活性位点更加显现。此外, CPEZN 的表面带正电荷, 可有效吸附 Mo(VI), ZIF-8-NH₂ 的引入也提高了复合材料的吸附性能。Mo(VI) 的吸附遵循 Langmuir 吸附等温线模型, 在 pH=3 时, 吸附剂对 Mo(VI) 的最大吸附量为 872.39 mg/g。在共存离子混合溶液中, 对 Mo(VI) 的选择性吸附好, 杂质离子的去污除率超过 80%。研究表明, Mo(VI) 在 CPEZN 上的吸附机理是化学吸附、静电相互作用、氧化还原和复杂配体过程的协同作用。

虽然以上研究的料液环境中没有其他核素影响, 也不存在辐射分解问题, 但是此类研究可为裂变 ^{99}Mo 分离的材料选择提供思路和参考。尽管暂未见关于 MOFs 材料用于分离纯化裂变 ^{99}Mo 的详细报道, 但根据其对 Mo(VI) 吸附能力, 可以预见此类材料具有应用于分离裂变 ^{99}Mo 的潜力。

1.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是裂变 ^{99}Mo 的分离方法之一, 该方法具有负载量大、选择性好、分离迅速等优点。可用于萃取分离 Mo(VI) 的萃取剂主要可分为有机磷化合物(包括磷酸酯类和有机膦)、羟肟类萃取剂、胺类萃取剂等, 近年来也有新型萃取剂如离子液体、表面活性剂等应用于 Mo 的分离。

1.2.1 有机磷化合物萃取剂及胺类萃取剂 刘展祥等^[15]对二(2-乙基己基)磷酸酯 (P204) 从硝

酸体系中萃取 Mo(VI) 的行为进行了研究, 考察不同 Mo(VI) 浓度下的萃取时间、萃取剂浓度、硝酸浓度、温度、主要杂质元素 (Cs、Zr、Y、Nd、Al) 等对萃取的影响; 实验结果表明, 萃取为放热反应, 在常温下萃取能自发进行, 当硝酸浓度 $\leq 2 \text{ mol/L}$ 时萃取分配比随硝酸浓度增加而减少, 溶液中其他元素的存在对 Mo(VI) 的萃取影响不大, Mo(VI) 与 Y(III)、Nd(III)、Al(III) 可以较好的分离, 选择性系数最高可达 1000 左右, 但与 U(VI)、Cs(I)、Zr(IV) 的选择性系数在 50 以下, 仍需在反萃等环节进一步分离。Sato 等^[16]选用常见的胺类萃取剂三辛胺, 分别对硫酸、盐酸和硝酸体系中的 Mo(VI) 进行萃取研究, 硫酸体系中 Mo(VI) 的萃取分配比超过 120, 相同条件下, 硝酸体系中 Mo(VI) 的萃取分配比低于 50。Lahiri 采用环己烷稀释三辛胺萃取分离^[17]⁹⁹Mo, 在盐酸体系中, 对⁹⁹Mo 的萃取研究表明, 萃取率随盐酸浓度增大而增大, 盐酸浓度为 0.1 mol/L 时萃取率达最大值, 随着盐酸浓度继续增加, 萃取率降低。相比之下, 胺基萃取剂在硫酸体系中对 Mo(IV) 的萃取效果更好, 其萃取机理与有机磷化合物萃取剂有所区别, 主要涉及离子对萃取和加合萃取。

美国阿贡实验室发布了一项从核燃料后处理的萃余液中萃取和浓缩⁹⁹Mo 的工艺流程^[18], 该工艺结合了溶剂萃取和阴离子交换方法, 工艺流程步骤示于图 2。

该工艺将辐照后的靶件溶解于硝酸溶液中, 期间挥发性裂变产物被排出和捕获。将含有铀酰、裂片和活化产物的硝酸溶液注入 UREX 流程, 使用磷酸三正丁酯 (TBP) 在烃类稀释剂中分离铀酰。然后将含有大部分⁹⁹Mo 的溶液注

入 MOLLE (钼液-液萃取) 流程, 在该流程中, 通过有机磷酸萃取剂 (如二-(2-乙基己基磷酸)HDEHP) 选择性萃取⁹⁹Mo。用乙酰异羟肟酸 (AHA) 进行反萃, 并上料到 AG 1-X8 阴离子交换柱上进行最终纯化。在经氢氧化物、盐酸和草酸等一系列洗涤步骤之后, 使用氢氧化钠/氯化钠溶液回收⁹⁹Mo。目前, 阿贡实验室已掌握该工艺用于可被商业发电机制造商接受的小批量⁹⁹Mo 产品生产。

已报道的几种用于分离纯化⁹⁹Mo 的萃取剂均显示出较好的分离效果, 但若将其应用到工业化生产中, 则多级萃取的工艺体系将展现出更好的分离效果。

1.2.2 离子液体 离子液体 (ionic liquids, ILs) 通常是一类由有机阳离子、有机或无机阴离子组成的在室温下或在 100 °C 下呈液态的熔盐。与有机溶剂分子相比, 离子液体具有较低的蒸汽压、较宽的电化学窗口、较宽的液态范围、物理化学性质稳定、溶解性能优异等特点, 被称为新一代的“绿色溶剂”。近些年来, 离子液体在合成、催化、电化学、分离等领域被广泛研究。

近年来也陆续报道了一些关于离子液体作为萃取剂或稀释剂参与构建萃取体系萃取分离 Mo 的研究。Cyphos IL 101 (三己基(十四烷基)氯化膦) 是一种季膦盐类离子液体, 可作为 Mo 的高效萃取剂, Zhu 等^[19] 研究发现溶解在芳香族溶剂中的 Cyphos IL 101 可高效萃取分离 Mo(VI), 萃取机理为阴离子交换机理, 通过调节水相 pH 可实现 Mo(VI) 与 V(V)、Fe(III)、Al(III) 之间的分离。Cyphos IL 102、Cyphos IL 104 与 Cyphos IL 101 为阳离子相同的季膦盐离子液体, 研究显示, Cyphos IL 102、Cyphos IL 104 在 Mo

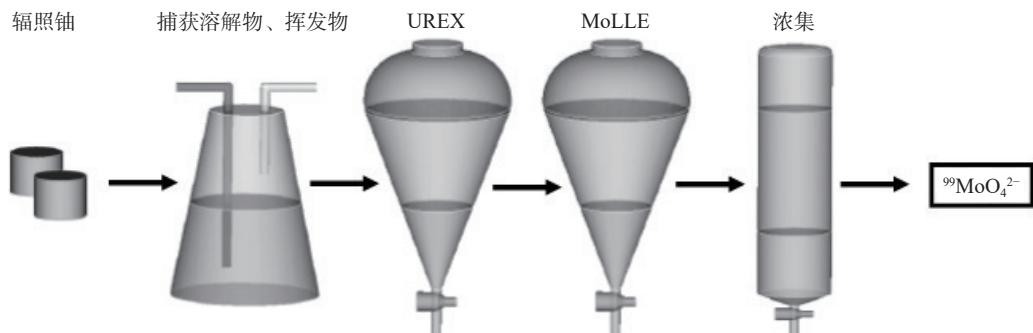
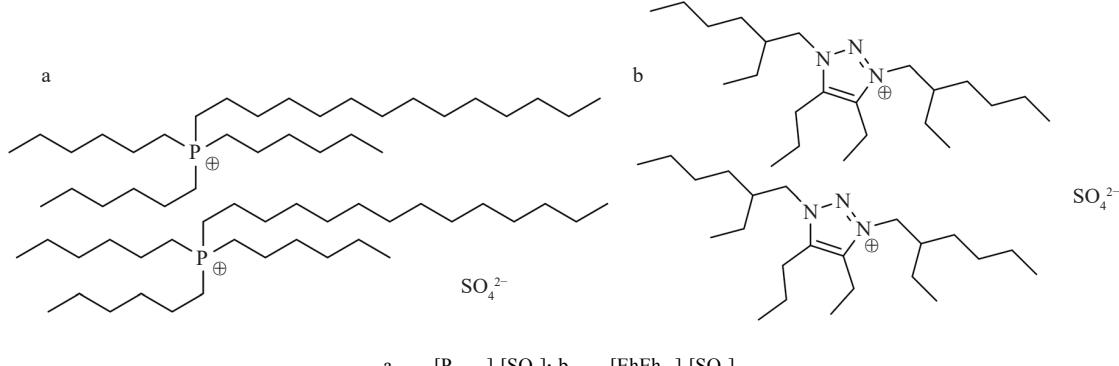


图 2 回收⁹⁹Mo 的工艺流程步骤
Fig.2 Process steps for the recovery of ⁹⁹Mo

的萃取分离中同样表现优异,萃取过程中均发生阴离子交换反应。选用离子液体代替传统有机溶剂作为稀释剂可减少稀释剂的用量,提高萃取分配比。Q-Maldonado 等^[20]研究 D2EHPA 萃取 Mo(VI) 时将室温液体 [bmim][NTf₂]、[omim][NTf₂] 替代煤油作稀释,结果显示,选用离子液体作稀释剂的萃取体系分配比更高,用反萃取可成功将有机相中负载的 Mo(VI) 反萃到水相中;机理研究表明,Mo(VI) 与 D2EHPA 形成中性萃合物,并通过阳离子交换进入离子液体相。当以 [bmim][NTf₂] 为稀释剂时萃取过程中形成了第三相,需要加入 TBP 作为相调节剂。随着功能化离子液体研究的深入,选用功能化离子液体萃取分离 Mo(VI) 的研究也有相关报道, Q-Maldonado 团队又继续研究了以多种季膦盐和季铵盐离子液体为萃取剂^[21],以 [omim][NTf₂] 离子液体和煤油为稀释剂对 Mo(VI) 进行萃取,结果发现,季膦盐和季铵盐离子液体的阴阳离子都会对 Mo(VI) 的萃取产生显著影响,且萃取机理为阴离子交换机理,与 D2EHPA 为萃取剂时的机理完全不同。刘泉等^[22]对双功能性离子液体 [A336][P204] 萃取 Mo(VI) 的性能进行了研究,考察了萃取时间、水相酸度、盐析剂浓度及萃取剂浓等影响因素,与传统的 P204 和 P204+TBP 体系对比,双功能性离子液体 [A336][P204] 对 Mo(VI) 的萃取率更高,同时反萃取效果也更好。以上研究初步显示了离子液体在萃取 Mo 中的应用潜力。

离子液体萃取分离裂变 ^{99}Mo 的研究尚处于起步阶段,其中,以离子液体为稀释剂构建的 ^{99}Mo 萃取分离体系已呈现出较好的效果。郭纵等^[23]合成了一种喹啉螯合萃取剂,并以离子液体 [C₄mim][NTf₂] 为稀释剂构建萃取体系用于从含有 U(VI)、Cs(I)、Ru(III)、Ce(III)、Te(IV) 等的硝酸溶液中萃取 Mo(VI),萃取体系满足辐照稳定性要求,配体经剥离洗涤后可循环使用超过 4 次。通过模拟整个过程,2 h 内可得到化学纯度>99.8% 的 Mo(VI)。吴如雷等^[24]以 α -BO 为萃取剂、离子液体 [C_nmin][PF₆] ($n=4\sim 8$) 为稀释剂构建的萃取体系用于快速分离纯化裂变 ^{99}Mo ,并基于此构建了完整快速分离纯化 ^{99}Mo 的工艺流程,在此工艺中,采用离子液体体系萃取 ^{99}Mo , ^{99}Mo 的回收率大于 95%,Sr、Zr、Cs 等杂质的去除率大于 98%。Raiguel 等^[25]研究碱液溶解铀铝靶件中 ^{99}Mo 的分离工艺,采用阴离子交换反应合成了两种新的离子液体 [P₆₆₆₁₄]₂[SO₄] 和 [EhEh₂₃]₂[SO₄],结构示于图 3,并研究了其在不同稀释剂中对 Mo(VI) 的萃取分配比,结果显示,在 [P₆₆₆₁₄]₂[SO₄]/甲苯体系中 Mo(VI) 的萃取分配比较高,对其机理研究显示萃取过程中发生阴离子交换反应,萃取过程中,离子液体中的 SO₄²⁻ 被 MoO₄²⁻ 取代。且该萃取体系对其他裂变产物如 Te、I、Cs、Al 等的萃取率都很低,对 Cs 几乎不萃取,用对负载 Mo(VI) 的有机相进行反萃,反萃后的离子液体与 2 mol/L 的 NaOH 和 1.0 mol/L 的 Li₂SO₄ 混合可实现离子液体的再生。

图 3 离子液体 [P₆₆₆₁₄]₂[SO₄] 和 [EhEh₂₃]₂[SO₄] 结构Fig.3 Structures of ionic liquids [P₆₆₆₁₄]₂[SO₄] and [EhEh₂₃]₂[SO₄]

离子液体在裂变 ^{99}Mo 的萃取分离领域的研究报道较少,尤其是功能性离子液体萃取分离 ^{99}Mo ,所研究体系与实际应用也有很大差距,但

从已有研究可以预见其在萃取分离裂变 ^{99}Mo 领域较大的应用前景。

1.2.3 浊点萃取法 浊点萃取(cloud point extraction,

CPE), 是一种利用非离子表面活性剂的浊点现象进行的新型萃取方法, 其基本原理是基于表面活性剂胶束水溶液的增溶性和浊点现象^[26]。在一定温度范围内, 表面活性剂易溶于水形成澄清溶液, 当温度升高(或降低)到一定程度时, 溶解度减小, 导致水溶液中出现浑浊、析出、分层的现象, 即浊点现象。这种相分离现象使得表面活性剂结合的疏水性物质与亲水性物质能够达到理想的分离效果。Lahiri^[27]首次报道了浊点萃取法分离⁹⁹Mo, 研究了⁹⁹Mo在TX-114、TX114+SDS、TX114+DDTC浊点萃取行为, TX-114在pH=1~5的条件下对Mo的萃取率最高(约为70%), 在TX-114中加入SDS和DDTC后, 萃取率几乎不变, 但溶液中存在的其他金属离子盐会降低Mo的萃取率。

浊点萃取法的萃取效率高、有机溶剂用量小、环境友好、条件可控等优点使其成为一种极具发展前景的分离方法, 可进一步研究设计选择性更好浊点萃取体系。

1.3 气态分离法

气态分离法即将杂质与目标产物转化为气态, 并通过挥发、升华、蒸馏等操作将目标产物分离出来。与一些化学分离方法相比, 气态分离法通常不需要使用有害的化学溶剂, 更环保。

Brown^[28]发明了一种从裂变产物中提取⁹⁹Mo的气态分离方法。该方法通过加热铀靶并引入含氧物质(如O₂、O₃、N₂O、NO、NO₂、N₂O₄、CO、CO₂等)和氯化物的混合物, 使氯与氧化钼反应形成氯化钼(MoO₂Cl₂)气体, 将MoO₂Cl₂气体抽出至回收室并冷却, 从而使⁹⁹Mo作为固体MoO₂Cl₂沉积在回收室内。含氧物质的作用是防止形成挥发性氯化铀导致大量汽化。操作过程中将靶件加热到至少500℃, 加热温度至800~1500℃最优范围内, 加速MoO₂Cl₂的形成。同时也可从回收室排出的气体中提取其他的裂变产物, 如K_e、Xe、I和Cs的同位素。此外, 还可从沉积的MoO₂Cl₂中分离Rh、Pr、Pm等同位素。在MoO₂Cl₂进行冷却之前, 其他半挥发性同位素也可在较高温度下从萃取气体中冷凝分离。这个方法减少了放射性废物的产生, 气态物质进入回收室进行放射性同位素的固化, 而铀靶则可用于进一步的辐照和提取⁹⁹Mo的循环, 即可使用相对少量的铀靶来提供几乎

连续的⁹⁹Mo供应。目前该方法已在美国通用原子能公司的TRIGA反应堆得到验证。

氟化挥发技术, 是一种利用氟化剂(通常为F₂)产生的氟化反应, 将铀(U)、镎(Np)、钚(Pu)及部分裂变核素转化为易挥发的高价态氟化物, 并利用不同氟化物挥发性的差异实现选择性分离, 通常应用于燃料循环中的铀转化步骤和乏燃料后处理过程中。在氟化转化过程中, 含铀化合物都能被F₂氟化为UF₆, 而其他化合物也被氟化生成高价态氟化物, 其中MoF₆性质与UF₆接近, 为较难分离的挥发性氟化物。牛永生^[29]利用氟化挥发技术进行铀-钼(U-Mo)分离, 选用室温下性质更稳定的NF₃作为氟化剂。因NF₃与Mo粉和与UF₄粉末的对温度较为敏感, 可通过精确控制反应温差范围实现NF₃与U、Mo的顺序反应, 最后利用NaOH溶液回收MoF₆。通过模拟熔盐堆燃料盐体系⁹⁹Mo的氟化分离, 利用NF₃对的U-Mo的反应温差, 可以在不改变U化学形态的前提下实现⁹⁹Mo的有效分离, 并就相关研究成果申请了专利并获得授权^[30-31]。该方法原理简单、反应速度快、分离效率较高, 通过进一步研究可建立应用于大规模工业化生产的工艺体系。

1.4 光控反应分离⁹⁹Mo

由于LEU靶件中²³⁵U丰度较HEU靶件低, 在⁹⁹Mo产量相同的情况下, 需要使用更多的LEU进行辐照和处理, 所产生的放射性废物量会显著增加。为了解决这个问题, 德国慕尼黑工业大学的Chemnitz和Riane Stene开发了一种利用光控反应提取⁹⁹Mo的新方法^[32], 彻底摒弃了传统方法中常用的水溶液分离纯化⁹⁹Mo。模拟铀箔靶片(U)与三氟化氮(NF₃)在等离子体中反应, 薄片中的Mo含量与被辐照的靶件中存在的Mo含量相同, 然后利用光控反应将多余的U从Mo中分离出来。

Stene等与马尔堡菲利普大学的氟化学工作组合作研究的光控反应分离⁹⁹Mo, 利用了六氟化物在近紫外区对光吸收能力的差异^[33]。由于六氟化铀(UF₆)吸收近紫外区的光, 而六氟化钼(MoF₆)不吸收, 因此, 在合适的还原条件下, 通过波长为395 nm的光照射, 可将UF₆选择性还原为UF₅(图4)。由于MoF₆在此反应条件下不被还原, 因此可以在UF₆完全还原成固体

UF₅后, 通过蒸馏分离挥发性的含 MoF₆的样品, 可从含 U 样品中分离超过 99% 的 Mo。此反应中的还原剂可为气态和液态, Stene 等选用了超临界一氧化碳(CO)和液态二氧化硫(SO₂)。

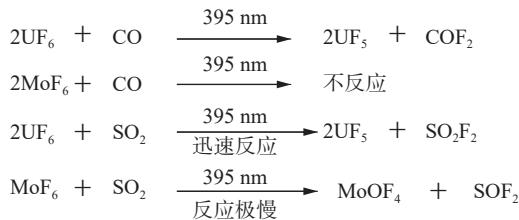


图 4 395 nm 处的反应

Fig.4 Reactions in 395 nm

与使用酸或碱(通常是氢氧化钠)溶解靶件后提取 ^{99}Mo 的传统方法相比, 这种方法可代替常用工艺中的沉淀过滤方法, 不会产生大量放

射性废液, 分离效果也较好, 但是报道中只提及了铀和钼的分离, 未提及其他核素尤其是挥发性核素。德国慕尼黑理工大学已经就相关研究成果申请了专利^[34], 但若用于工程化生产还需进一步研究。

1.5 ^{99}Mo 分离纯化新方法

近年来吸附法/吸附色层法、溶剂萃取法、气态分离法在 ^{99}Mo 分离领域的优缺点及工程化应用潜力的总结与比较列于表 1。其中, 离子液体作为一种新型的绿色溶剂, 在 ^{99}Mo 的分离纯化中展现出独特的优势, 具有分离效果好、操作简便、环境友好等特点, 显示巨大的应用前景。气相分离法因其产生废物较少等特点, 可以预见其用于工业化生产 ^{99}Mo 的应用前景。

表 1 ^{99}Mo 分离方法优缺点及工程化应用潜力Table 1 The advantages and disadvantages of ^{99}Mo separation methods and their potential of engineering application

材料/方法	优点	缺点	工程化应用潜力
无机吸附材料	热稳定性、化学稳定性和辐照稳定性好; 吸附容量较高; 使用方便且价格低廉	分离过程耗时较长; 氧化铝色层柱易堵塞, 球形氧化铝可缓解这一问题。	较高
有机吸附材料	化学稳定性较好; 有机磷化合物萃取剂及胺类萃取剂负载量大、选择性好、分离迅速	目前尚未广泛用于裂变 ^{99}Mo 的分离, 可能需要多级萃取, 工艺更复杂性。	较高
离子液体	绿色溶剂, 具有较低的蒸汽压和优异的溶解性能; 可作为萃取剂或稀释剂;	研究尚处于起步阶段, 与实际应用有差距。	较高
浊点萃取法	萃取效率高; 有机溶剂用量小, 环境友好; 反应条件可控	其他金属离子可能会降低 Mo 的萃取率; 目前的研究较少。	待进一步研究
气态分离法	减少了放射性废物的产生; 可循环使用铀靶, 实现连续生产 ^{99}Mo	需要高温操作; 工艺条件、设备要求较高; 操作过程中需精确控制反应条件。	较高
光控反应	不会产生大量放射性废液, 环境友好	目前只提及了 U 和 Mo 的分离, 对其他核素尤其是挥发性核素的处理未明确说明。	待进一步研究

2 自动化分离 ^{99}Mo

目前全球范围内广泛使用的裂变 ^{99}Mo 制备工艺均需操作人员参与, 随着科技的迅速发展与全球工业化的加速, 机械自动化广泛应用于各个领域。自动分离装置也引入 ^{99}Mo 的生产。

Rotsch 等^[35]发明了一种医用同位素 ^{99}Mo 生产的自动化系统, 可以减少人员的操作辐射, 对环境和操作人员更安全, 并排除操作期间人为的错误。这种自动化分离 ^{99}Mo 的系统和方法步骤包括将溶解的铀靶放入密闭气动系统中, 在第一步工艺中通过添加沉淀剂沉淀非目标同位素, 然后对第一步工艺体系施加正压力, 对第二步工艺体系施加负压力, 将含目标同位素(^{99}Mo)

的剩余液体输送至第二步工艺, 同时过滤掉所述沉淀的非目标同位素; 第二步工艺加入 α -安息香肟沉淀剂选择性沉淀目标同位素, 通过正压力和负压力将沉淀的目标同位素输送至第三步分离工艺中, 使用酸性溶液去除剩余杂质; 重新溶解含目标同位素的沉淀产物, 并转移到一系列过滤洗涤工艺中以分离有机物和其他杂质; 最终产生含目标同位素的溶液。该发明利用正压力和负压力在整个系统中传送溶液, 可使应用 LEU 生产并通过改进的 Cintichem 流程提取 ^{99}Mo 的工艺实施时间减少约 50%, 从而减少因衰变造成的产物损失。

自动化技术通过预设的程序和规则来执行

重复性任务,极大地提高了生产效率和准确性。然而,随着技术的进步,单纯的自动化已经无法满足日益复杂的生产和服务需求。智能化技术应运而生,通过集成先进的算法、机器学习和人工智能,赋予机器更高层次的认知和决策能力。

智能化系统能够处理不确定性和复杂性,可以自我学习和适应环境变化。智能化生产线可以根据产品需求的变化自动调整生产流程,优化资源分配,实现更加灵活和高效的生产。因此,自动化向智能化的转变是工业和科技发展的重要趋势,这也将是核素大规模工业化生产的一个发展方向。

3 总结与展望

本研究着重总结了近年来吸附法/吸附色层法、溶剂萃取法、气态分离法在⁹⁹Mo分离领域取得的新进展。每种方法都有其特定的应用场景和限制,选择合适的方法需要考虑实际的工业需求、成本效益和操作的可行性,研究者也在不断探索更高效的分离材料和工艺。

随着科技的发展,自动化和智能化技术在⁹⁹Mo的分离纯化过程中也将发挥越来越重要的作用。自动化和智能化技术的应用,有望推动核素生产向更安全、更高效的方向发展,这不仅是工业和科技发展的重要趋势,也将为核素的大规模工业化生产带来新的发展机遇。

国际上,如美国、比利时、南非等国家已经建立了大规模⁹⁹Mo的生产线和较为成熟的供应链体系,并且有多种传统或新型⁹⁹Mo生产技术被广泛研究与应用。而国内虽然取得了重要进展,但在大规模生产线及供应链的建设和技术多样性方面与国外相比仍有提升空间。仍需在技术创新、生产规模、供应链稳定性等方面加强研究和改进,以缩小与国际上的差距。

⁹⁹Mo的分离技术在核素制备领域扮演着重要角色,中国在⁹⁹Mo核素制备方面正朝着降低对传统反应堆依赖、提高吸附分离效率、探索新生产技术的方向发展,相信未来随着科技的不断进步和创新,会有更多高效、环保、经济的新工艺和方法涌现出来,推动裂变⁹⁹Mo生产的持续发展和升级,缩小与国际先进水平的差距。

参考文献:

- [1] OECD-NEA. The security of supply of medical radioisotopes: demand and capacity projections for ⁹⁹Mo/^{99m}Tc for the 2023-2027 period [EB/OL]. [2023-10-30].
- [2] Normand C, Pfennig G, Magill J, et al. Mapping the nuclear landscape: 50 years of the Karlsruher Nuklidkarte[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, 282(2): 395-400.
- [3] Hwang D S, Choung W M, Kim Y K, et al. Separation of ⁹⁹Mo from a simulated fission product solution by precipitation with a-benzoinoxime[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, 254(2): 255-262.
- [4] 黄文博,梁积新,吴宇轩,等. Al₂O₃色层法从低浓铀靶件中分离⁹⁹Mo 条件研究[J]. *同位素*, 2021, 34(1): 54-60. Huang Wenbo, Liang Jixin, Wu Yuxuan, et al. Investigation on separation of ⁹⁹Mo from low enriched uranium target by Al₂O₃ chromatography[J]. *Journal of Isotopes*, 2021, 34(1): 54-60 (in Chinese).
- [5] Rotsch D A, Youker A J, Tkac p, et al. Chemical processing of mini-SHINE target solutions for recovery and purification of Mo-99[C]//Proceedings of Mo-99 2014 Topical Meeting on Molybdenum-99 Technology Development. Washington: [s. n.], 2014.
- [6] 梁积新,吴宇轩,向学琴,等. 医用裂变⁹⁹Mo分离纯化工艺中¹³¹I和¹³¹IO₃⁻的去除[J]. *同位素*, 2019, 32(1): 29-36. Liang Jixin, Wu Yuxuan, Xiang Xueqin, et al. Decontamination of ¹³¹I⁻ and ¹³¹IO₃⁻ in the separation and purification process for medical fission ⁹⁹Mo[J]. *Journal of Isotopes*, 2019, 32(1): 29-36 (in Chinese).
- [7] Rao A, Kumar Sharma A, Kumar P, et al. Studies on separation and purification of fission ⁹⁹Mo from neutron activated uranium aluminum alloy[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2014, 89: 186-191.
- [8] Sanchez V, Millan S, Fucugauchi L. Purification of Mo-99 using Chelex-100 ion exchange resin[J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part C Radiation Physics and Chemistry*, 1989, 33(3): 259.
- [9] Mandal S, Mandal A, Lahiri S. Species dependent extraction of ⁹⁹Mo[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 295(2): 861-863.
- [10] Denisov E I, Betenekov N D. Choice of the optimum composition of the solution fuel for a homogeneous reactor and of termoxid sorbent for recovering ⁹⁹Mo[J]. *Radiochemistry*, 2018, 60(5): 541-547.
- [11] 王海军,孙志中,张劲松,等. 基于球形氧化铝的模拟溶液堆低浓铀燃料溶液中 Mo 的提取研究[J]. 核动力工程, 2024, 45(1): 98-105.

- Wang Haijun, Sun Zhizhong, Zhang Jinsong, et al. Research on extraction of mo from simulated low enriched uranium fuel solution of medical isotope reactor based on spherical alumina[J]. Nuclear Power Engineering, 2024, 45(1): 98-105(in Chinese).
- [12] 刘建良, 马爱增, 潘锦程, 等. 一种热油柱成型制备氧化铝小球的方法[P]. 中国: CN201410546739.2. 2024-05-04.
- [13] Saghian M, Dehghanpour S, Sharbatdaran M. Removal of molybdenum from wastewater using modified amino-functional framework: a study of the adsorption properties[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2023, 42(3): e14035.
- [14] Qiu Z, Gao F, Zhang Y, et al. Advancing wastewater treatment and metal recovery: aminated ZIF-8 composite cellulose aerogel as an innovative biomass adsorbent for enhanced molybdenum ion adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126478.
- [15] 刘展祥, 黄璜, 廖家莉, 等. 二(2-乙基己基)磷酸酯从硝酸体系中萃取 Mo(VI)[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(1): 56-62.
- Liu Zhanxiang, Huang Huang, Liao Jiali, et al. Extraction of Mo(VI) from nitric acid solution with bis (2-ethylhexyl)hydrogen phosphate[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2017, 39(1): 56-62 (in Chinese).
- [16] Sato T, Watanabe H, Suzuki H, Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous acid-solutions by high-molecular-weight amines[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1986, 4(5), 987-998.
- [17] Maiti M, Lahiri S. Separation of ^{99}Mo and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ by liquid-liquid extraction using trioctylamine as extractant[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010, 283(3): 661-663.
- [18] Brown M A, Karslyan Y, Servis A G, et al. Purification and concentration of ^{99}Mo from a urex raffinate[R]. [S. I.]: Argonne National Laboratory, 2022.
- [19] Zhu Z, Tulpatowicz K, Pranolo Y, et al. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101[J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 72-77.
- [20] Quijada-Maldonado E, Torres M J, Romero J. Solvent extraction of molybdenum (VI) from aqueous solution using ionic liquids as diluents[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 200-206.
- [21] Quijada-Maldonado E, Sánchez F, Pérez B, et al. Task-specific ionic liquids as extractants for the solvent extraction of molybdenum(VI) from aqueous solution using different commercial ionic liquids as diluents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(5): 1621-1629.
- [22] 刘泉, 陆明杰, 汪慧刚, 等. 用双功能性离子液体[A336][P204]从硫酸体系中萃取钼[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6): 507-510.
- Liu Quan, Lu Mingjie, Wang Huigang, et al. Solvent extraction of Mo from sulphuric acid solution by bifunctional ionic liquid[A336][P204][J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(6): 507-510 (in Chinese).
- [23] Guo Z, Chu T. Separation of Mo(VI) from U(VI) and other fission elements in synthetic solutions by di-quinolinol chelating ligand in[C4mim][NTf2]ionic liquid[J]. Hydrometallurgy, 2023, 215: 105968.
- [24] 梁积新, 吴如雷, 吴宇轩, 等. 放射性裂变产物钼-99的分离方法[P]. 中国: CN115094251B, 2023-06-13.
- [25] Raiguel S, Dehaen W, Binnemans K. Isolation of molybdenum(vi) from simulated leachates of irradiated uranium-aluminum targets using diluted and undiluted sulfate ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2019, 21(14): 3948-3960.
- [26] 张慧, 许晓菁, 杨一青, 等. 浊点萃取技术及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(S1): 441-447.
- Zhang Hui, Xu Xiaojing, Yang Yiqing, et al. Progress and application of cloud point extraction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(S1): 441-447 (in Chinese).
- [27] Mandal S, Lahiri S. Cloud point extraction of ^{99}Mo with Triton X-114[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295(2): 1361-1364.
- [28] Brown L C. Methods and apparatus for selective gaseous extraction of molybdenum-99 and other fission product radioisotopes: US9076561[P]. 2015-07-07.
- [29] 牛永生. NF_3 在铀-钼分离中的应用研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2021.
- [30] 孙理鑫, 牛永生, 胡聪伟, 等. 一种含钼的物质的处理方法[P]. 中国: CN202010669130. X, 2022-08-16.
- [31] 牛永生, 孙理鑫, 胡聪伟, 等. 一种以三氟化氮为氟化剂氟化分离铀和钼的方法[P]. 中国: CN201910741495.6, 2019-10-29.
- [32] 伍浩松, 李晨曦. 德研究低浓铀靶提钼-99新技术[J]. 国外核新闻, 2022(5): 15.
- [33] Stene R E, Chemnitz T, Petry W, et al. Reductive photochemical separation of the hexafluorides of uranium and molybdenum[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2020, 240: 109655.
- [34] Chemnitz T, Kraus F, Petry W, et al. Preparation of metal fluorides and separation processes: US20220153607[P]. 2022-05-19.
- [35] Rotsch D A, Brossard T W, Kmak R T, et al. System and method for producing molybdenum ^{99}M [P]. WIPO, WO2021US38995.2024-04-10.