



(11) **EP 3 264 420 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
03.01.2018 Bulletin 2018/01

(51) Int Cl.:
G21G 1/00^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **17178286.5**

(22) Date de dépôt: **28.06.2017**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(30) Priorité: **28.06.2016 BE 201605494**

(71) Demandeur: **Institut National Des Radioéléments 6220 Fleurus (BE)**

(72) Inventeurs:
• **MOYAUX, Dominique**
1490 Court-Saint-Etienne (BE)
• **HOST, Valéry**
5350 Ohey (BE)

(74) Mandataire: **Gevers Patents Intellectual Property House Holidaystraat 5 1831 Diegem (BE)**

(54) **PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE FRACTION CONTENANT UN RADIO-ISOTOPE DE MO-99 PUR, FRACTION ET GENERATEUR CONTENANT LE RADIO-ISOTOPE DE MO-99**

(57) Procédé de production d'une fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 pur comprenant les étapes de dissolution basique de cibles d'uranium faiblement enrichi avec obtention d'une bouillie, une addition de nitrates d'alcalino-terreux, plus particulièrement de Strontium, de calcium ou de baryum, plus préférentiellement

de baryum et de carbonate de sodium à ladite bouillie, filtration de ladite bouillie, acidification du filtrat, purification de sels de molybdène sur une colonne chromatographique, et récupération de ladite fraction contenant ledit radio-isotope de Mo-99 pur, fraction et générateur contenant le radio-isotope de Mo-99.

EP 3 264 420 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de production d'une fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 pur comprenant les étapes de :

- (i) Dissolution basique de cibles d'uranium enrichi avec obtention d'une bouillie basique contenant des sels d'aluminium, de l'uranium et des isotopes issus de la fission de l'uranium enrichi et d'une phase gazeuse de Xe-133,
- (ii) Filtration de ladite bouillie basique afin d'isoler d'une part une phase solide contenant l'uranium et d'autre part une solution basique de molybdate et des sels d'iode
- (iii) Acidification de ladite solution basique de molybdate avant, pendant ou après une élimination de l'iode, avec formation d'une solution acide de sels de molybdène,
- (iv) Purification de ladite solution acide de sels de molybdène par adsorption desdits sels de molybdène sur une colonne chromatographique,
- (v) Récupération de ladite fraction contenant ledit radio-isotope de Mo-99 pur.

[0002] Un procédé similaire est bien connu et décrit dans le document « Reprocessing of irradiated Uranium 235 for the production of Mo-99, I-131, Xe-133 radioisotopes. J. Salacz - revue IRE tijdschrift, vol 9, N°3 (1985) ».

[0003] Selon ce document, le traitement de produits de fission de l'uranium dans le but de produire des radio-isotopes de courte durée de vie implique des conditions de travail particulièrement contraignantes.

[0004] Ces conditions de travail particulièrement contraignantes impliquent entre autres de travailler dans des cellules blindées et à l'aide de pinces robotisées ou manipulées de l'extérieur de cellules blindées par les manipulateurs de la chaîne de production. Une fois les processus de traitement des cibles contenant de l'uranium hautement enrichi bien établis et sécurisés en ce que la pollution de l'environnement est nul ou très faible, le processus de production des radio-isotopes est clairement figé. La moindre modification de ces procédés est évitée dans la mesure du possible pour éviter de perturber le schéma de production, dans la mesure ou lorsque le niveau de pollution de l'environnement est considéré comme sécurisé, chaque modification est considérée comme un nouveau risque à gérer dans le but d'obtenir un nouveau design satisfaisant les contraintes environnementales. De plus, le procédé est réalisé dans des cellules comprenant des hublots de verre blindé au plomb de plusieurs dizaine de cm et au travers desquelles les cellules passent des bras articulés manipulés de l'extérieur, robotisés ou non.

[0005] Plusieurs cellules se suivent. Dans chaque cellule, une partie du procédé est réalisée.

[0006] Une première cellule est dédiée à la dissolution de cibles d'uranium hautement enrichi. Une fois la phase

liquide contenant les produits de fission solubles de l'uranium récupérée par filtration, dont le radio-isotope de Mo-99, elle est transférée dans une deuxième cellule dans laquelle elle est acidifiée pour l'appauvrir en iode. Dans la deuxième cellule, la phase liquide contenant le radio-isotope de Mo-99 est chargée sur une colonne d'alumine après élimination de l'iode.

[0007] La phase liquide contenant le radio-isotope de Mo-99 récupérée suite à l'élution de la colonne d'alumine est ensuite transférée au travers de la troisième cellule vers la quatrième cellule où elle sera purifiée sur une résine échangeuse d'ions et ensuite sur du charbon actif.

[0008] La purification du radio-isotope de Mo-99 est donc réalisée dans la deuxième cellule et dans la quatrième cellule.

[0009] Selon ce document mentionné ci-dessus, la résine d'alumine est lavée avant élution par une première solution d'acide nitrique à une concentration d'une mol/l, ensuite par de l'eau et enfin à l'aide d'une solution d'ammoniaque à une concentration de 10^{-2} mol/l.

[0010] La colonne d'alumine est ensuite éluee au moyen d'ammoniaque concentré et le radio-isotope de Mo-99 est récupéré dans l'éluat. Selon ce document 90% du Mo-99 est ainsi récupéré dans un volume de 2 litres d'ammoniac concentré pour une quantité de 3 cibles d'aluminium contenant de l'uranium hautement enrichi.

[0011] La solution d'ammoniaque concentrée d'un volume de 2 litres et contenant le radio-isotope de Mo-99 est alors chargée sur une colonne Dowex, sur laquelle le radio-isotope de Mo-99 se fixe. La colonne est alors lavée à l'eau et éluee avec un volume de 200 ml de carbonate d'ammonium ($\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$).

[0012] La fraction de 200 ml de carbonate d'ammonium contenant le radio-isotope de Mo-99 est alors acidifiée à l'acide sulfurique 6N (3 mol/l).

[0013] Le radio-isotope de Mo-99 est une substance qui est utilisée en médecine nucléaire en tant que précurseur des radio-isotopes Tc-99 et Tc-99m, appelés dans la suite les radio-isotopes du Tc.

[0014] Les radio-isotopes du Tc sont produits par des générateurs Mo-99/Tc-99 dans lesquels de Mo-99 est fixé sur une résine d'alumine. Le molybdène se désintègre pour donner du Tc-99m, qui est récupéré par rinçage de la colonne (élution) dans une solution physiologique (serum physiologique) sous la forme de pertechnétate de sodium ($\text{Na}^+ \text{TcO}_4^-$). Le générateur est alors élué afin de récupérer une solution (appelée éluat) d'activité nécessaire pour la préparation des produits utilisés en médecine nucléaire, typiquement de manière stérile.

[0015] Le technétium 99m (Tc-99m) est un isotope de faible demi-vie, émetteur de rayons γ . Ce radio-isotope est utilisé en médecine nucléaire pour effectuer de nombreux diagnostics. Un autre isotope, le technétium 99 (Tc-99), de plus longue durée de vie, est une source de particules β .

[0016] Le technétium se propage plus rapidement que de nombreux radioisotopes et présente une faible toxicité chimique. La toxicité radiologique (par unité de masse)

dépend de l'isotope, du type de radiation et de la demi-vie de cet isotope.

[0017] Le technétium 99m est particulièrement intéressant pour les applications médicales car sa radiation est semblable à celle des rayons X utilisés en radiographie classique. La demi-vie très courte de cet isotope conjuguée à la demi-vie relativement longue de l'isotope fils Tc-99 lui permet d'être éliminé du corps avant de se désintégrer à nouveau. Ceci permet de réaliser un diagnostic nucléaire au prix de l'introduction d'une dose relativement faible de radiation dans l'organisme (mesurée en sievert).

[0018] Le technétium 99 métastable (Tc-99m) est le radio-isotope le plus utilisé en imagerie médicale nucléaire en tant que marqueur. Ses caractéristiques physiques sont presque idéales pour cet usage car la demi-vie de 6 heures est assez longue pour permettre de suivre les processus physiologiques d'intérêt, mais assez courte pour limiter l'irradiation inutile.

[0019] L'éluat de Tc-99 pour injection doit bien entendu présenter une pureté la plus élevée possible et par conséquent, la pureté du Mo-99 qui sera ensuite fixée sur la résine d'alumine dans le générateur Mo-99/Tc-99 doit également être d'une grande pureté, spécialement vis-à-vis de molécules qui présentent une activité élevée et une demi-vie longue susceptibles d'être éluées en même temps que le Tc-99 du générateur.

[0020] La production de ces radio-isotopes à usage médical était depuis longtemps effectuée à partir d'uranium hautement enrichi. L'uranium hautement enrichi (HEU) est un défi dans les considérations de sécurité mondiale dû à sa relative vulnérabilité vis-à-vis des groupes terroristes et son potentiel de développement de l'arme nucléaire. Bien que les nombreuses installations produisant des radio-isotopes à usage médical possèdent de solides mesures de sécurité, la minimisation de l'utilisation d'uranium hautement enrichi à usage civil est une action importante afin de réduire le risque de prolifération.

[0021] En dépit de la plus grande efficacité de production de radio-isotopes à partir du HEU, tant au niveau économique qu'écologique, la conversion du procédé de production des radioisotopes à partir du HEU est fortement contraint par les USA, source principale d'uranium de la matière première. Les Etats-Unis viennent de prendre toutes les mesures nécessaires pour promouvoir l'utilisation du LEU par des mesures compensatoires à l'utilisation des radio-isotopes produits à partir d'uranium faiblement enrichi (LEU), par l'introduction de limitations à l'achat et à la livraison de HEU, ou encore par des pénalités à l'utilisation du Mo-99 produit à partir de HEU.

[0022] C'est dans ce contexte qu'il existe donc un besoin de mettre au point un procédé permettant de produire des fractions contenant un radio-isotope de Mo-99 pur qui permet d'atteindre un compromis satisfaisant entre la rentabilité économique du procédé de production, mais également la réduction de l'utilisation d'uranium hautement enrichi.

[0023] Malheureusement, étant donné que la quantité de radio-isotope est directement liée à la quantité d'uranium-235 fissile, et afin de garantir le même niveau d'approvisionnement en isotope médical Mo-99 pur, les cibles à base d'uranium faiblement enrichi contiennent globalement bien plus d'uranium que les cibles à base d'uranium hautement enrichi et contiennent donc sensiblement plus de matière inutilisable (jusqu'à 5 fois plus).

[0024] La présente invention a donc pour but de pallier aux inconvénients précités en permettant de satisfaire aux besoins de réduire la quantité d'uranium hautement enrichi pour la production de radio-isotopes à usage médical tout en atteignant une faisabilité économique, mais aussi en maintenant les critères de pureté requise pour des radio-isotopes à usage médical précédemment atteints dans les procédés utilisant de l'uranium hautement enrichi.

[0025] Pour résoudre ce problème, la présente invention procure donc un procédé tel que mentionné au début, dans lequel lesdites cibles d'uranium enrichi sont des cibles d'uranium faiblement enrichi et en ce que le procédé comprend en outre, avant ladite filtration, une addition de nitrate d'alcalino-terreux, plus particulièrement de strontium, de calcium ou de baryum, plus préférentiellement de baryum et de carbonate de sodium à ladite bouillie basique.

[0026] En effet, selon la présente invention, il a été possible de réaliser un procédé exploitable industriellement, dans lequel, malgré la présence de 5 fois plus de matière non utilisable, la production de radio-isotope de Mo-99 permet d'atteindre la pureté requise à une utilisation médicale, mais qui, au-delà, améliore la sécurité environnementale (tant pour l'environnement que pour les manipulateurs).

[0027] Il a été mis en évidence dans le procédé selon la présente invention que la dissolution basique des cibles qui génère une bouillie beaucoup plus concentrée en matière solide non utilisable, mais aussi en impuretés (métalliques) de la partie liquide de la bouillie pouvait être filtrée de manière efficace par l'ajout de nitrate d'alcalino-terreux, plus particulièrement de strontium, de calcium ou de baryum, plus préférentiellement de baryum et de carbonate de sodium. En effet, lorsque le nitrate d'alcalino-terreux, plus particulièrement de strontium, de calcium ou de baryum, plus préférentiellement de baryum est ajouté à la bouillie, ainsi que le carbonate de sodium, il y a formation de carbonates insolubles, comme par exemple de baryum, mais aussi de strontium et autres carbonates qui servent de milieu filtrant au moment de la filtration et empêche ainsi le colmatage des pores du filtre en fibre de verre.

[0028] Ceci a permis d'atteindre une réduction significative du temps de filtration. Selon la présente invention, le temps de filtration de la bouillie a été réduit de 4 et 6 heures à une durée réduite comprise entre 30 minutes et deux heures, en fonction du nombre de cibles engagées dans la dissolution. Ceci est pourtant déjà significativement élevé par rapport à un procédé utilisant des

cibles à base d'uranium hautement enrichi (temps de filtration typiquement entre 10 et 20 minutes), mais représente une possibilité d'exploitation industrielle, qui autrement, n'aurait pas existé sans augmenter trop significativement le prix de production des radio-isotopes issus de la fission de l'uranium 235.

[0029] Avec les cibles à base d'uranium faiblement enrichi, la teneur en phase solide dans la bouillie est 5 fois plus élevée. De plus, typiquement, ces cibles sont à base d'alliage d'aluminium et d'uranium, en particulier sous forme d' UAl_2 , bien que d'autres formes d'alliage soient également présentes (comme UAl_3 , UAl_4 , ...). Les cibles à base d'uranium faiblement enrichi contiennent moins de 20% en poids d'uranium 235 par rapport au poids total d'uranium présent dans la cible. Les cibles à base d'uranium hautement enrichi contiennent plus de 90% en poids d'uranium 235 par rapport au poids total d'uranium présent dans la cible. Par conséquent, la teneur en uranium enrichi est proportionnellement et significativement diminuée (d'un facteur environ 5).

[0030] En outre, le fait de travailler à partir d'alliage, entre autres d' UAl_2 permet d'augmenter la densité en uranium présent dans la cible, ce qui permet d'améliorer clairement le rendement de production, mais apporte également d'autres impuretés, telles que par exemple du magnésium, qui perturbent le procédé de production de radio-isotopes de Mo-99 pour une utilisation médicale. En effet, l'augmentation de la densité uranium du noyau uranifère a imposé le remplacement de l'aluminium A5 pur par un alliage plus dur. En effet, avec cette augmentation de densité, en cas d'utilisation de A5 pur, l'intégrité des cibles (et leur non déformation) au cours de leur production ne serait pas garantie. Ce n'est donc pas l'utilisation d' UAl_2 qui apporte du Mg comme impureté, mais le fait que l'alliage d'uranium UAl_2 soit plus dense et que la quantité totale d'uranium ait augmenté, ce qui a nécessité l'emploi d'alliage d'aluminium pour la fabrication des cibles, lequel renferme le Mg.

[0031] Par conséquent, dans le procédé selon la présente invention, bien que la teneur en déchets hautement radioactif soit augmentée, il a été possible d'une part de filtrer la bouillie en un temps exploitable industriellement, mais également d'éliminer les impuretés amenées par l'utilisation d'un alliage d'uranium et d'aluminium dans la bouillie.

[0032] En particulier, dans le procédé selon la présente invention, la contamination de la fraction de radio-isotope de Mo-99 par le radio-isotope Sr-90 est réduite car il précipite avec le carbonate amené dans la bouillie. Ceci revêt une importance considérable dans la mesure où la radio-toxicité du radio-isotope Sr-90 est fort élevée par la combinaison de sa longue période physique (période radioactive : 28,8 ans), son rayonnement beta de haute énergie et à sa longue période biologique (tropisme osseux). Il est donc très important de réduire cette impureté pour minimiser les effets secondaires potentiels à long terme chez le patient.

[0033] Selon la présente invention, il a donc été pos-

sible de produire un radio-isotope de Mo-99 à partir d'uranium faiblement enrichi, sans que la fraction de radio-isotope soit finalement moins pure, répondant de cette manière toujours aux critères de la pharmacopée européenne, malgré la présence massive d'une quantité bien plus importante de déchets mais aussi de contaminants plus complexes à éliminer, comme par exemple le magnésium, mais aussi dans lequel le risque de présence de strontium dans la fraction de radio-isotope de Mo-99 est fortement diminué.

[0034] Dans une première forme de réalisation avantageuse du procédé selon la présente invention, ladite adsorption desdits sels de molybdène sur une colonne chromatographique est une adsorption sur une colonne chromatographique à base d'alumine et dans lequel ladite purification comprend :

(a) après adsorption desdits sels de molybdène sur ladite colonne chromatographique d'alumine, une première élution du molybdate par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, avec récupération d'un premier éluat de molybdate,

(b) un passage dudit premier éluat de molybdate sur une résine échangeuse d'ion conditionnée dans de l'eau avec fixation dudit radio-isotope de Mo-99, et récupération d'un effluent de ladite résine échangeuse d'ions, et

(c) une élution au nitrate dudit radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate de la résine échangeuse d'ions par ajout de nitrate d'ammonium avec récupération du radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate dans du nitrate.

[0035] Dans le cadre de la présente invention, par le terme « effluent de la résine » on entend la phase mobile qui passe au travers de la résine et qui quitte la colonne chromatographique.

[0036] Dans le procédé décrit dans le document de Salacz et al., cité précédemment, durant l'acidification du carbonate d'ammonium par l'acide sulfurique 6N, la solution résultante mousse fortement, ce qui rend sa manipulation compliquée dans un environnement contraignant dans lequel le moindre débordement provoque une contamination de l'environnement extérieur et provoque potentiellement des pertes de molybdène. De plus, le moussage oblige le manipulateur à avoir recours à des récipients de contenance plus importante, ce qui augmente également la perte de molybdène qui resterait durant la vidange du récipient.

[0037] La fraction contenant le radio-isotope de Mo-99 acidifiée à l'acide sulfurique 6N est ensuite passée au travers d'une colonne de charbon actif. Après fixation sur la colonne de charbon actif, le charbon actif est lavé à l'eau et le radio-isotope de Mo-99 est récupéré après élution par 100 ml de NaOH à une concentration de 0,3 mol/l. Le rendement de cette opération est d'environ 85 à 90% de récupération du radio-isotope pour une élution

de laquelle déjà 10% ont été perdus précédemment.

[0038] Comme on peut le constater, le procédé selon la présente invention, en réalisant l'élution de la colonne chromatographique d'alumine par une solution de NaOH d'une part, mais d'autre part, en utilisant une colonne échangeuse d'ions éluées par du nitrate d'ammonium a permis d'obtenir également une fraction contenant ledit isotope Mo-99 de manière sensiblement pur, tout en améliorant significativement le rendement de production du radio-isotope de Mo-99.

[0039] En effet, l'élution de la résine échangeuse d'ion par du nitrate d'ammonium a permis de s'affranchir du carbonate d'ammonium ($\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$) et ainsi de résoudre le problème du moussage à l'acidification qui produisait des pertes significatives.

[0040] Par ailleurs, l'élution de la colonne d'alumine au NaOH a permis de réduire la proportion d'impuretés qui est éluee avec le Mo99, normalement durant cette étape.

[0041] De plus, cette élution particulière par une solution de NaOH permet encore d'éliminer les éventuelles traces résiduelles de Sr-90 et ainsi de réduire encore la contamination de la fraction de radio-isotope de Mo-99

[0042] De plus, le procédé selon la présente invention permet d'obtenir un rendement de production de Mo-99 entre 85 et 98%, en particulier entre 85 et 95% par rapport à la teneur en Mo-99 contenu dans la bouillie.

[0043] Avantagusement, dans une forme avantageuse de la première variante du procédé selon la présente invention, ladite résine échangeuse d'ions conditionnée dans du NaOH est une résine anionique forte.

[0044] De préférence, dans une autre forme avantageuse de la première variante du procédé selon la présente invention, ladite purification comprend avant ladite première élution du molybdate par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, un lavage de la colonne avec de l'eau qui est ensuite récupérée sous forme d'un effluent de ladite colonne chromatographique d'alumine et/ou d'oxyde de titane.

[0045] De manière plus préférentielle, dans encore une autre forme avantageuse de la première variante du procédé selon la présente invention, le procédé comprend une deuxième élution de la colonne chromatographique d'alumine par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l et récupération d'un deuxième éluat de molybdate, à une période de temps entre 20 et 48 heures après la récolte dudit premier éluat de molybdate

[0046] De cette façon, les sels de molybdate ont eu suffisamment de temps pour se transformer de manière à pouvoir être à nouveau éluable et récupérer en tant que produit issu du procédé.

[0047] Dans une deuxième variante du procédé selon la présente invention, dans lequel ladite adsorption desdits sels de molybdène sur une colonne chromatographique est une adsorption sur une colonne chromatographique à base d'oxyde de titane et dans lequel ladite

purification comprend

(a) après adsorption desdits sels de molybdène sur ladite colonne chromatographique d'oxyde de titane, une première élution du molybdate par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, suivi d'un lavage à l'eau avec récupération d'un premier éluat de molybdate,

(b) un passage dudit premier éluat de molybdate sur une résine échangeuse d'ions conditionnée dans de l'eau, avec fixation dudit radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate sur ladite résine échangeuse d'ions, et récupération d'un effluent de ladite résine échangeuse d'ions, et

(c) une élution au nitrate dudit radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate de la résine échangeuse d'ions par ajout de nitrate d'ammonium avec récupération du radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate dans du nitrate.

[0048] Dans cette forme de réalisation, une colonne chromatographique à base d'oxyde de titane permet d'améliorer les caractéristiques d'adsorption des sels de molybdène.

[0049] L'oxyde de titane présente des performances améliorées (par rapport à l'alumine) vis-à-vis du Mo-99 en termes de capacité, coefficient de distribution (Kd) et rendement. Ces notions de capacité et Kd sont importantes vu qu'elles permettent de travailler avec un volume de lit d'adsorbant moindre, la hauteur du lit de résine étant réduit de +/- 50 %. D'autre part, l'oxyde de titane permet de collecter en une seule élution environ 90% du Mo-99 préalablement fixé ce qui représente un gain par rapport à une élution classique réalisé sur une colonne d'alumine typiquement utilisée pour un tel procédé. A titre informatif, cette valeur de 90% était généralement atteinte en deux éluations (effectuées sur deux jours successifs) avec ce dernier adsorbant.

[0050] De préférence, ledit oxyde de titane comprend des particules d'oxyde de titane présentant un d_{50} compris entre 10 et 350 μm , et présentant une surface spécifique BET comprise entre 30 et 300 m^2/g , de préférence supérieure à 60 m^2/g .

[0051] Au sens de la présente invention, La notation d_x représente un diamètre, exprimé en μm , par rapport auquel X % des particules d'oxyde de titane mesurées sont plus petites.

[0052] Egalement au sens de la présente invention, la surface spécifique BET des particules d'oxyde de titane est la surface spécifique de ces particules mesurée par manométrie d'adsorption d'azote et calculée selon la méthode BET.

[0053] Dans un mode préféré, les particules d'oxyde de titane présentent plus spécifiquement un d_{50} compris entre 50 à 150 μm , plus préférentiellement entre 70 et 140 μm , avantagusement entre 90 et 120 μm .

[0054] Plus particulièrement, selon la présente inven-

tion, les particules d'oxyde de titane présentent un d_{95} compris entre 10 et 525 μm . En conséquence, la distribution des tailles de particules d'oxyde de titane est sensiblement ciblée et étroite.

[0055] De préférence, dans la présente invention, les dites particules d'oxyde de titane présentent des pores présentant un diamètre, le diamètre moyen des pores étant compris entre 1 et 30 nm, de préférence entre 1 et 20 nm, plus préférentiellement entre 2 et 18 nm, et plus particulièrement entre 4 et 10 nm.

[0056] Dans un mode de réalisation préféré de l'utilisation selon l'invention, les particules d'oxyde de titane présentent un volume poreux BJH supérieur ou égal à 0,1 cm^3/g , de préférence égal ou supérieur à 0,12 cm^3/g , en particulier égal ou supérieur à 0,15 cm^3/g , voire égal ou supérieur à 0,20 cm^3/g , de préférence, supérieur ou égal à 0,22 cm^3/g et plus particulièrement jusqu'à 0,4 cm^3/g .

[0057] Au sens de la présente invention, par 'volume poreux', on entend le volume des pores mesuré par manométrie d'adsorption d'azote et calculé selon la méthode BJH.

[0058] Dans encore un mode préféré d'utilisation selon l'invention, les particules d'oxyde de titane sont présentes en une proportion en poids d'au moins 50% en poids, par rapport au poids total de phase stationnaire. Il est également envisagé dans la procédé selon la présente invention d'utiliser une colonne contenant un mélange d'alumine et d'oxyde de titane.

[0059] Plus particulièrement, selon l'invention, les particules d'oxyde de titane présentent une proportion d_{90}/d_{10} inférieure ou égale à 120 μm , de préférence inférieure ou égale à 80 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 60 μm , avantageusement, inférieure ou égale à 50 μm .

[0060] Avantageusement, les particules d'oxyde de titane présentent une surface spécifique BET supérieure ou égale à 70 m^2/g , de préférence supérieure ou égale à 80 m^2/g , plus particulièrement supérieure à 100 m^2/g , de manière particulièrement préférentielle supérieure à 120 m^2/g , voire supérieure ou égale à 135 m^2/g .

[0061] Dans une forme de réalisation avantageuse selon la présente invention, ledit oxyde de titane est choisi dans le groupe constitué du TiO , TiO_2 , $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (avec x étant un nombre entier compris entre 0 et 10), le dioxyde de titane pouvant être sous la forme cristalline anatase ou rutile, les combinaison de ceux-ci et les mélanges de ceux-ci

[0062] Plus particulièrement, selon la présente invention, les particules d'oxyde de titane sont sensiblement sphériques.

[0063] De préférence, dans une forme avantageuse de la deuxième variante du procédé selon la présente invention, ladite résine échangeuse d'ions conditionnée dans de l'eau est une résine anionique faible

[0064] Dans encore une autre forme de réalisation avantageuse de la deuxième variante du procédé selon la présente invention, le procédé comprend une poursui-

te de l'élution de la colonne chromatographique d'oxyde de titane par écoulement du volume d'eau résiduel, à une période de temps entre 20 et 48 heures après la récolte dudit premier éluat de molybdate avec obtention d'une queue d'éluat de molybdate.

[0065] De préférence, ladite queue d'éluat de molybdate est recyclée durant l'étape d'acidification.

[0066] Bien que cette étape ne soit pas nécessaire, il peut être avantageux de récupérer les 10% de radio-isotopes de Mo-99 résiduels dans la colonne d'oxyde de titane par une poursuite de l'élution ultérieurement, laquelle sera récupérée dans l'acidificateur pour la production suivante.

[0067] Dans le procédé selon la présente invention, que ce soit dans la première variante ou dans la deuxième variante, ladite purification comprend avant ladite première élution du molybdate par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, un lavage de la colonne avec de l'eau qui est ensuite récupérée sous forme d'un effluent de ladite colonne chromatographique d'alumine et/ou d'oxyde de titane.

[0068] Avantageusement, ladite élution au nitrate dudit radio-isotope de Mo-99 de la résine échangeuse d'ions est précédée d'une étape de lavage après adsorption dudit radio-isotope de Mo-99 à l'eau qui est récupérée et mélangée audit effluent de ladite résine échangeuse d'ions.

[0069] Plus particulièrement, selon la présente invention, ladite étape de récupération d'une fraction contenant le radio-isotope de Mo-99 pur comprend une acidification dudit premier éluat de molybdate et/ou éventuellement dudit deuxième éluat de molybdate et/ou de ladite queue d'éluat de molybdate, par une solution d'acide sulfurique à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, formant une fraction acidifiée de radio-isotope de Mo-99 pur sous forme de sels de molybdène et une purification sur une colonne de charbon actif, éventuellement dopé à l'argent.

[0070] Dans encore une forme de réalisation avantageuse du procédé selon la présente invention, ladite purification de ladite fraction acidifiée de radio-isotope de Mo-99 sur une colonne de charbon actif comprend une étape de chargement sur une colonne de charbon actif, éventuellement dopé à l'argent, une étape de lavage de la résine sur laquelle le radio-isotope de Mo-99 est fixé à l'eau et une étape d'élution par une solution de NaOH à 0,3 mol/l formant un éluat de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ dans une solution de NaOH à 0,2 mol/l formant la fraction contenant ledit radio-isotope de Mo-99 pur.

[0071] Dans le procédé selon la présente invention, ladite fraction contenant ledit radio-isotope de Mo-99 pur présente une pureté radiochimique d'au moins 97%, de préférence d'au moins 98%, plus particulièrement d'au moins 98,5%, et de la manière la plus préférentielle d'au moins 99% de l'activité présente sous la forme chimique molybdate dudit radio-isotope de Mo-99 par rapport à l'activité totale dudit radio-isotope de Mo-99 sous toutes

ses formes dans ladite fraction.

[0072] Dans un mode préféré du procédé selon la présente invention, le procédé comprend en outre, avant ladite étape d'acidification, une étape d'élimination d'iode en solution par passage du filtrat sur une colonne d'alumine dopée à l'argent.

[0073] Alternativement, le procédé comprend en outre une acidification de ladite solution basique de molybdate avant, pendant ou après une élimination de l'iode, avec formation d'une solution acide de sels de molybdène,

[0074] Plus particulièrement, dans le procédé selon la présente invention, ladite dissolution basique permettant de produire ladite bouillie basique est réalisée par addition d'un milieu basique contenant une solution de soude caustique et une solution de nitrate de sodium, ladite solution de soude caustique présentant une concentration en NaOH supérieure à 3,5 mol/l, ladite solution de nitrate de sodium présentant une concentration en NaNO₃ supérieure à 3,5, ladite concentration en NaNO₃ étant inférieure à ladite concentration en NaOH.

[0075] D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

[0076] L'invention a aussi pour objet une fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 conditionnée dans une solution de NaOH à 0,2 mol/l présentant une pureté radiochimique en radio-isotope de Mo-99 supérieure à 97%, de préférence d'au moins 98%, plus particulièrement d'au moins 98,5 % de l'activité présente sous la forme chimique molybdate dudit radio-isotope de Mo-99 par rapport à l'activité totale dudit radio-isotope de Mo-99 sous toutes ses formes dans ladite fraction.

[0077] Plus particulièrement, ladite fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 est conditionnée dans une solution de NaOH à 0,2 mol/l dans des flacons étanches, lesdits flacons étanches étant enfermés dans des conteneurs individuels blindés.

[0078] La présente invention a également encore pour objet une fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 conditionnée dans une solution de NaOH à 2 mol/l présentant une pureté radiochimique en radio-isotope de Mo-99 supérieure à 97%, de préférence d'au moins 98%, plus particulièrement d'au moins 98,5 % de l'activité présente sous la forme chimique molybdate dudit radio-isotope de Mo-99 par rapport à l'activité totale dudit radio-isotope de Mo-99 sous toutes ses formes dans ladite fraction.

[0079] Dans une variante avantageuse, ladite fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 selon la présente invention est conditionnée dans une solution de NaOH à 2 mol/l dans des flacons étanches, lesdits flacons étanches étant enfermés dans des conteneurs individuels blindés.

[0080] L'invention a de plus pour objet une fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 contenant en outre des additifs comme par exemple du nitrate d'ammonium, du NaOCl, du nitrate de sodium et analogues.

[0081] Dans une variante avantageuse, la fraction con-

tenant un radio-isotope de Mo-99 est obtenue par le procédé selon la présente invention.

[0082] D'autres formes de réalisation de la fraction suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

[0083] La présente invention se rapporte également à un générateur de Tc-99 issu d'une solution mère comprenant une fraction de radio-isotope de Mo-99 selon la présente invention ou obtenue selon le procédé selon la présente invention.

[0084] D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples.

[0085] Lorsque de l'uranium 235 est bombardé de neutrons, il forme des produits de fission ayant une masse inférieure et qui sont eux-mêmes instables. Ces produits génèrent via un cycle de désintégration d'autres radio-isotopes. C'est notamment de cette manière que sont produits les radio-isotopes Mo-99, Xe-133 et I-131.

[0086] Les cibles à base d'uranium faiblement enrichi contiennent un alliage d'aluminium contenant de l'uranium. La teneur en uranium enrichi par rapport au poids total d'uranium est de maximum 20%, et typiquement autour de 19%. Les cibles d'uranium faiblement enrichi sont dissoutes durant une phase de dissolution basique en présence de NaOH (aux environ de 4 mol/l ou plus) et de NaNO₃ (aux environ de 3,5 mol/l). Durant la dissolution, une bouillie est formée ainsi qu'une phase gazeuse de Xe-133. La bouillie contient une phase solide principalement formée d'uranium et d'hydroxydes de produits de fission et une phase liquide de molybdate (MoO₄⁻) et d'iode 131 sous de sels d'iode.

[0087] Le volume de phase de dissolution basique augmente avec le nombre de cibles étant donné la teneur très importante en produit non utilisable après dissolution des cibles. La dissolution de l'aluminium de la cible est une réaction exothermique.

[0088] La phase gazeuse de Xénon est récupérée par captage au moyen d'un dispositif de rétention du Xénon ou piège à xénon.

[0089] Lorsque le Xénon est éliminé, une est ensuite ajoutée à la bouillie à une concentration comprise entre 0,05 mol/l et 0,2 mol/l et à hauteur d'un volume de 2 à 6 litres en fonction du nombre de cibles. Du carbonate de sodium est également ajouté à une concentration comprise entre 1 mol/l et 1,5 mol/l, de préférence d'environ 1,2 mol/l à hauteur de 100 à 300 ml en fonction du nombre de cibles dissoutes.

[0090] La bouillie est ensuite diluée avec de l'eau à hauteur d'un volume de 2 à 6 litres en fonction du nombre de cibles pour permettre son transfert vers l'étape ultérieure.

[0091] La bouillie contenant la phase solide et la phase liquide basique est alors filtrée au moyen d'un filtre de fibres de verre dont la porosité est comprise entre 2 et 4 µm, de préférence autour de 3 µm.

[0092] Avantageusement, deux filtres sont placés en

série, pour prévenir un défaut du premier filtre et éviter de transférer de l'uranium plus en aval dans le procédé, afin d'améliorer la sûreté nucléaire.

[0093] La phase solide est lavée deux fois avec un volume d'eau de 900 ml, récupérée et éventuellement renvoyée en amont du procédé pour une dissolution acide subséquente.

[0094] Le filtrat (phase liquide basique récupérée contenant les produits de fission Mo-99, I-131, I-133, I-135, Cs-137, Ru-103, Sb-125 et Sb-127) mais aussi de l'aluminate formé par la dissolution basique des cibles d'aluminium, lequel est soluble à pH basique. L'aluminium est soluble en milieu basique ainsi qu'en milieu acide. Par contre, il est insoluble lorsque le pH est compris entre 5 à 10.

[0095] A ce stade, le filtrat est chargé sur une colonne d'alumine dopée à l'argent afin d'y fixer l'iode et de récupérer un filtrat basique appauvri en iode 131 et autres isotopes de l'iode. La colonne d'alumine dopée à l'argent est lavée à l'aide d'un volume d'environ 500 ml de soude caustique à une teneur d'environ 0,05 mol/l, volume dépendant du nombre de cibles, du volume d'alumine, et d'autres facteurs. Le taux d'imprégnation de la résine d'alumine contenue dans la colonne d'alumine est d'environ 5,5 % en poids. L'iode se fixe sélectivement par réaction avec le dopage à l'argent présent en surface de l'alumine pour former un iodure d'argent insoluble. La colonne d'alumine dopée à l'argent est de préférence positionnée entre deux réacteurs. Le réacteur en aval de la colonne d'alumine dopée à l'argent est mis sous vide régulé, ce qui permet le transfert du liquide sur la colonne à un débit compris entre 150 ml/l et 400 ml/l, plus particulièrement aux environs de 250 ml/min.

[0096] Les rendements de capture d'iode sont d'environ 95%.

[0097] La colonne d'alumine dopée à l'argent est éluée à l'aide d'une solution de thio-urée à une concentration comprise entre 0,5 et 1,5 mol/l, de préférence aux environs de 1 mol/l. L'éluat contient alors l'iode issu de la colonne. L'éluat est ensuite porté à pH acide à l'aide d'une addition d'un mélange tampon, en particulier d'acide phosphorique afin d'obtenir une solution acide de sels d'iode.

[0098] De cette manière en termes de sûreté, dans cette forme de réalisation avantageuse du procédé selon la présente invention, l'activité de l'iode fixé à la résine dopée à l'argent est transférée d'une cellule à une autre sous forme solide.

[0099] La solution acide de sels d'iode est ensuite chargée sur une colonne échangeuse d'ions, en particulier sur une colonne de résine anionique faible préalablement conditionnée en milieu acide non-oxydant, en particulier à l'aide d'acide phosphorique à une concentration comprise entre 0,5 et 1,5 mol/l, de préférence aux environs de 1 mol/l. La colonne échangeuse d'ions sur laquelle l'iode est fixé est ensuite éluée au moyen de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l.

[0100] Les radio-isotopes de l'iode sont alors transfor-

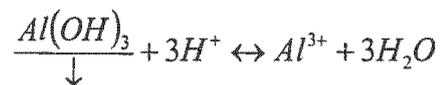
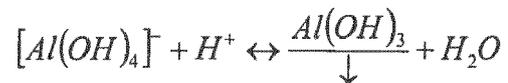
més en iodure et solubilisés dans le NaOH.

[0101] La fraction contenant les radio-isotopes de l'iode est alors ensuite conditionnée en flacons hermétique contenu dans une enceinte blindée en vue de son expédition vers le client.

[0102] Le filtrat collecté doit ensuite être acidifié. Toutefois, l'acidification provoque également un dégagement de chaleur. Par conséquent, avant acidification, le filtrat est refroidi à une température d'environ 50°C. En effet, comme on le sait du document « Form and Stability of Aluminium Hydroxide Complexes in Dilute Solutions (J.D. Hem and C.E. Roberson - Chemistry of Aluminum in Natural Water - 1967), le comportement de l'aluminium en solution est complexe et les réactions de transformation de l'ion Al^{3+} en la forme précipitée d'hydroxyde et la forme soluble aluminate sont soumises à une certaine cinétique.

[0103] La formation de solides métastables est connue et les conditions d'équilibre sont parfois difficiles à atteindre même avec des temps de réaction importants. Les oxydes et hydroxydes d'aluminium forment différentes structures cristallines (bayerite, gibbsite, ...) qui sont chimiquement similaires mais différentes par leur solubilité. Les conditions expérimentales de températures, de concentration et aussi de vitesse d'addition des réactifs influencent fortement les résultats obtenus

[0104] La réaction qui régit l'équilibre entre les différentes formes de l'aluminium est la suivante au moment de l'acidification



[0105] Comme le milieu est fortement radioactif et à une température élevée à cause de la dissolution basique mais aussi à cause du caractère exothermique de la neutralisation durant l'étape d'acidification, l'addition d'acide formerait à des endroits localisés des surconcentrations en acide entraînant des échauffements locaux par la réaction de neutralisation, et la formation de formes insolubles aluminiques ou à cinétique de re-dissolution lente de sels d'aluminium. Toutefois, vu les contraintes du procédé décrit dans l'état de la technique, le milieu réactionnel présente une température élevée, qu'il est fortement radioactif et peu accessible, il n'est pas possible de le maintenir sous agitation pour éviter ces points de concentration en aluminate à haute température.

[0106] Les effets des surconcentrations en acide doivent être évités pour éviter deux raisons principales. D'une part, la formation de précipités de sels d'aluminium provoque un risque important de colmatage de l'installation, ce qui nuit au rendement de la production, mais également ajoute un risque sanitaire au vu de la forte

radioactivité du mélange réactionnel. Il n'est en effet pas simple, voire inenvisageable d'intervenir manuellement pour décolmater l'installation, mais en outre, ce ne pourrait se faire qu'au détriment du rendement de production.

[0107] Par conséquent, le filtrat est refroidi en vue d'éviter la précipitation de sels d'aluminium durant l'acidification à une température d'environ 50°C et dans tous les cas inférieure à 60°C. Le filtrat est donc acidifié par de l'acide nitrique concentré. le filtrat acidifié est chauffé à une température supérieure à 93°C, de préférence supérieure ou égale à 95°C, de préférence entre 96°C et 99°C, mais de préférence inférieure à 100°C et maintenue sous bullage.

[0108] Dans une première variante de la présente invention, l'acidification permet l'obtention d'une solution à pH acide afin de pouvoir fixer le radio-isotope de Mo-99 sur la colonne d'alumine (en présence d'un excès d'acide 1M).

[0109] La phase liquide acidifiée, appauvrie en iode est alors chargée sur une colonne d'alumine, conditionnée dans de l'acide nitrique 1 mol/l. Le Mo-99 est adsorbé sur l'alumine alors que la majorité des produits de fission contaminants sont éliminés dans l'effluent de la colonne d'alumine.

[0110] La colonne d'alumine sur laquelle le radio-isotope de Mo-99 est fixé est lavée par de l'acide nitrique à une concentration d'une mol/l, par de l'eau, du sulfite de sodium à une concentration d'environ 10 g/l et enfin encore une fois à l'eau. L'effluent de lavage est écarté

[0111] La colonne d'alumine est ensuite éluée par du NaOH à une concentration d'environ 2 mol/l et ensuite par de l'eau.

[0112] L'éluat récupéré de la colonne d'alumine forme le premier éluat du radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate.

[0113] Dans un mode préféré du procédé selon la présente invention, le premier éluat de la colonne est conservé pendant une période de temps comprise entre 20 et 48 h. Après cette période de temps prédéterminée, la colonne d'alumine est à nouveau éluée à l'aide de NaOH à une concentration d'environ 2 mol/l et ensuite avec de l'eau avant son nettoyage. L'éluat de la nouvelle élution forme le deuxième éluat du radio-isotope de Mo-99, sous forme de molybdate.

[0114] A ce stade, soit le premier éluat du radio-isotope de Mo-99 est rassemblé avec le deuxième éluat du radio-isotope de Mo-99 et forme un éluat unique qui va encore subir les étapes de purification ultérieure. Soit chaque premier et deuxième éluat est traité séparément dans les étapes de purification ultérieure, de la même manière.

[0115] Pour plus de simplicité, on parlera dans la suite de l'éluat de radio-isotope de Mo-99, qu'il s'agisse du premier éluat du radio-isotope de Mo-99 ou du deuxième éluat du radio-isotope de Mo-99 ou des deux rassemblés.

[0116] L'éluat de radio-isotope de Mo-99 de la colonne d'alumine est alors chargé sur une deuxième colonne chromatographique contenant une résine échangeuse d'ions de type anionique forte préalablement condition-

née dans de l'eau.

[0117] La colonne échangeuse d'ions est ensuite éluée au nitrate au moyen d'une solution de nitrate d'ammonium à une concentration d'environ 1 mol/l. L'éluat récupéré comprend donc le radio-isotope de Mo-99 dans une fraction contenant du nitrate d'ammonium.

[0118] La solution de nitrate d'ammonium contenant le radio-isotope de Mo-99 est alors chargée sur une colonne de charbon actif 35-50 mesh, qui peut être éventuellement dopé à l'argent pour récupérer les éventuelles traces d'iode. La colonne de charbon actif sur laquelle le radio-isotope de Mo-99 est fixé est alors lavée à l'eau et ensuite éluée avec une solution de NaOH à une concentration d'environ 0,3 mol/l.

[0119] L'élution de la colonne de charbon actif permet de récupérer une solution de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ dans du NaOH mais de garder l'iode éventuel capturé sur la colonne à une concentration préférée de 0,2 mol/l, laquelle sera ensuite conditionnée et emballée pour livraison.

[0120] Dans une forme d'utilisation particulière de l'invention, la solution de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ dans du NaOH à une concentration préférée de 0,2 mol/l est chargée sur une résine d'alumine dans un générateur Mo-99/Tc-99 ou sur une résine d'oxyde de titane pour permettre la génération de radio-isotope du technétium 99 pour la médecine nucléaire.

[0121] Dans une deuxième forme de réalisation avancée du procédé selon la présente invention, l'acidification permet l'obtention d'une solution à pH acide afin de pouvoir fixer le radio-isotope de Mo-99 sur la colonne d'oxyde de titane (en présence d'un excès d'acide 1M).

[0122] La phase liquide acidifiée, appauvrie en iode est alors chargée sur une colonne d'oxyde de titane, conditionnée dans de l'acide nitrique 1 mol/l. Le Mo-99 est adsorbé sur l'oxyde de titane alors que la majorité des produits de fission contaminants sont éliminés dans l'effluent de la colonne d'oxyde de titane.

[0123] La colonne d'oxyde de titane sur laquelle le radio-isotope de Mo-99 est fixé est lavée par de l'acide nitrique à une concentration d'une mol/l, par de l'eau, du sulfite de sodium à une concentration d'environ 10 g/l et enfin encore une fois à l'eau. L'effluent de lavage est écarté

[0124] La colonne d'oxyde de titane est ensuite éluée par du NaOH à une concentration d'environ 2 mol/l et ensuite par de l'eau.

[0125] L'éluat récupéré de la colonne d'oxyde de titane forme le premier éluat du radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate et comporte environ 90% ou plus du Mo-99 initialement présent.

[0126] Dans un mode préféré du procédé selon la présente invention, après une période de temps prédéterminée de 20 à 48H, l'élution de la colonne d'oxyde de titane est poursuivie à l'aide d'eau et forme une queue d'élution contenant le radio-isotope de Mo-99, sous forme de sel de molybdène.

[0127] A ce stade, ladite queue d'éluat de molybdate est réintégré à une production ultérieure au niveau dudit

premier éluat de molybdate et forme un pool d'éluats qui sont ensuite acidifiés par une solution d'acide sulfurique à une concentration comprise entre 1 et 2 mol/l, de préférence à 1,5 mol/l, formant ainsi une fraction acidifiée de radio-isotope de Mo-99 pur sous forme de sels de molybdène.

[0128] Si tel n'est pas le cas, ledit premier éluat de molybdate est acidifié par une solution d'acide sulfurique à une concentration comprise entre 1 et 2 mol/l, de préférence à 1,5 mol/l, formant ainsi une fraction acidifiée de radio-isotope de Mo-99 pur sous forme de sels de molybdène

[0129] Pour plus de simplicité, on parlera dans la suite de l'éluat de radio-isotope de Mo-99, sous forme de molybdate, qu'il s'agisse du premier éluat du radio-isotope de Mo-99 ou de la queue d'éluat de molybdate, ou des deux rassemblés.

[0130] L'éluat de radio-isotope de Mo-99 de la colonne d'oxyde de titane est alors chargé sur une deuxième colonne chromatographique contenant une résine échangeuse d'ions de type anionique faible préalablement conditionnée dans de l'eau.

[0131] La colonne échangeuse d'ions est ensuite éluee au nitrate au moyen d'une solution de nitrate d'ammonium à une concentration d'environ 1 mol/l. L'éluat récupéré comprend donc le radio-isotope de Mo-99 dans une fraction contenant du nitrate d'ammonium.

[0132] La solution de nitrate d'ammonium contenant le radio-isotope de Mo-99 est alors chargée sur une colonne de charbon actif 35-50 mesh, qui peut être éventuellement dopé à l'argent pour récupérer les éventuelles traces d'iode. La colonne de charbon actif sur laquelle le radio-isotope de Mo-99 est fixé est alors lavée à l'eau et ensuite éluee avec une solution de NaOH à une concentration d'environ 0,3 mol/l.

[0133] L'élution de la colonne de charbon actif permet de récupérer une solution de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ dans du NaOH mais de garder l'iode éventuel capturé sur la colonne à une concentration préférée de 0,2 mol/l, laquelle sera ensuite conditionnée et emballée pour livraison.

[0134] Dans une forme d'utilisation particulière de l'invention, la solution de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ dans du NaOH à une concentration préférée de 0,2 mol/l est chargée sur une résine d'alumine dans un générateur Mo-99/Tc-99 ou sur une résine d'oxyde de titane pour permettre la génération de radio-isotope du technétium 99 pour la médecine nucléaire

[0135] Durant la formation de la bouillie, des produits de fission de l'uranium sont libérés, certains sous forme soluble, d'autres sous forme de gaz. C'est entre autre le cas du xénon et du krypton qui se trouvent donc dans une phase gazeuse. La phase gazeuse sort du milieu liquide et reste confinée dans le récipient étanche dans lequel la dissolution a lieu. Le récipient étanche comprend une sortie de phase gazeuse reliée un dispositif de récupération des gaz rares, isolé de l'environnement extérieur, mais également une entrée pour un gaz de balayage.

[0136] La phase gazeuse contient de l'ammoniac (NH_3) qui provient de la réduction des nitrates et les produits de fission gazeux principaux qui sont le Xe-133 et le Kr-85

5 **[0137]** La dissolution est une réaction très exothermique, ce qui impose deux gros réfrigérants. Néanmoins, de la vapeur d'eau est présente dans la phase gazeuse. La phase gazeuse est emportée par un gaz vecteur (He) vers le dispositif de récupération des gaz rares.

10 **[0138]** Dans une première variante, la récupération de Xénon est réalisée comme suit : La phase gazeuse quitte le récipient étanche de dissolution basique et est amenée vers le dispositif de récupération des gaz rares. La phase gazeuse contenant entre autres le radio-isotope Xe-133 est d'abord passée au travers d'un tamis moléculaire permettant d'éliminer l'ammoniac (NH_3) et la vapeur d'eau. Ensuite, la phase gazeuse est passée au travers de silicagel afin d'éliminer tout trace de vapeur d'eau résiduelle. La phase gazeuse est alors amenée au piège cryogénique.

15 **[0139]** Dans une deuxième variante avantageuse selon la présente invention, la phase gazeuse est adsorbée sur de la zéolithe, en particulier sur de un titanosilicate ou sur un aluminosilicate dopé à l'argent, de préférence sur de la Ag-ETS-10 ou de la Ag-chabazite. Elle sera ensuite soit commercialisée directement sur la zéolithe, soit désorbée à chaud et envoyée vers un dispositif de rétention ultérieur.

20 **[0140]** La phase gazeuse contenant entre autres le radio-isotope Xe-133 est donc amenée au piège cryogénique dans un tube en forme de U plongé dans de l'azote liquide (soit à -196°C) contenu dans un récipient blindé, au travers de rognures d'inox.

25 **[0141]** Les rognures d'inox 316 sont fabriquées à partir de tige d'inox 316 présentant un diamètre compris entre 1,5 et 2 cm et d'une longueur comprise entre 10 et 20 cm, de préférence entre 14 et 18 cm, plus particulièrement d'environ 16 cm à l'aide d'une fraise à 4 lèvres d'un diamètre de 16 mm au moyen d'un étai hydraulique. La vitesse de la fraiseuse comportant la fraise susdite est de 90 t/min et réglée avec une vitesse d'avancement de 20 mm/min. La profondeur de passe de la fraise est d'environ 5 mm.

30 **[0142]** Les rognures d'inox présentent un poids moyen compris entre 20 et 30 mg/rognure, de préférence entre 22 et 28 mg/rognure et une densité non tapée une fois mise en forme comprise entre 1,05 et 1,4.

35 **[0143]** Les rognures d'inox présentent en moyenne une longueur de 7 mm, un diamètre d'environ 2,5 mm ainsi qu'une épaisseur d'environ 1,7 mm.

40 **[0144]** Le tube en U comporte une quantité de rognures comprise entre 90 g et 110 g. Le volume de rognures d'inox 316 compris dans le tube en U est entièrement immergé dans de l'azote liquide.

45 **[0145]** Le radio-isotope Xe-133 issu de ladite phase gazeuse contenant le radio-isotope Xe-133 est alors capturé par liquéfaction dudit Xe-133 au moyen desdites rognures d'inox refroidies, lesquelles capturent le Xe-133

par condensation.

[0146] La température de liquéfaction du Xe-133 se situe aux environs de -107°C. Par conséquent, le Xe gazeux est condensé sous forme liquide sur les rognures d'inox.

[0147] Par contre, puisque la température de liquéfaction du Kr-85 se situe autour de -152°C, il y a une quantité nettement moindre de Kr qui est piégée dans le piège à azote liquide et le Kr résiduel est collecté dans des pièges spécifiques avec les gaz issus du procédé décrit ici, à savoir, entre autres la phase gazeuse substantiellement appauvrie en Xe-133.

[0148] Une fois que le Xe-133 a été capturé par le piège à azote liquide, les canalisations sont purgées et l'injection d'azote liquide est coupée et le piège est mis en contact avec une ampoule sous vide dont le volume est 50 fois plus grand que le volume des rognures contenu dans le piège à azote liquide.

[0149] Le piège à azote liquide est alors, en circuit fermé avec l'ampoule de collecte, porté à la température ambiante. Après réchauffement 99% du Xe-133 initialement présent sous forme gazeuse se retrouve dans l'ampoule.

[0150] Dans une variante du procédé selon la présente invention, si l'iode n'est pas capté par une résine d'alumine dopée à l'argent avant acidification, alors, comme l'acidification de la bouillie basique permet l'obtention d'une solution à pH acide qui permet la fixation du radio-isotope de Mo-99 sur la colonne d'alumine, l'acidification permet aussi de libérer les radio-isotopes de l'iode en vue de leur récupération.

[0151] La récupération de l'iode peut alors être réalisée pendant et après l'acidification du filtrat basique préalablement refroidi.

[0152] Les radio-isotopes de l'iode sont dégagés par chauffage du filtrat acidifié à une température supérieure à 93°C, de préférence supérieure ou égale à 95°C, de préférence entre 96°C et 99°C, mais de préférence inférieure à 100°C et maintenue sous bullage pour favoriser le dégagement d'iode sous forme gazeux.

[0153] Durant le chauffage du filtrat acidifié, il y a formation d'une phase gazeuse qui contient les radio-isotopes de l'iode mais également une partie du filtrat qui s'est évaporée. L'acidificateur comporte une tubulure de sortie de phase aqueuse qui plonge dans un récipient fermé contenant de l'eau. Une autre tubulure sort de ce récipient fermé. La phase gazeuse quitte donc l'acidificateur et est mise à buller dans l'eau contenue dans le récipient fermé. De cette manière, la partie du filtrat qui s'est évaporée est dissoute dans l'eau contenue dans le récipient fermé, tandis que la partie insoluble, à savoir les radio-isotopes de l'iode se retrouvent au-dessus de la surface d'eau, dans le récipient fermé et le quittent au moyen de la tubulure de sortie du récipient fermé vers un deuxième récipient fermé, à savoir un piège contenant du NaOH à une concentration de 3 mol/l. Les radio-isotopes de l'iode sont alors transformés en iodure et solubilisés dans le NaOH contenu dans le piège à iode.

[0154] La fraction contenant les radio-isotopes de l'iode est alors ensuite conditionnée en flacons hermétique contenu dans une enceinte blindée en vue de son expédition vers le client.

5 **[0155]** Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

10

Revendications

1. Procédé de production d'une fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 pur comprenant les étapes de :

15

(i) Dissolution basique de cibles d'uranium enrichi avec obtention d'une bouillie basique contenant des sels d'aluminium, de l'uranium et des isotopes issus de la fission de l'uranium enrichi et d'une phase gazeuse de Xe-133,

20

(ii) Filtration de ladite bouillie basique afin d'isoler d'une part une phase solide contenant l'uranium et d'autre part une solution basique de molybdate et des sels d'iode

25

(iii) Acidification de ladite solution basique de molybdate avant, pendant ou après une élimination de l'iode, avec formation d'une solution acide de sels de molybdène,

30

(iv) Purification de ladite solution acide de sels de molybdène par adsorption desdits sels de molybdène sur une colonne chromatographique,

35

(v) Récupération de ladite fraction contenant ledit radio-isotope de Mo-99 pur,

40

caractérisé en ce que lesdites cibles d'uranium enrichi sont des cibles d'uranium faiblement enrichi et **en ce que** le procédé comprend en outre, avant ladite filtration une addition de nitrate d'alcalino-terreux, plus particulièrement de strontium, de calcium ou de baryum, plus préférentiellement de baryum et de carbonate de sodium à ladite bouillie basique.

45

2. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon la revendication 1, dans lequel ladite adsorption desdits sels de molybdène sur une colonne chromatographique est une adsorption sur une colonne chromatographique à base d'alumine et dans lequel ladite purification comprend :

50

(a) après adsorption desdits sels de molybdène sur ladite colonne chromatographique d'alumine, une première élution du molybdate par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, avec récupération d'un

55

- premier éluat de molybdate,
 (b) un passage dudit premier éluat de molybdate sur une résine échangeuse d'ion conditionnée dans de l'eau avec fixation dudit radio-isotope de Mo-99, et récupération d'un effluent de ladite résine échangeuse d'ions, et
 (c) une élution au nitrate dudit radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate de la résine échangeuse d'ions par ajout de nitrate d'ammonium avec récupération du radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate dans du nitrate.
3. Procédé de production d'une fraction de radio-isotope de Mo-99 pur selon la revendication 1, dans lequel ladite adsorption desdits sels de molybdène sur une colonne chromatographique est une adsorption sur une colonne chromatographique à base d'oxyde de titane et dans lequel ladite purification comprend
- (a) après adsorption desdits sels de molybdène sur ladite colonne chromatographique d'oxyde de titane, une première élution du molybdate par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, avec récupération d'un premier éluat de molybdate,
 (b) un passage dudit premier éluat de molybdate sur une résine échangeuse d'ions conditionnée dans de l'eau, avec fixation dudit radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate sur ladite résine échangeuse d'ions, et récupération d'un effluent de ladite résine échangeuse d'ions, et
 (c) une élution au nitrate dudit radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate de la résine échangeuse d'ions par ajout de nitrate d'ammonium avec récupération du radio-isotope de Mo-99 sous forme de molybdate dans du nitrate.
4. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon la revendication 2, lequel ladite résine échangeuse d'ions conditionnée dans de l'eau est une résine anionique forte.
5. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon la revendication 3, lequel ladite résine échangeuse d'ions conditionnée dans de l'eau est une résine anionique faible.
6. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel ladite purification comprend avant ladite première élution du molybdate par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, un lavage de la colonne avec de l'eau qui est ensuite récupérée sous forme d'un effluent de ladite colonne chromatographique d'alumine et/ou d'oxyde de titane.
7. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon l'une quelconque des revendications 2 et 4 ou 6, lorsqu'elles dépendent de la revendication 2 comprenant une deuxième élution de la colonne chromatographique d'alumine par une solution de NaOH à une concentration d'au moins 1 mol/l et d'au plus 2,5 mol/l et de préférence d'environ 2 mol/l, et récupération d'un deuxième éluat de molybdate, à une période de temps entre 20 et 48 heures après la récolte dudit premier éluat de molybdate.
8. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon l'une quelconque des revendications 3, 5 ou 6 lorsqu'elles dépendent de l'élution de la colonne chromatographique d'oxyde de titane par écoulement du volume de NaOH résiduel, à une période de temps entre 20 et 48 heures après la récolte dudit premier éluat de molybdate avec obtention d'une queue d'éluat de molybdate.
9. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon la revendication 7, dans lequel ledit deuxième éluat de molybdate est passé sur une résine échangeuse d'ions conditionnée dans de l'eau, avec fixation dudit radio-isotope de Mo-99 sur ladite résine, et récupération d'un effluent de ladite résine échangeuse d'ions, et comprenant en outre, avant la récupération de ladite fraction contenant le radio-isotope de Mo-99 pur, une élution au nitrate dudit radio-isotope de Mo-99 issu du deuxième éluat de la résine échangeuse d'ions par ajout de nitrate d'ammonium avec récupération du radio-isotope de Mo-99 dans du nitrate.
10. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon la revendication 8, dans lequel ladite queue d'éluat de molybdate est recyclée durant l'étape d'acidification.
11. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans lequel ladite élution au nitrate dudit radio-isotope de Mo-99 de la résine échangeuse d'ions est précédée d'une étape de lavage après adsorption dudit radio-isotope de Mo-99 à l'eau qui est récupérée et mélangée audit effluent de ladite résine échangeuse d'ions.
12. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 pur selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, dans lequel ladite étape de récupération d'une fraction contenant le radio-isotope de Mo-99 pur comprend une acidification dudit premier éluat de molybdate et/ou éventuellement dudit deuxième éluat de molybdate et/ou de ladite queue d'éluat de

- molybdate, par une solution d'acide sulfurique à une concentration comprise entre 1 et 2 mol/l, de préférence à 1,5 mol/l, formant une fraction acidifiée de radio-isotope de Mo-99 pur sous forme de sels de molybdène et une purification sur une colonne de charbon actif, éventuellement dopé à l'argent.
13. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 selon la revendication 12, dans lequel ladite purification de ladite fraction acidifiée de radio-isotope de Mo-99 sur une colonne de charbon actif comprend une étape de chargement sur une colonne de charbon actif, éventuellement dopé à l'argent, une étape de lavage de la résine sur laquelle le radio-isotope de Mo-99 est fixé à l'eau et une étape d'élution par une solution de NaOH à 0,3 mol/l formant un éluat de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ dans une solution de NaOH à 0,2 mol/l formant la fraction contenant ledit radio-isotope de Mo-99 pur.
14. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ladite fraction contenant ledit radio-isotope de Mo-99 pur présente une pureté radiochimique d'au moins 97%, de préférence d'au moins 98%, plus particulièrement d'au moins 98,5%, et de la manière la plus préférentielle d'au moins 99% de l'activité présente sous la forme chimique molybdate dudit radio-isotope de Mo-99 par rapport à l'activité totale dudit radio-isotope de Mo-99 sous toutes ses formes dans ladite fraction
15. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape (III) comprend, une étape d'élimination d'iode en solution par passage du filtrat sur une colonne d'alumine dopée à l'argent, avant ladite étape d'acidification.
16. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape (III) comprend une acidification de ladite solution basique de molybdate et de sels d'iode avec formation d'une solution acide de sels de molybdène et dégagement d'iode sous forme de gaz en vue de son élimination.
17. Procédé de production de radio-isotope de Mo-99 selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel ladite dissolution basique permettant de produire ladite bouillie basique est réalisée par addition d'un milieu basique contenant une solution de soude caustique et une solution de nitrate de sodium, ladite solution de soude caustique présentant une concentration en NaOH supérieure à 3,5 mol/l, ladite solution de nitrate de sodium présentant une concentration en NaNO_3 supérieure à 3,5, ladite concentration en NaNO_3 étant inférieure à ladite
- concentration en NaOH.
18. Fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 conditionnée dans une solution de NaOH à 0,2 mol/l présentant une pureté radiochimique en radio-isotope de Mo-99 supérieure à 97%, de préférence d'au moins 98%, plus particulièrement d'au moins 98,5 % de l'activité présente sous la forme chimique molybdate dudit radio-isotope de Mo-99 par rapport à l'activité totale dudit radio-isotope de Mo-99 sous toutes ses formes dans ladite fraction.
19. Fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 selon la revendication 18, conditionnée dans une solution de NaOH à 0,2 mol/l dans des flacons étanches, lesdits flacons étanches étant enfermés dans des conteneurs individuels blindés.
20. Fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 conditionnée dans une solution de NaOH à 2 mol/l présentant une pureté radiochimique en radio-isotope de Mo-99 supérieure à 97%, de préférence d'au moins 98%, plus particulièrement d'au moins 98,5 % de l'activité présente sous la forme chimique molybdate dudit radio-isotope de Mo-99 par rapport à l'activité totale dudit radio-isotope de Mo-99 sous toutes ses formes dans ladite fraction.
21. Fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 selon la revendication 20, conditionnée dans une solution de NaOH à 2 mol/l dans des flacons étanches, lesdits flacons étanches étant enfermés dans des conteneurs individuels blindés.
22. Fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, contenant en outre des additifs comme par exemple du nitrate d'ammonium, du NaOCl, du nitrate de sodium et analogues.
23. Fraction contenant un radio-isotope de Mo-99 obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.
24. Générateur de Tc-99 issu d'une solution mère comprenant une fraction de radio-isotope de Mo-99 selon l'une quelconque des revendications 18 à 23.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 17 17 8286

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC) |
| Y,D | SALACZ J: "Reprocessing of irradiated Uranium 235 for the production of Mo-99, I-131, Xe-133 radioisotopes", REVUE IRE TIJDSCHRIFT,, vol. 9, no. 3, 1 janvier 1985 (1985-01-01), XP009192749, * Section 4 * | 18-24 | INV. G21G1/00 |
| A | ----- | 1-17 | |
| Y | EP 1 005 048 A1 (MDS NORDION INC [CA]) 31 mai 2000 (2000-05-31) * revendications 1,2,4,7-10,12 * ----- | 18-24 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) |
| | | | G21G |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche Munich | | Date d'achèvement de la recherche 19 octobre 2017 | Examineur Smith, Christopher |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 17 17 8286

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-10-2017

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication | |
|---|------------------------|---|------------------------|------------|
| EP 1005048 | A1 | 31-05-2000 | CA 2282801 A1 | 25-05-2000 |
| | | | EP 1005048 A1 | 31-05-2000 |
| | | | JP 2000162385 A | 16-06-2000 |
| | | | US 6166284 A | 26-12-2000 |
| | | | ZA 9907082 B | 15-05-2000 |
| ----- | | | | |

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **J.D. HEM ; C.E. ROBERSON.** Form and Stability of Aluminium Hydroxide Complexes in Dilute Solutions. *Chemistry of Aluminum in Natural Water*, 1967 **[0102]**