

2 июня 2023 года
Москва, Россия

НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА

МАСШТАБИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Немерюк А.М., Разинов А.Л., Ковтун И.Д.

Немерюк Алексей Михайлович

Жидкие органические металлсодержащие сцинтилляционные составы

Жидкие при нормальных условиях смеси, основным компонентом которых является органический растворитель, содержащие флуоресцентные соединения и добавки растворимых производных различных химических элементов, придающих необходимые свойства сцинтилляционным составам, например, позволяющие повысить чувствительность к определенным типам излучений, либо регистрировать явления, обусловленные радиоактивным распадом ядер введенных в состав композиции элементов.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЖОС

Получение металлсодержащих ЖОС включает в себя следующие технологические процессы:

1. Очистка исходных соединений. Обеспечивает высокий световыход, чувствительность сцинтилляционного детектора.
2. Синтез металлсодержащих соединений из коммерчески доступных продуктов. Обеспечивает возможность введения металлов в состав сцинтилляционной композиции. Свойства соединения определяют световыход и стабильность характеристик состава, а так же физические свойства, например, вязкость.
3. Создание сцинтилляционной композиции требуемого состава в необходимом количестве. Процесс может включать в себя многочисленные операции, обеспечивающие соответствие характеристик ЖОС предъявляемым требованиям и позволяющие произвести необходимое количество состава.

Gd – СОДЕРЖАЩИЕ ЖОС

Элемент Гадолиний, Gd, в природе представлен смесью изотопов (стабильные ^{154}Gd , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{158}Gd , ^{160}Gd и ^{152}Gd $1,08 \times 10^{14}$ лет, а), некоторые обладают высоким значением сечения захвата тепловых нейтронов:

$^{155}\text{Gd} \sim 60000$ барн

$^{157}\text{Gd} \sim 253000$ барн

Природная смесь изотопов ~ 49000 барн

Это свойство позволяет применять гадолиний в составе сцинтилляционных композиций, предназначенных, в том числе, для детектирования нейтронов. Нейтроны могут образовываться в ходе ядерных реакций с участием нейтрино из протонов среды.



СОСТАВ Gd-СОДЕРЖАЩИХ ЖОС

Среда: Линейный алкилбензол (ЛАБ), представляет собой маслянистую высококипящую органическую жидкость, крупнотоннажный продукт, основа для получения синтетических моющих средств.

Gd: 3,5,5-Триметилгексаноат гадолиния, соль образованная гадолинием и органической кислотой, имеющей разветвленную углеводородную цепь, что обеспечивает растворимость в среде.

Флуоресцентные добавки : PPO, (2,5-дифенилоксазол), основной флуоресцентный компонент, Bis-MSB (1,4-бис-(2-метилстирил)бензол), вторичный флуоресцентный компонент, шифтер.

PSD компонент:

DIN, (ДИН, диизопропилнафталин) обеспечивает зависимость формы импульса от типа детектируемых излучений.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ Gd СОДЕРЖАЩЕГО ЖОС ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 10 М³

Для обеспечения потребностей нейтринных исследований, НИЦ КИ «ПИЯФ» была поставлена задача создать технологическую линию по производству гадолиний содержащего ЖОС. Ранее сцинтилляционные композиции аналогичного состава были изготовлены по заказу ОФН НИЦ КИ для использования в детекторе IDREAM, расположенном на Калининской АЭС (1 м³)

Исходным сырьем являлся коммерчески доступный оксид гадолиния Gd₂O₃ 99,999%, особо чистая соляная кислота, особо чистый водный раствор аммиака, 3,5,5-триметилгексановая кислота 97%, ЛАБ, РРО, Бис-МСБ, ДИН.

Очистка 3,5,5-Триметилгексановой кислоты осуществлялась методом вакуумной дистилляции.

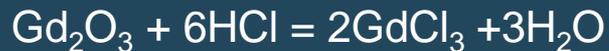
ОЧИСТКА 3,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ (ТМНА)

Очистка ТМНА проводилась с использованием ротационного вакуумного испарителя BUCHI Rotavapor R-220 SE. Температура 130-132 °С, остаточное давление 5-7 мБар



СИНТЕЗ ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ GdCl₃ ИЗ ОКСИДА И ОСЧ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Синтез водного раствора хлорида гадолиния проводился в стеклянном реакторе объемом 50 л при взаимодействии оксида гадолиния с ОСЧ соляной кислотой, разбавленной деионизированной водой до концентрации 10-12% HCl при температуре 50-60 °С.



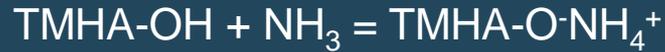
Изображение 1 Система очистки воды (обратный осмос, ионообменная смола).

Изображение 2 Стеклянный реактор



СИНТЕЗ 3,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАНОАТА ГАДОЛИНИЯ $Gd(TMHA)_3$

Синтез 3,5,5-триметилгексаноата гадолия проводился в стеклянном реакторе объемом 100 л в среде деионизированной воды, первоначально осуществлялась нейтрализация ТМНА ОСЧ водным раствором аммиака, затем при интенсивном перемешивании прибавлялся водный раствор хлорида гадолия, полученный в ходе взаимодействия оксида металла с ОСЧ соляной кислотой. Соотношение Gd/кислота 1:3.



Образующаяся соль гадолия нерастворима в воде и выпадает в осадок. Для удаления растворимых продуктов реакции (NH_4Cl) проводилась многократная промывка продукта деионизированной водой. Затем, после фильтрования, триметилгексаноат гадолия высушивался сначала на воздухе, а затем в вакуумных сушильных шкафах над КОН при температуре до 45-50 °С. Контроль качества продукта осуществлялся с помощью элементного анализа и определения содержания Gd.

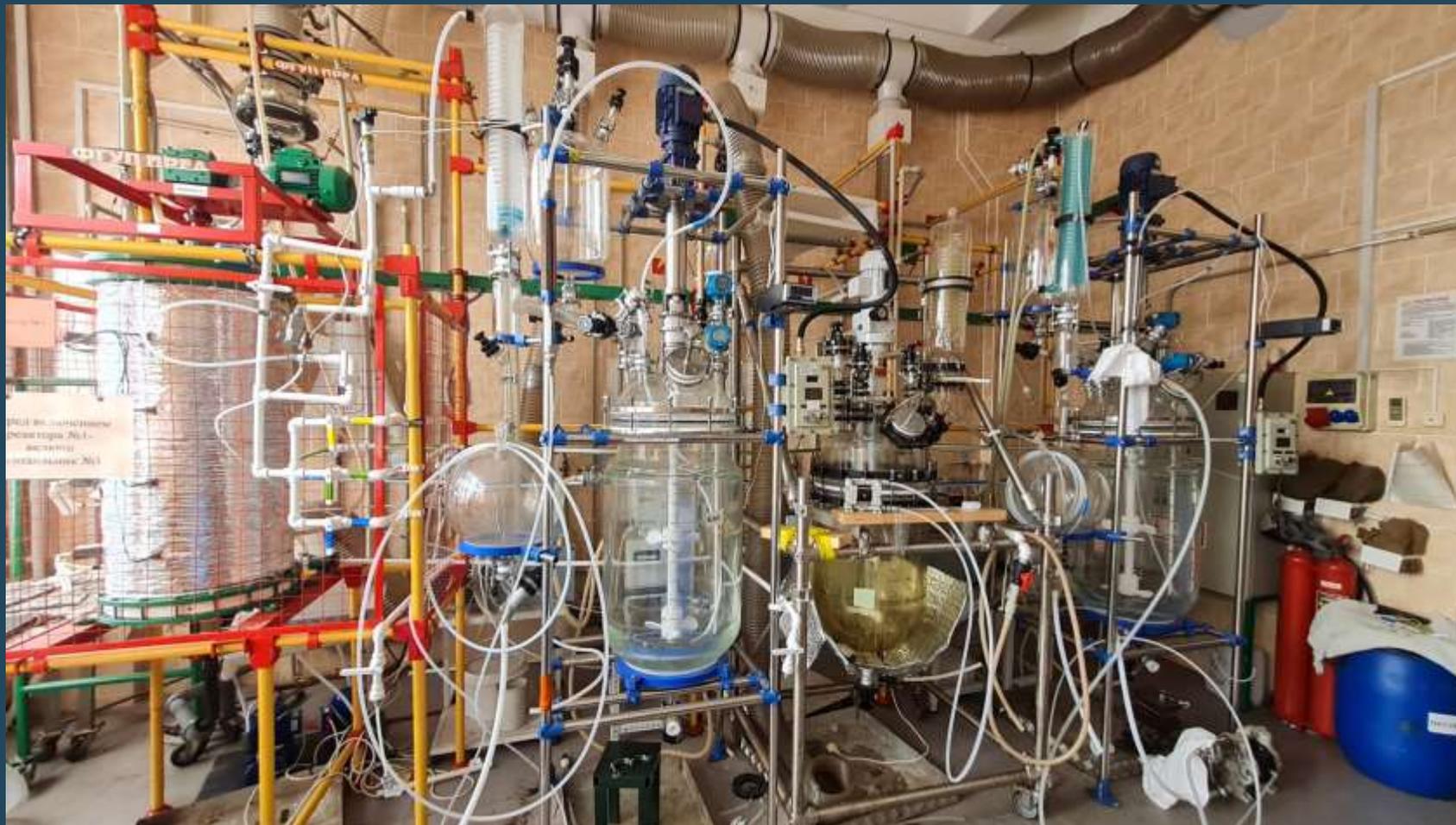
ОЧИСТКА 3,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАНОАТА ГАДОЛИНИЯ $Gd(TMHA)_3$

Очистка 3,5,5-триметилгексаноата гадолия осуществлялась путем растворения в тетрагидрофуране (ТГФ) с последующим фильтрованием. При этом незначительное количество продуктов гидролиза, входящих в состав исходной соли отделяются, так как не растворимы в ТГФ. ТГФ является циклическим простым эфиром, хорошо растворяет 3,5,5-триметилгексаноат гадолия, растворы с концентрацией до 100 г/л обладают вязкостью, позволяющей осуществлять фильтрование через фильтры 5-8 микрон. Так как ТГФ летучая и очень горючая жидкость, все операции по перемещению раствора проводились с помощью мембранных насосов, приводимых в действие сжатым воздухом. Все оборудование, применяемое для работы с ТГФ, было во взрывозащищенном исполнении.

ПОЛУЧЕНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КОМПОЗИЦИИ

Очищенный от нерастворимых примесей раствор $Gd(TMHA)_3$ смешивался с ЛАБ в стеклянных реакторах объемом 100 л, оснащенных системой вакуумной дистилляции, конденсаторы паров охлаждались водой с температурой 5 °С. При ступенчатом понижении давления и температуре 45-59 °С, и непрерывном пропускании аргона высокой чистоты через раствор, проводилась отгонка ТГФ. При этом образовывался раствор соли гадолиния в ЛАБ. Отогнанный ТГФ после дополнительной очистки вновь использовался в технологических операциях. После завершения удаления ТГФ (~23-25 часов) к раствору добавлялись флуоресцентные компоненты и ДИН. Затем готовый продукт расфасовывался в емкости из нержавеющей стали объемом 200 л в защитной атмосфере аргона. Производительность периодического процесса составляла от 800 до 1200 л в неделю. Всего произведено более 10000 л сцинтилляционного раствора.

ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ЛИНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ Gd СОДЕРЖАЩИХ ЖОС



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Немерюк А.М. НИЦ КИ «ИРЕА»
amnamn@mail.ru