

Обзор методов очистки воды

В статье представлен обзор методов, которые используются или могут быть использованы для очистки воды в производстве электронной техники.

**Владимир Уразаев,
к. т. н.**

urazaev@yandex.ru

Десять в одиннадцатой степени

В цивилизованных странах (есть и такие...) дождь играет роль «чистильщика». Необходимо всего лишь правильно организовать работу ливневой канализации. Что успешно и осуществляется. В России же, за редким исключением, неизбежный спутник дождя — грязь. Солнечные лучи также неизбежно превращают грязь в пыль. Затем пыль вновь превращается в грязь, и так далее много-много раз. По аналогии с кругооборотом воды в природе можно говорить о кругообороте грязи в России. Неоценимый вклад в процесс пыли-грязеобразования вносят и песчано-солевые смеси, обильно разбрасываемые на улицах зимой. Пыль и грязь заносится в производственные помещения. А в этих помещениях, особенно в тех, где реализуются микротехнологии, иногда даже отдельные атомы инородных примесей приводят к нарушениям технологического процесса. На выходе получается брак, а это слово с многозначным толкованием.

Поэтому тема «чистое помещение» очень актуальна для России. Не менее актуальна и другая тема (подтема) — «чистая вода». Не может быть «чистого помещения», если в нем не используется «чистая вода». Эти слова взяты в кавычки не по прихоти автора. В обоих случаях речь идет о необходимости достижения минимального допустимого уровня чистоты, диктуемого совокупностью технико-экономических характеристик конкретного производства.

По степени чистоты все химические соединения, используемые в производственных процессах, подразделяются на:

- технические (т);
- чистые (ч);
- чистые для анализа (ч. д. а.);
- химически чистые (х. ч.);
- особо чистые (осч).

Если несколько десятков лет назад лучшие образцы реактивов содержали 1×10^{-2} – 1×10^{-3} % примесей, то теперь выпускаются сверхчистые материалы, содержание отдельных примесей в которых не превышает 1×10^{-8} – 1×10^{-10} %. Следует иметь в виду, что при производстве чистых веществ очень легко удастся снизить содержание примесей с 0,1–1% до сотых долей процента. Дальнейшая очистка является значительно более сложной и трудоемкой задачей, причем стоимость таких препаратов возрастает в геоме-

трической прогрессии. Но необходимость в этом объективно существует.

Большая часть макротехнологий легко реализуется с использованием довольно «грязных» химических соединений, в том числе и реактивов квалификации «технические». В таких соединениях содержание примесей иногда измеряется даже процентами. А вот реализация микротехнологий без использования особо чистых веществ невозможна. Даже дважды или трижды перегнанная дистиллированная вода требует дополнительной очистки. Радиоэлектроника является основным потребителем особо чистых веществ. Стремительное развитие нанотехнологий еще более высоко подняло планку требований к используемым материалам по степени их чистоты. В таких технологиях уже оперируют поштучно отдельными атомами или молекулами [1]. Поэтому наличие даже нескольких чужих атомов или молекул может превратиться в серьезную проблему.

Вещества особой чистоты делятся на три класса: А, В, С (табл. 1). Класс А делится на подклассы А1 (содержание основного вещества 99,9%) и А2 (99,99% основного вещества). К классу В (В3–В6) относятся химические соединения, содержащие от 99,999 до 99,999999% основного вещества. Наконец, ультрачистые вещества образуют класс С, делящийся на подклассы С7–С10.

Абсолютно химически чистая вода представляет собой предельное (гипотетическое) состояние, которое в действительности, увы, не достигается. Предположим, что нам удалось очистить воду

Таблица 1. Особо чистые вещества

Подкласс	Цвет этикетки	Содержание основного компонента, %	Содержание примесей, %
A1	Коричневый	99,9	10^{-1}
A2	Серый	99,99	10^{-2}
B3	Синий	99,999	10^{-3}
B4	Голубой	99,9999	10^{-4}
B5	Темно-зеленый	99,99999	10^{-5}
B6	Светло-зеленый	99,999999	10^{-6}
C7	Красный	99,9999999	10^{-7}
C8	Розовый	99,99999999	10^{-8}
C9	Оранжевый	99,999999999	10^{-9}
C10	Светло-желтый	99,9999999999	10^{-10}

до уровня С10. Насколько далека такая вода от этого гипотетического состояния? Сделаем небольшой расчет.

Исходные данные:

1. Содержание примесей в воде = $1 \times 10^{-10}\%$.
2. Число Авогадро (количество молекул, содержащихся в 1 г/моле вещества) $N=6,02 \times 10^{23}$.

Вопрос: «Сколько молекул примесей содержится в 1 г/моле (всего лишь в 18 мл) воды?» Для упрощения задачи будем считать, что молекулярная масса примесей такая же, как и молекулярная масса воды.

Ответ можно получить в одно действие: $6,02 \times 10^{23} \times 10^{-12} = 6,02 \times 10^{11}$. Это число с 11 нулями! И это в ультрачистой воде! Что же мы можем ответить тем, кто образно сравнивает воду с пепси-колой? Ничего. Только кивнуть головой.

Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, в состав которой кроме растворенных минеральных веществ входят крупнодисперсные частицы, коллоидные частицы, органические соединения, микроорганизмы. Питьевая вода по степени минерализации и/или загрязненности занимает золотую середину. Далее (в сторону увеличения количества примесей) следуют техническая вода, лечебная минеральная вода, морская вода. Известны и еще более концентрированные природные водные растворы. Так, «попутная» вода на нефтяных месторождениях обычно представляет собой рассол с концентрацией солей до 40%.

Очистка воды от разнообразных примесей — это целая отрасль, целый мир. Очень важная задача — опреснение морской воды. Не менее важная задача — устранение жесткости питьевой воды. В этой статье пойдет речь лишь о методах очистки воды, имеющих прямое отношение к производству электронной техники.

Рекордсмен по энергоёмкости

Вода — уникальное химическое соединение. На англоязычном сайте [2], посвященном воде, воде и только воде, имеется очень интересный раздел о ее аномалиях. Автор насчитал целых 64 водных аномалии (физические, термодинамические, фазовые и др.). Первой причиной аномальных, или иначе неожиданных, свойств воды является наличие в ней водородных связей. Как следствие, молекулы воды склонны к образованию ассоциатов (кластеров). Ассоциаты, состоящие из нескольких молекул воды, обнаружены даже в ее парах! Сероводород, ближайший аналог воды, имеет

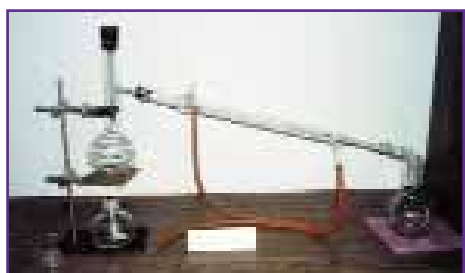


Рис. 1. Стекло́нный дистиллятор 1

гораздо меньшую температуру кипения, чем вода (-60°C). Если же исходить из расположения кислорода и серы в периодической системе элементов Менделеева, то все должно быть наоборот. Вода имеет аномально высокую теплоту парообразования (2259 кДж/кг). Это значение намного больше количества тепла, которое необходимо затратить, чтобы нагреть воду до температуры кипения!

Склонность воды к образованию ассоциатов и сделала очень энергоёмким, казалось бы, самый простой и надежный способ очистки воды — способ перегонки (дистилляции). Самый простой дистиллятор, изготовленный из стекла, показан на рис. 1.

Слезы умиления выступают от одного взгляда на резиновую пробку, венчающую эту конструкцию. По моральному уровню она соответствует времени открытия Д. И. Менделеевым периодического закона. Весь мир уже давным-давно перешел на соединения элементов из стекла при помощи шлифов. Однако российская промышленность уверенно продолжает идти своим путем. Свой путь может привести к тому, что на такой установке вода, очищаясь, загрязняется (химическими соединениями, экстрагируемыми парами кипящей воды из резины).

Более современный и совершенный «перегонный аппарат» показан на рис. 2.



Рис. 2. Стекло́нный дистиллятор 2

Такие дистилляторы можно легко и быстро собрать и использовать для очистки воды (и не только воды) даже на обычной кухне. Дистилляторы производственно-технического назначения отличаются от этого устройства ненамного. Стекло́нные элементы помещаются в защитный кожух или заменяются нержавеющей сталью, используются встроенные нагревательные элементы и системы автоматизации и т. д. Дистилляторы стали обязательным элементом любой лаборатории и... самым опасным элементом любой лаборатории. Они, как правило, невелики по своему размеру, но очень велики по потребляемой мощности. Не всегда и не везде электрическая

проводка рассчитана на такое высокое энергопотребление.

На первый взгляд проблема снижения энергопотребления решается довольно просто. Достаточно сделать переход от атмосферной перегонки к перегонке в вакууме. Температура фазового перехода (вода — пар) снижается до 30°C уже при достижении остаточного давления 4 кПа [3]. Но при этом энергопотребление дистиллятора заменяется энергопотреблением вакуумного насоса. Да еще и усложняется конструкция дистиллятора. Реально некоторое снижение энергопотребления достигается при использовании для дистилляции воды, предварительно нагретой в охлаждающем контуре. Но очень высокой теплоты парообразования воды это техническое решение, к сожалению, не изменяет.

Современный рынок насыщен многочисленными предложениями по поставке дистилляторов зарубежного [4] и отечественного [5] производства, производительность которых изменяется в диапазоне от нескольких литров в час до нескольких кубометров в час.

Требования к чистоте дистиллированной воды регламентируются стандартом [6]. Как бы нам этого ни хотелось, но по своему качеству, в первую очередь по проводимости, дистиллированная вода не отвечает требованиям, предъявляемым к воде в целом ряде технологий производства электронной техники. Неоднократная перегонка воды, как и следовало ожидать, позволяет улучшить качество конечного продукта, но ненамного. Из-за повышенного содержания ионогенных примесей не рекомендуется использование дистиллированной воды для отмывки печатных узлов, предназначенных для эксплуатации в особо жестких условиях [7]. Требования к чистоте воды, применяемой в «мокрых» технологиях микроэлектроники, еще выше.

Изобретение Зелинского

22 апреля 1915 года на стыке французского и британского фронтов немцы впервые осуществили газовую химическую атаку. В результате из 12 тысяч солдат в живых осталось только 2 тысячи. Вскоре повторное применение химического оружия было проведено на русско-германском фронте под Варшавой. Исход — не менее печальный. Миллионы жизней русских солдат в годы Первой мировой войны спасло изобретение противогаса.

Изобретение противогаса — совместная разработка известного российского ученого-химика Н. Д. Зелинского и гораздо менее известного российского инженера Э. Л. Кумманта. Первый предложил универсальный поглотитель, способный противостоять практически всем отравляющим газам (обыкновенный древесный уголь). Заслуга второго — конструктивное исполнение противогаса, основу которого составляет резиновый шлем.

По иронии судьбы Н. Д. Зелинский изобрел средство защиты от отравляющего вещества, которое было впервые получено им самим еще в 1885 году. В ходе работы по синтезу тетра-

гидротиофена Н. Д. Зелинский получил промежуточный продукт дихлорэтилсульфид, оказавшийся сильнейшим ядом. Этот продукт был назван позже ипритом по имени места его первого боевого применения (район Ипра).

Активированный уголь — типичный представитель сорбентов. Сорбция (от лат. sorbeo) означает поглощение газов, жидкостей или твердых веществ. Различают: адсорбцию (поглощение поверхностью твердого тела); абсорбцию (объемное поглощение жидкостью или твердым телом); хемосорбцию (поглощение с образованием химического соединения); капиллярную конденсацию.

Активированный уголь работает преимущественно как адсорбент. Адсорбенты — высокодисперсные материалы с большой активной поверхностью, на которой происходит адсорбция веществ из соприкасающихся с ней газов или жидкостей. Области применения активных углей разнообразны. Они используются для очистки питьевой воды; очистки воды, предназначенной для технологических процессов; очистки сточных вод; в медицине и т. д.

Активированный уголь изготавливается в виде цилиндрических и сферических гранул, зерен неправильной формы и мелкодисперсного порошка. Это пористый углеродный адсорбент с очень развитой внутренней поверхностью (от 500 до 2000 м²/г). Пористая структура активных углей классифицируется по размерам на макропоры, мезопоры и микропоры.

Макропоры — самая крупная разновидность пор, удельная поверхность которых обычно не превышает 0,5–0,2 м²/г. Макропоры в процессе адсорбции выполняют роль транспортных каналов (магистралей) для доставки адсорбата к поверхности более мелких пор.

Мезопоры — поры, для которых характерно послойное заполнение поверхности адсорбируемыми молекулами, завершающееся их объемным заполнением по механизму капиллярной конденсации. Мезопоры имеют размер от 20 до 500 Å. Их удельная поверхность достигает 100–200 м²/г.

Микропоры — наиболее мелкая разновидность пор, соизмеримая с размерами адсорбируемых молекул (менее 20 Å). Удельная поверхность микропор достигает 800–1000 м²/г.

Активированные угли получают термической обработкой углеродсодержащего сырья в отсутствие кислорода воздуха. Наиболее распространенные марки активированных углей: 1. На древесной основе: БАУ-А, ДАК, ОУ-А и др. 2. На основе каменного угля: АГ-3, АГ-ОВ, УАФ, 207 ЕА и др. 3. На основе кокосовой скорлупы: 207 С, LO-SIL, BLC LO и др.

О зарубежном происхождении последних говорит не только использование латиницы в названиях, но и очень уж экзотическое для России исходное сырье.

Ведущими зарубежными производителями активных углей являются Sutcliffe Carbons (Великобритания), Rheinbraun AG (Германия), Australian Char Ltd (Австралия), Bieco Link

Carbons (Шри-Ланка). В России производством активированных углей занимаются предприятия «Сорбент», «Карбохим», «Техносорб».

Слово «модификация», пожалуй, одно из самых популярных в среде химиков. Прошло почти целое столетие со времени изобретения «универсального поглотителя». Трудно предположить, что модификация обошла его стороной. Активированный уголь — прекрасное средство для извлечения из воды химических соединений органической природы. А как же быть с другой половиной — с неорганикой? В результате обработки (модификации) каменного угля олеумом (раствор серного ангидрида в серной кислоте) получают сульфуголь [8]. Сульфуголь — сильнокислый катионит, содержащий в качестве ионообменных групп сульфогруппы, способные к ионообменным процессам в растворах электролитов. Сульфуголь широко применяется ныне в системах водоподготовки.

Бумеранг

Примерно до середины прошлого века дистилляция была единственным методом получения очень чистой воды. Однако в последние годы технологические требования к качеству очищенной воды резко возросли, чему в немалой степени способствовало появление и очень быстрое развитие микроэлектроники. В ответ на эти требования были разработаны синтетические ионообменные смолы катионитно-анионитового и смешанного типа. Принцип действия данных смол основан на ионном обмене.

Иониты (ионообменники) — это твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы с ионами внешней среды. Иониты подразделяются на катиониты и аниониты, обменивающие соответственно положительно или отрицательно заряженные ионы, и амфолиты, способные обменивать одновременно те и другие ионы. Из неорганических ионитов важны природные и синтетические алюмосиликаты, гидроксиды и соли поливалентных металлов. Наиболее распространены синтетические органические иониты — ионообменные смолы, поскольку они, как правило, обладают значительно большей обменной емкостью.

Эра синтетических ионитов началась с 1935 года, когда путем поликонденсации фенола и формальдегида были впервые синтезированы заряженные полимеры. Но только после открытия Г. Штаудингером реакции сополимеризации стирола и дивинилбензола, позволившей получить трехмерную полимерную матрицу, к которой пришивались (фиксировались) ионогенные группы разной природы, началось промышленное производство ионитов [9].

В качестве фиксированных ионов в катионитах используются следующие функциональные группы: $-\text{SO}_3$, $-\text{COO}$, $-\text{PO}_3$, $-\text{HPO}_2$, $-\text{AsO}_3$, $-\text{SeO}_3$. Заряд этих групп компенсируется положительными противоио-

нами. В анионитах к полимерной матрице могут быть привиты: $-\text{NH}_3$, $-\text{RNH}_2$, $-\text{R}_3\text{N}$, $-\text{R}_3\text{P}$, $-\text{RS}$. Заряд этих групп компенсируется отрицательно заряженными противоионами.

Основные промышленные марки отечественных ионитов: катиониты КУ-1, КУ-2, КБ-2, КБ-4; аниониты АВ-16, АВ-17, АН-1, АН-2Ф, АН-18, АН-31. Большинство промышленных катионитов содержат сульфогруппы $[-\text{SO}_3^-]$, а анионитов — группы четвертичных аммониевых оснований, например, $[-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]$.

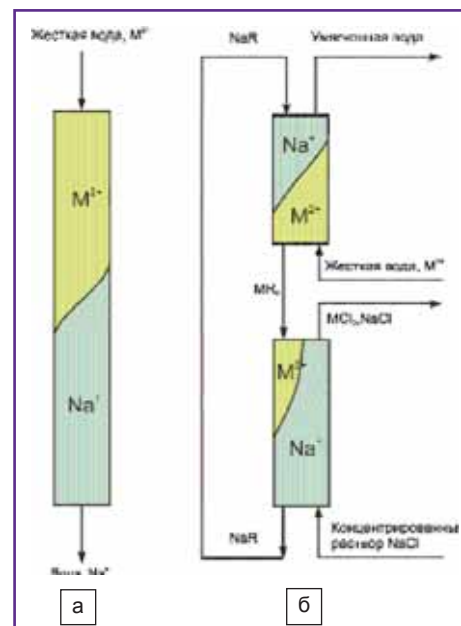


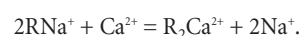
Рис. 3. Схемы ионообменного умягчения воды ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}$):

а) на неподвижном слое сорбента;

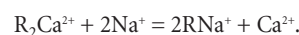
б) в противотоке с движущимися слоями сорбента (NaR, MR_2) и потоками растворов (умягчаемая вода и регенерирующий раствор NaCl) [10]

Обычно ионообменные процессы проводят в динамических условиях — пропуская раствор через неподвижный слой сорбента (в периодических процессах) или противоточным движением раствора и сорбента (в непрерывных процессах) (рис. 3). Преимущества динамического способа — глубокая очистка раствора от примесей благодаря контакту со свежими порциями сорбента и полное использование обменной емкости слоя.

Ионный обмен широко используется для умягчения жесткой воды. Для умягчения воды достаточно всего лишь поменять одни ионы (кальция, магния) на другие ионы (натрия):



Регенерация смолы проводится обработкой раствором поваренной соли:



Такая технология позволяет извлечь из воды ионы, обуславливающие ее жесткость, но общая минерализация воды (содержание примесей) практически не изменяется.

По аналогичным схемам осуществляется не только умягчение, но и деминерализация воды. Отличие лишь в том, что катионит используется не в Na-форме, а в H-форме. Соответственно регенерация катионита проводится не поваренной солью, а кислотой. Кроме того, в процессе деминерализации вода освобождается не только от катионов, но и от анионов (в анионообменных колонках). Аппаратурное оформление этого процесса аналогичное.

Логически предсказуемым было появление технологии деионизации воды со смешанным слоем ионита (mixed bed). Данная технология стала одной из наиболее важных разработок, на базе которой удалось создать многотоннажное производство ультрачистой воды. Проводимость такой воды приближается к теоретическому пределу — 18,2 МОм/см. Это примерно на 4 порядка выше, чем можно получить путем дистилляции [11].

Следует отметить, что технология деионизации воды, основанная на ионном обмене, далеко не идеальна. Используется сложное аппаратное оформление. Необходима регенерация ионитов с применением агрессивных химических соединений. Непрерывное производство ультрачистой воды (20 м³/час) при исходном содержании примесей 250 мг/л требует ежедневного потребления от 2 до 3 тонн соляной кислоты и гидроксида натрия [12]. Экологи такую технологию сравнивают еще и с бумерангом. Дело в том, что масса веществ, сбрасываемых при регенерации ионообменных колонок в сточные воды, примерно на порядок больше, чем масса веществ, извлекаемых из воды [13].

Принцесса мембрана

Слово «мембрана» в переводе с латинского означает «оболочка», «кожица», «перепонка». Недалеко и до лягушки-царевны. Говорят, первый производственный процесс с помощью мембран осуществил французский аббат Нолле еще в 1748 году. Он использовал мембраны для разделения водно-спиртовых смесей. Ныне мембраны находят применение практически во всех областях техники для решения самых разнообразных задач. Причем максимальное развитие получило направление, основанное на нетрадиционном увлечении священнослужителя, — использование мембран для разделения веществ. Различные варианты мембранных технологий разделения веществ (обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация, газоразделение, первапорация — испарение через мембрану, диализ, электродиализ) успешно используются на практике. По мнению ученых, возможности применения мембран так велики, что сдерживаются лишь нашим воображением.

Теоретические основы науки о мембранных процессах были заложены В. Ф. Оствальдом в конце XIX века. Им была создана теория мембранного потенциала, возникающего на границе между полупроницаемой мембраной и раствором вследствие разности концентраций по обе стороны мембраны.

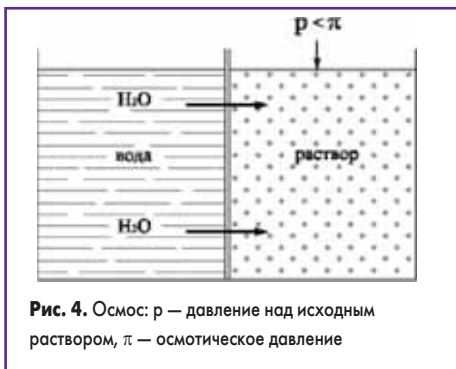


Рис. 4. Осмос: p — давление над исходным раствором, π — осмотическое давление

Чуть подробнее о двух противоположных физических эффектах, которые реализуются (могут быть реализованы) в ближайшем окружении мембраны. Осмос (от греческого *ὄσμος* — толчок, давление) — самопроизвольный перенос вещества через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель ироницаемую только для растворителя (рис. 4). Вследствие этого возникает осмотическое давление, которое иногда достигает нескольких десятков атмосфер [14].

Осмотическое давление придает упругость тканям живых организмов, обеспечивает движение воды в растениях и ее подъем от корней к листьям. Эти полезные процессы реализуются в природе сами собой и приносят только пользу. Электронная техника — продукт деятельности человека. Осмос очень часто вредит таким продуктам. В частности, осмотические явления становятся причиной отказа печатных узлов.

Антиэффектом по отношению к осмосу является обратный осмос (рис. 5). Это метод очистки растворителей от растворенных примесей, заключающийся в их подаче под давлением на полупроницаемую мембрану. Мембрана пропускает растворитель и полностью или частично задерживает растворенные в нем вещества.

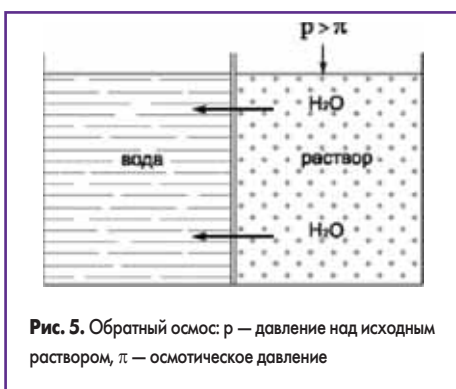


Рис. 5. Обратный осмос: p — давление над исходным раствором, π — осмотическое давление

Для реализации данного эффекта необходимо со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое. В производстве электронной техники обратный осмос в отличие от прямого осмоса находит очень полезное применение. Преимущественная область использования метода — очистка жидкостей, и в первую очередь очистка воды.

Промышленные системы очистки воды, основанные на использовании обратного осмоса, были разработаны в начале 1960-х годов прошлого века для опреснения морской воды

по заказу военных. Сейчас обратноосмотические системы очистки воды находят применение не только в промышленных масштабах, но и для бытовых нужд — в квартирах и коттеджах [15]. Этот метод оказался очень эффективным и экономичным.

Обратный осмос очень избирателен. Размеры ионов не намного больше молекул воды, но в водных растворах они гидратированы. Размер ионов с учетом гидратных оболочек составляет от 4 до 10 А, что значительно больше размера молекул воды (1,4 А). Таким образом, молекулы воды беспрепятственно проходят через мембрану, а ионы и другие субстанции с большими размерами задерживаются. Поток «грязной» воды в установке обратного осмоса разделяется на два: очищенный фильтрат (то, что проходит через мембрану) и концентрат. Для того чтобы загрязняющие вещества не скапливались на поверхности мембраны, используется метод перекрестного течения. В то время как часть жидкости проходит через мембрану, другая ее часть движется вдоль нее, вымывая из мембраны задержанные частички. Таким образом мембрана самоочищается.

В обратном осмосе используются очень плотные мембраны с высоким гидродинамическим сопротивлением. Поэтому производительность процесса очистки однозначно связана с величиной давления воды — чем больше, тем лучше. Лучше всего, если это давление лежит в диапазоне 0,4–0,8 МПа. Минимальный уровень удается снизить до 0,2 МПа, если использовать асимметричные мембраны с плотным верхним слоем толщиной до 1 мкм и пористой подложкой толщиной 50–150 мкм. Плотный верхний слой обеспечивает рабочий процесс, а нижний — механическую прочность мембраны. Для изготовления обратноосмотических мембран чаще всего используются ацетаты целлюлозы, ароматические полиамиды и полибензимидазолы.

Обратным осмосом удастся отфильтровать частицы размером менее 10 А. Вплотную к обратному осмосу прилегают еще несколько мембранных методов, сходных по своей сути и отличающиеся размером «пор». Это нанофильтрация (8–70 А), ультрафильтрация (от 30 до 1000 А), микрофильтрация (0,05–1,2 мкм). Данные процессы имеют аппаратное оформление, сходное с тем, которое используется для проведения обратного осмоса, но решают несколько иные задачи. Лишь нанофильтрация позволяет отделять ионы, но не все и не так хорошо, как обратный осмос. Ультрафильтрационные мембраны задерживают тонкодисперсные и коллоидные примеси, макромолекулы, одноклеточные микроорганизмы, вирусы. Микрофильтрация близка к процессам механического фильтрования. В зоне ее «интересов» находятся бактерии, пигменты красок, частицы асбеста и т. д.

Комбинаторика: шаг 1

Электродиализ представляет собой комбинированный метод, в котором сочетаются электролиз и диализ. Впервые этот метод был применен в 1890 году для очистки сахарного

сиропа от минеральных солей. В качестве мембраны применили обыкновенную пергаментную бумагу.

Качественный скачок в развитии и использовании этого метода произошел сразу после того, как были получены селективные мембраны (мембраны, способные избирательно пропускать только катионы или только анионы). Ионообменная мембрана представляет собой тонкий лист толщиной 0,17–0,65 мм, обеспечивающий предпочтительный перенос катионов (катионообменная мембрана) или анионов (анионообменная мембрана). Различают гомогенные и гетерогенные мембраны. Первые изготавливаются целиком из ионообменного материала (смолы). В гетерогенные мембраны для увеличения их механической прочности добавляется инертный наполнитель. К гетерогенным мембранам относятся ионоселективные мембраны отечественного производства МК-40 и МА-41. Катионообменную мембрану МК-40 изготавливают из сильнокислой катионообменной смолы КУ-2, а анионообменную мембрану МА-41 из анионообменной смолы АВ-17. В набухшем состоянии ионообменные мембраны становятся униполярными проводниками. (Растворы электролитов — дипольные проводники электричества, в которых носителями электрического тока являются и катионы, и анионы.)

Электродиализатор чаще всего изготавливается из электроизоляционного полимерного материала в форме прямоугольного параллелепипеда. Внутри он разделен на секции с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами. Самая дорогая деталь электродиализатора — анод, который изготавливается из платинированного титана. Поэтому для снижения себестоимости технологии очистки воды электродиализаторы содержат сотни и даже тысячи секций, построенных по единому матричному принципу. Схема работы электродиализатора показана на рис. 6 [16].

Подлежащая очистке (деионизации) вода поступает во все секции установки.

Из каждой четной секции (секции обессоливания) катионы мигрируют по направлению к отрицательно заряженному электроду (катоде) через проницаемую для них катионообменную мембрану. Так, из секции 4 катионы перемещаются в секцию 5. Дальнейшее их перемещение ограничивается непроницаемой для них анионообменной мембраной.

Из каждой нечетной секции (секции концентрирования) анионы мигрируют по направлению к положительному электроду (аноду) через проницаемую для них анионообменную мембрану. Так, из секции 6 анионы перемещаются в секцию 5. Дальнейшее их перемещение ограничено непроницаемой для них катионообменной мембраной. Таким образом, из четных секций выходит деминерализованная вода, а из нечетных — концентрат.

Крайние ячейки (1 и 7) занимают особое положение. На электродах происходит электрохимическое разложение воды. И, как следствие, из ячейки 1 выходит вода, обогащенная ионами водорода, а из ячейки 7 — вода, обогащенная ионами гидроксила.

Комбинаторика: шаг 2

Промышленное освоение мембранных технологий (обратного осмоса и электродиализа) началось с 80-х годов прошлого века. Эти технологии позволяют удалять до 99,9% всех растворенных веществ и до 100% микрофлоры. Технологии деионизации (ионного обмена) была отведена функция контрольной доводки параметров воды до уровня ультрачистой. Причем экономия химических реагентов составила примерно 90%.

В новой технологии очистки воды — методом непрерывной деионизации — эту цифру удалось увеличить практически до своего теоретического предела — 100%. В указанной технологии электродиализ и ионный обмен совмещены во времени и в пространстве. Кстати, в результате такого совмещения было получено очень красивое и, самое главное,

очень полезное изобретательское решение. Схема организации процесса непрерывной деионизации воды представлена на рис. 7.

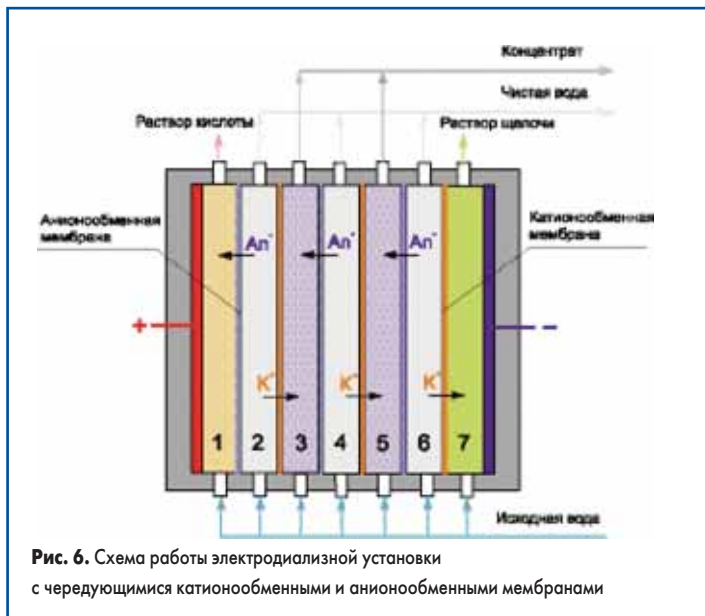
Аппаратурное оформление — практически то же самое, что и в электродиализе. Отличие лишь в том, что секции обессоливания заполняются смешанным слоем катионита и анионита. Непрерывная деионизация состоит из трех взаимосвязанных процессов [12]:

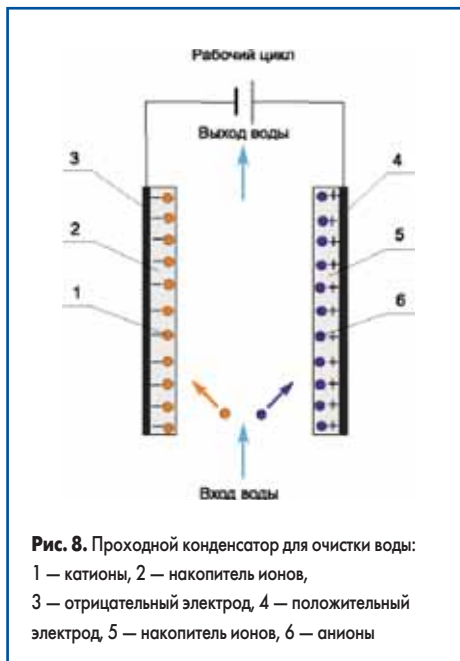
1. Ионный обмен, при котором растворенные в воде ионы, проходя через слои ионообменных смол, адсорбируются на зернах катионита и анионита.
2. Непрерывный отвод ионов через слои ионитов и ионоселективные мембраны в зоны концентрирования.
3. Непрерывная регенерация ионитов ионами водорода и гидроксила, которые получают в результате электролиза воды под действием электрического тока.

Первые два процесса аналогичны тем, которые имеют место в ионном обмене и электродиализе. А вот третий — характеризует, пользуясь изобретательской терминологией, существенные отличия или, иначе, изобретательский уровень этого технического решения. Изобретательское решение таково: необходимости в использовании химикатов для регенерации ионитов нет. Регенерация осуществляется сама собой. Химические реагенты, необходимые для регенерации катионитов и анионитов, автоматически получаются из воды. Процесс регенерации ионитов — безотходный, и об экологическом бумеранге можно уже забыть.

Черная дыра

Черные дыры существуют не только в межзвездном пространстве, но, как оказалось, и в информационном. Реальный пример — абсолютное отсутствие русскоязычной информации (даже в Интернете!) о принципиально новом методе очистки воды, появление которого связывают с именем ученого и изобретателя Марка Андельмана. Технология очистки (обессоливания) воды, основанная





на использовании проходного конденсатора (Flow Through Capacitor Technology), появилась примерно 15 лет назад. Количество патентов, преимущественно патентов США, уже давно перевалило за две сотни. Чем же привлекательна эта технология для изобретателей, чем она привлекательна для потенциальных покупателей лицензий на право ее использования?

Схема работы конденсатора, нашедшего неожиданное применение, показана на рис. 8.

В простейшем случае проходной конденсатор состоит из двух пористых угольных электродов с высокоразвитой поверхностью, соединенных с источником постоянного тока. Такой конденсатор обладает очень большой емкостью благодаря очень большой площади поверхности. При приложении напряжения электроны и «дырки» накапливаются на поверхности электродов. Эти заряды нейтрализуются ионами (катионами и анионами), извлекаемыми из воды, которая движется между ними. У поверхности электродов образуется двойной электрический слой. При этом из конденсатора выходит в значительной степени освобожденная от ионов вода. Как только электроды (пластины) конденсатора станут полностью насыщенными адсорбируемыми ионами, конденсатор разряжается. Разряд может быть осуществлен, например, в результате короткого замыкания между электродами через резистивный элемент. Электроды освобождаются от адсорбируемых ранее ионов, и в течение нескольких минут из конденсатора выходит концентрат. Такие циклы (заряд – разряд) повторяются многократно, а потоки чистой и «грязной» воды разделяются во времени и в пространстве.

Напряжение между электродами очень маленькое. Оно не должно превышать стандартного электродного потенциала реакции разложения воды, иначе может начаться электрохимический процесс. Следовательно, электроды не должны изготавливаться из коррозионно-устойчивых материалов.

Кроме того, исключается образование осадков, провоцируемых гидроксильными ионами (продуктом электрохимических реакций). А самые главные преимущества этого метода — простота, дешевизна и низкая энергоёмкость.

Анализ патентной документации позволяет выделить несколько направлений, по которым происходит в настоящее время развитие данного метода.

Ахиллесова пята метода — низкая (недостаточная?) производительность. Магистральное направление на пути устранения подобного недостатка — увеличение, увеличение и увеличение удельной поверхности электродов. В современных конструкциях проходного конденсатора, иначе его еще называют конденсатором Андельмана, электроды, как правило, состоят из двух элементов — собственно электрода и накопителя ионов (рис. 8). А в качестве материала, предназначенного для изготовления накопителей ионов, все чаще предлагается использовать нанотрубки [17].

Не менее важное направление развития — повышение коэффициента извлечения ионов. Простейший конденсатор, изображенный на рис. 8, недостаточно эффективен, особенно при больших концентрациях растворенных солей. Причина этого, как ни странно, заключается в очень большой площади поверхности накопителей ионов. Следствием является и очень большой объем пор (примерно 1 см³/г). Такой свободный внутренний объем пассивно заполняет раствор солей. Соли «загрязняют» потоки концентрата и, самое главное, чистой воды. Кроме того, они же значительно уменьшают и кулоновские силы — главные движущие силы процесса. Проблема довольно просто решена в конструкции проходного конденсатора с «зарядовым барьером» [18]. На рис. 9 показан один из вариантов проходного конденсатора, в котором в качестве зарядового барьера используются

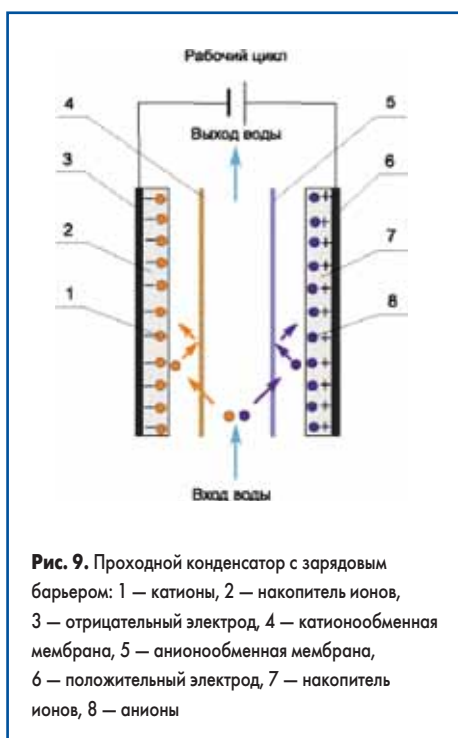


Рис. 9. Проходной конденсатор с зарядовым барьером: 1 — катионы, 2 — накопитель ионов, 3 — отрицательный электрод, 4 — катионообменная мембрана, 5 — анионообменная мембрана, 6 — положительный электрод, 7 — накопитель ионов, 8 — анионы

Таблица 2. Сравнение эффективности методов очистки воды

Компоненты воды	Содержание, мг/л	Степень очистки, %	
		Проходной конденсатор	Обратный осмос
Ионы кальция	83,0	98	99
Ионы меди	0,1	90	100
Ионы магния	14,0	97	99
Ионы калия	3,7	100	100
Ионы натрия	58,0	95	94
Ионы хлора	53,0	97	96
Нитрат-ионы	1,8	100	92
Сульфат-ионы	110,0	98	99

селективные катионо- и анионообменные мембраны (еще одно применение, еще одна комбинация!).

Отличие заключается в том, что вблизи от поверхности электродов расположены катионообменная и анионообменная мембраны. Мембраны проницаемы для ионов (катионов и анионов) только в одном направлении. Это позволяет резко снизить загрязнение чистой воды и значительно увеличить кулоновские силы. Качество очистки воды от ионогенных примесей в проходном конденсаторе с зарядовым барьером приближается к качеству очистки методом обратного осмоса (табл. 2) [19].

Конденсаторный метод очистки воды привлекателен своей малой энергоёмкостью. Но, несмотря на это, попытки (удачные попытки!) еще больше уменьшить его энергоёмкость продолжаются. Если разряд конденсатора осуществляется в результате короткого замыкания между электродами, примерно половина энергии расходуется непроизводительно. Разработаны энергосберегающие схемы [20]. В одном из вариантов схемного решения два конденсатора одинаковой емкости (с одинаковыми конструктивными характеристиками) подключаются параллельно. Когда первый конденсатор разряжается, второй — заряжается и наоборот. Аналогичные решения реализованы и в емкостно-индуктивных схемах.

Технология очистки воды с использованием конденсатора Андельмана имеет еще один недостаток — периодичность. На выходе конденсатора — или чистая вода, или концентрат. Периодичность неудобна не только с точки зрения сложности автоматизации процесса очистки, но и из-за трудности разделения обоих потоков. Перспективным направлением усовершенствования данной технологии является переход к непрерывности процесса. Появились конструкции, исключаящие этот недостаток. К сожалению, одновременно снижается и производительность процесса.

Технология очистки воды в проходном конденсаторе очень молодая. Широкого использования она пока не получила. Для электроники такая технология представляет несомненный интерес, поскольку ориентирована на очистку воды именно от ионогенных примесей. Разработчики уверены в ее будущем, акцентируя внимание на высокой экономичности. В связи с этим очень перспективным

направлением ее использования является опреснение морской воды. Будет ли ее будущее безоблачным? Вердикт, очевидно, вынесет только время.

По щучьему велению

По щучьему велению — лучший вариант решения всех проблем. Очень хорошо, если проблема решается сама собой. Иногда такое случается. Чуть хуже, если все-таки требуются какие-то минимальные затраты. Об одном из вариантов очистки воды на уровне «чуть хуже» подробнее.

Что такое жесткость воды? Под жесткостью воды первоначально понималась мера ее способности осаждать пену, создаваемую классическими мылами (жирными карбоновыми кислотами или их натриевыми солями). Сегодня термин «жесткость» используется для выражения количественной характеристики — суммарной концентрации в воде ионов кальция, магния и некоторых других металлов. Различают временную жесткость, постоянную жесткость и общую жесткость воды.

Гидрокарбонаты кальция и магния являются причиной временной (карбонатной) жесткости воды. При кипячении воды растворимые гидрокарбонаты превращаются в нерастворимые карбонаты и временная жесткость устраняется.

Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием хлоридов и сульфатов кальция и магния, которые не осаждаются при кипячении. Иначе ее еще называют некарбонатной жесткостью.

Общая жесткость — суммарная концентрация всех ионов щелочноземельных металлов в пересчете на эквивалентную концентрацию карбоната кальция.

Жесткость воды в разных странах измеряется в разных единицах:

- ppm (или мг/л);
- dH (немецкий градус жесткости);
- f (французский градус жесткости);
- А (американский градус жесткости);
- мг-экв/л.

Автора больше всего привлекает последняя (универсальная) единица измерения. Но исторически сложилось так, что каждый измеряет жесткость воды своим «лаптем». А потому не помешает привести и соотношение между этими единицами:

$$\begin{aligned} 1 \text{ dH} &= 17,8 \text{ ppm} \\ 1 \text{ f} &= 10 \text{ ppm} \\ 1 \text{ A} &= 50,05 \text{ ppm} \\ 1 \text{ мг-экв/л} &= 50,05 \text{ pp} \end{aligned}$$

При жесткости менее 4 мг-экв/л вода считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/л — средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — жесткой, выше 12 мг-экв/л особо жесткой. Уменьшение жесткости — очень важная практическая задача для различных применений воды, начиная от обычной стирки белья и заканчивая подготовкой воды к очистке очень тонкими «инструментами». Многие методы очистки, используемые для получения ультрачистой

воды (обратный осмос, электродиализ и др.), непригодны, если на входе оказывается очень жесткая вода.

В 1936 году бельгийский инженер Т. Вермейер обнаружил, что если жесткую воду предварительно обработать в магнитном поле, то на теплообменной поверхности не образуется накипь (осадок выпадает в виде шлама в объеме воды). Так началась история практического применения омагничивания воды для уменьшения ее жесткости.

Механизм влияния магнитного поля на воду и ее примеси нельзя считать установленным в достаточной мере. Большая часть гипотез базируется в основном на поляризующем действии магнитного поля на ионы и молекулы воды. Осаждение осадка карбонатов кальция и магния в объеме жидкости, а не на поверхности нагревательных элементов объясняют влиянием магнитного поля на механизм образования кристаллов. Изменяется кристаллографическая структура осадка — вместо кальцита получается арагонит. Кристаллы арагонита характеризуются низкой адгезией по отношению к металлу и низкой «адгезией» по отношению друг к другу. Необходимым условием процесса умягчения воды является нагрев, поскольку именно он переводит систему в термодинамически неравновесное состояние. Усиление эффекта наблюдается в присутствии ферромагнитных окислов. Что вполне логично. Да здравствуют ржавые трубы!

Многолетний опыт использования магнитной обработки воды показал ее эффективность для безреагентного умягчения воды в ТЭЦ [21]. Более того, магнитная противонакипная обработка воды рекомендована в нормативно-технической документации [22]. С фактами, как говорится, не поспоришь. Тем более, что этому процессу дано довольно разумное объяснение. А поспорить очень хочется — с другими вариантами использования явления магнетизма для улучшения качества воды.

Сказочное название («Емеля») присутствует в целой гамме «магнитных скорлупок», предлагаемых для безреагентной подготовки воды [23]. Разработчики утверждают, что их «Емеля» будет творить чудеса и дома, и в офисе, и в автомобиле, и на заводе. Всего-то навсего нужно обернуть их магнитной скорлупкой трубопровод. Такого рода предложение не единственное. На международной выставке изобретений, проходившей в декабре прошлого года в Сеуле [24], был представлен корейский вариант такого устройства, предназначенный для умягчения питьевой воды (рис. 10).

Выглядит красиво. «Ордена и медали» привлекают внимание. Но почему-то не очень верится, что в обычной холодной (!) воде магнитная обработка даст ощутимый результат. Те же мысли приходят в результате сопоставления размера магнитной скорлупки с возможным расходом жидкости. К тому же корейская вода не знакома с ржавыми стальными трубами (пластик или нержавейка — иного не дано). И если даже все эти аргументы



Рис. 10. Экспонат Сеульской международной выставки изобретений '2006

не есть аргументы, лучше ли будет, если из крана потечет умягченная вода со взвесью карбонатов кальция и магния? Или же магнитное поле в данном случае работает по иному механизму и ионы кальция и магния просто исчезают в никуда?

Вопросов больше, чем ответов. Быть может, автор и не прав. Но все-таки, прежде чем приобрести устройство для магнитной обработки воды для полива [25] (есть и такое), советую крепко подумать. Даже несмотря на то, что изготовители этого устройства обещают, будто его применение «обеспечит значительное, минимум на 20–25%, повышение урожайности». Если бы это было так на самом деле, проблема голода в странах второго мира, думаю, уже давно бы была разрешена.

Коронованные особы

Очень много интересных технических решений, связанных водой, и не только с водой, можно реализовать, используя химические соединения с загадочным названием «краун-эфир». Краун-эфир — это крупные циклические молекулы (макроциклы), которые состоят из чередующихся этилено-

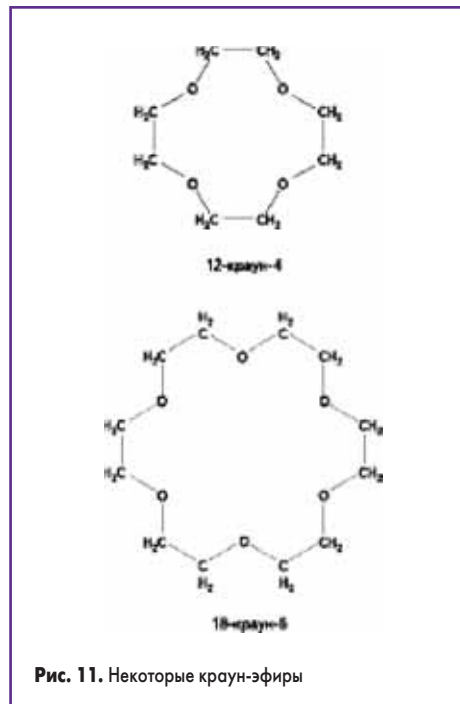


Рис. 11. Некоторые краун-эфиры



Рис. 12. Комплексообразование краун-эфира с катионом металла

вых мостиков $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и атомов кислорода [26]. В некоторых случаях часть атомов кислорода заменена атомами азота или серы. Форма таких молекул напоминает корону, что и определило их название (англ. crown — корона).

Краун-эфиры содержат в цикле свыше 11 атомов, из которых не менее четырех — гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками. Типичные структуры краун-эфиров показаны на рис. 11.

Краун-эфиры в комплексах с катионами металлов являются полидентатными лигандами. Что это такое? Характерное свойство данного класса соединений — способность образовывать комплексы за счет неподеленных электронных пар кислорода, азота и серы. В краун-эфирах число таких неподеленных электронных пар велико, да еще и все они ориентированы внутрь цикла. Как следствие, краун-эфиры обладают «выдающимися» способностями по вылавливанию и захвату катионов металлов с образованием прочных комплексов (рис. 12).

Вот вам и еще один из возможных вариантов очистки воды. Краун-эфиры уже нашли применение в различных технологических процессах. Они используются для выделения и очистки солей щелочных и щелочноземельных металлов. В радиохимии краун-эфиры помогают решить проблему переработки ядерных отходов [27]. Изменяя величину цикла и, соответственно, размер его внутренней полости, можно «настроить» краун-эфир на избирательное улавливание катионов металлов определенного размера [28].

Можно сказать, что потенциальные возможности краун-эфиров безграничны. Реальный пример. Известно, что подобное растворяется в подобном. Поэтому вода (неорганическое соединение) очень хорошо растворяет другие неорганические соединения (соли, неорганические кислоты и др.), но очень плохо растворяет органические соединения. (Очень плохо для органических соединений, но очень хорошо для человека.) И наоборот, в органических растворителях практически невозможно растворить неорганические соединения. А с такими задачами часто приходится сталкиваться в реальных технологиях. Краун-эфиры позволяют эту задачу очень просто решить. Они выступают в качестве посредника (буфера) между «органикой»

и «неорганикой». Не правда ли, красивое изобретательское решение?

Краун-эфиры могут извлекать ненужные катионы не только из водных, но и из органических сред. Можно сказать, что они чувствуют себя уверенно в любых средах. Основа анаэробных композиций (герметиков) — органические соединения, чаще всего, гликолевые диэфиры непредельных акриловых кислот [29]. Даже незначительные (следовые) количества ионов переходных металлов способны инициировать их полимеризацию по окислительно-восстановительному механизму. Отличие таких реакций заключается в том, что они имеют очень низкую энергию активации и протекают в нормальных условиях. И если в анаэробном герметике хотя бы в течение нескольких минут побывает какая-нибудь «железка», то о его стабильности можно и не мечтать. Через некоторое время герметик самопроизвольно отвердится, не дождавшись своего использования по прямому назначению. Добавки в такие композиции небольших количеств краун-эфиров позволяют решить проблему.

Резюме

Нельзя объять необъятное. За пределами этой статьи остались биологическая очистка воды, очистка различных видов сточных вод, которыми изобилует производство электронной техники, особенно производство печатных плат, и т. д. Более того, в данной статье сделан акцент лишь на методы очистки воды от ионогенных примесей, которые представляют наибольшую опасность для продуктов современной электроники с точки зрения влияния на их надежность.

Что же можно сказать в заключение? Методов очистки воды — много, методы — разные. В каждом конкретном случае выбор должен быть основан на необходимости достижения параметров воды, заданных технологическим процессом, и необходимости минимизировать при этом экономические затраты.

Чаще всего для получения чистой воды используется комбинация из нескольких методов. Например, для получения ультрачистой воды очень часто применяется комбинация обратного осмоса и ионного обмена. Использование нескольких методов, последовательно уменьшающих содержание вредных примесей, — очевидный вариант развития событий. Такие решения диктуются не только экономической целесообразностью, но и спецификой используемых методов.

Менее прогнозируемый, но гораздо более интересный и многообещающий вариант развития событий — комбинаторика внутри методов. В таких случаях может оказаться правильным и такое выражение: $2+2=5$. (Речь идет о синергическом эффекте). Некоторые примеры такого удачного сочетания приведены в этом обзоре.

И наконец, о новизне. С этой точки зрения, очевидно, максимальный интерес вызывает относительно новая технология зарубежного

происхождения — конденсаторная технология. Так получилось, что почему-то она оказалась вне сферы интересов российских ученых и производителей. Быть может, эта публикация в какой-то степени изменит сложившуюся ситуацию.

Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера. 2005.
2. www.lsbu.ac.uk/water/
3. www.osc-ru.com/opisanie.html
4. www.trxnos.ru/prod_distcil.htm
5. www.livam.ru
6. ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная.
7. Уразаев В. Г. Влагозащита печатных узлов. М.: Техносфера. 2006.
8. www.sulfougol.ru
9. Электрохимия полимеров / Под ред. Тарасевича М. Р., Хрущевой Е. И. М.: Наука. 1990.
10. www.xumuk.ru/encyklopedia/1741.html
11. Федоренко В. И. Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации // Химико-фармацевтический журнал. Т. 37. 2003. № 3.
12. Katz. W. EDI and membranes. Ionics Inc. Ultrapure water, July/august, USA, 1999.
13. Шапошник В. А., Григорчук Ш. В. Кинетика деминерализации воды электродиализом с ионообменными мембранами // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология. 2000.
14. Политехнический словарь / Редкол.: Ишлинский А. Ю. и др. М.: Советская энциклопедия. 1989.
15. www.safewater.ru/osmos.shtml
16. Шапошник В. А. Мембранная электрохимия // <http://journal.issep.rssi.ru/page.php?year=1999&number=2&page=71>
17. Pat. US № 6,781,817. Fringe-field capacitor electrode for electrochemical device. 24.09.2004.
18. Pat. US № 6,709,560. Charge barrier flow through capacitor. 23.03.2004.
19. Kuran S., Bino M., Andelman M., Craft B. Flow through capacitor technology // www.flowtc.com/pub_talk.html
20. Andelman M., Warren W. Energy recovery schemes for the through capacitor technology // www.flowtc.com/development.htm
21. Щелоков Я. М. О магнитной обработке воды // www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=72
22. СНиП 2.04.07–86. Тепловые сети. М.: ГП ЦПП. 1994.
23. www.magshells.com
24. Уразаев В. Г. Сеульская ярмарка изобретений 2006 // Компоненты и технологии. 2006. № 12.
25. <http://in.online.kherson.ua/t10.htm>
26. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2 / Кнунянц И. Л. и др. М.: Советская энциклопедия. 1990.
27. Хараока М. Краун-соединения. М.: Мир. 1986.
28. www.krugosvet.ru/articles/123/1012321/print.htm
29. Притыкин Л. М., Кардашов Д. А., Вакула В. Л. Мономерные клеи. М.: Химия. 1988.