

# ВОДА БЕЗ КИСЛОРОДА

Новая разработка ИНХС РАН снижает себестоимость сверхчистой воды

Владимир Волков, д.х.н., профессор, зав. лабораторией ИНХС  
Геннадий Терещенко, академик РАН, зав. лабораторией ИНХС

**С**одержание растворенного кислорода в воде сравнительно мало (при нормальных условиях порядка 8 мг/л), однако некоторые производства, такие как микроэлектроника, энергетика и пищевая промышленность выставляют достаточно жесткие требования по снижению концентрации кислорода в воде.

## Почти без кислорода

В пищевой промышленности кислород, растворенный в воде, ухудшает качество ряда продуктов, например, становится причиной снижения стойкости пива к старению.

В энергетике с целью продления срока службы тепловых сетей и оборудования свыше 10 лет содержание кислорода в воде должно быть на уровне 5 мкг/л, при этом не отлагается накипь и уменьшается коррозия оборудования.

Однако наиболее строгие требования к качеству ультрачистой воды предъявляет полупроводниковая промышленность — в некоторых случаях требуемый уровень не должен превышать 1 мкг/л. На всех предприятиях микроэлектронной промышленности сегодня расходуется огромное количество сверхчистой воды.

Сверхчистая вода отсутствует на рынке как коммерческий продукт. В микроэлектронной промышленности она

производится непосредственно на предприятиях и по трубопроводам подается в цеха на места ее использования.

В настоящее время ультрачистая вода часто используется для промывки кремниевых подложек при производстве интегральных схем. Присутствие растворенного кислорода становится причиной образования оксидного слоя на поверхности подложки, скорость роста которого зависит от времени взаимодействия воды с поверхностью и от концентрации растворенного кислорода. Образование оксидного слоя происходит даже тогда, когда используется ультрачистая вода с низким уровнем растворенного кислорода 40–600 мкг/л.

## Способы очистки

Удаление растворенного кислорода из воды можно проводить как физическими, так и химическими методами. Химические методы позволяют выполнить глубокую реагентную очистку воды от растворенного кислорода. Однако традиционные химические методы, например восстановление гидразингидратом или сульфитом натрия при повышенных температурах, имеют существенный недостаток — введение примесей, реагентов в воду в процессе очистки.

Широко известные физические методы, такие как термическая или вакуумная дегазация, азотная пузырьковая

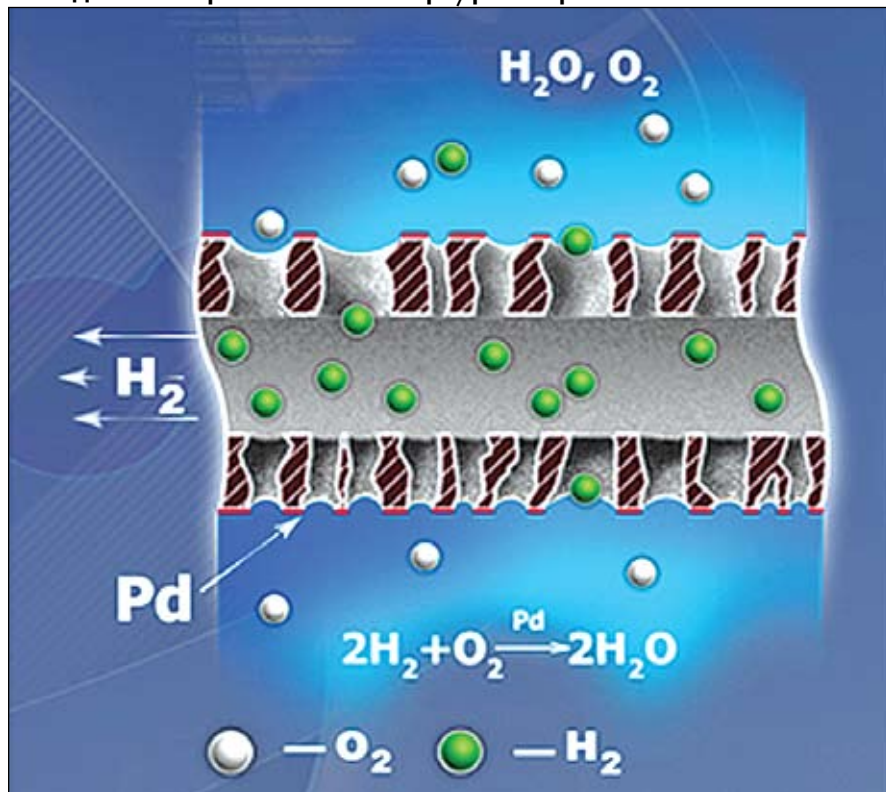
деаэрация являются дорогостоящими, требуют больших размеров установки и имеют небольшую площадь активной поверхности на единицу объема. Кроме того, с помощью данных подходов достаточно сложно снизить концентрацию растворенного кислорода с нескольких частей на миллион до уровня нескольких частей на миллиард.

Применение мембранных контакторов позволяет достичь более глубоких степеней очистки и имеет ряд преимуществ:

- существенное увеличение площади поверхности газ-жидкость на единицу объема,
- большие скорости массопереноса,
- отсутствие дисперсии между фазами и возможность масштабирования (модульность конструкций).

Эти преимущества сделали мембранные методы весьма привлекательными среди других доступных физических способов удаления кислорода. Недавно на атомных электростанциях в Южной Корее (Kori и Wolsung) были установлены новые системы водоподготовки, включающие два компактных мембранных модуля-контактора суммарной площадью 260 кв. м. Путем физической сдвухи газом-носителем и вакуумированием при 50°C можно снижать содержание растворенного кислорода в технологической воде АЭС до 0,39 и 0,18 мг/л соответственно.

Рис. 1. Принцип одностадийного удаления растворенного кислорода из воды в мембранном контакторе/реакторе.



водородом. Данная проблема сегодня частично решается в промышленности с помощью применения специальных форсунок или мембранных контакторов. Таким образом, существующие каталитические методы удаления требуют проведения процесса в две стадии: предварительное растворение водорода в воде и последующее восстановление растворенного кислорода в воде водородом на палладиевом катализаторе.

### Новая технология: два в одном

Институтом нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) совместно с Голландской организацией прикладных научных исследований (ТНО) был разработан и запатентован метод нанесения металлического палладия на внешнюю поверхность гидрофобных полимерных мембран.

Разработанная технология нанесения палладиевого катализатора на внешнюю поверхность пористых мембран в виде наноразмерных частиц позволила совместить в одном модуле преимущества высокоэффективных контакторов газ-жидкость с высокой глубиной очистки воды характерной для химических реакторов (рис.1). Важным достоинством данного комбинированного подхода является реализация одностадийного процесса удаления из воды растворенного кислорода при комнатной температуре без стадии барботажа водорода в воде.

Принцип действия заключается в том, что вода, содержащая растворенный кислород, омывает мембрану с внешней стороны, а водород, используемый в качестве восстановителя, подается внутрь пористой полволоконной мембраны и диффундирует через поры

Однако такие методы имеют и недостатки:

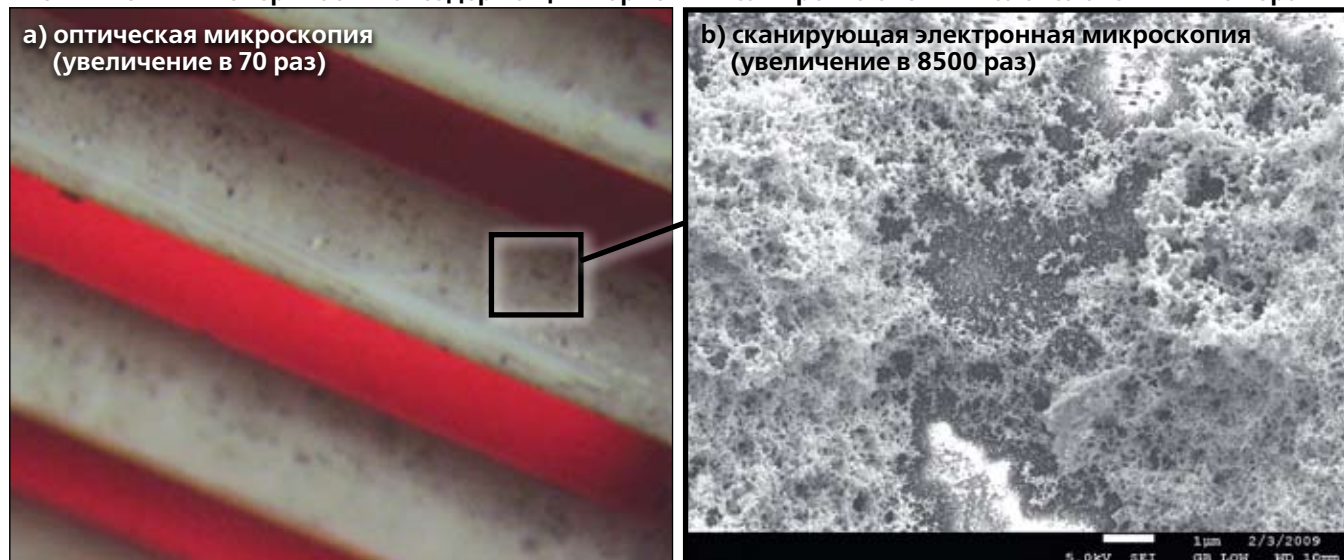
- частичное испарение воды во время проведения процесса,
- большой расход инертного газа (например, азота) или пара,
- использование дополнительного оборудования для создания и поддержания технического вакуума.

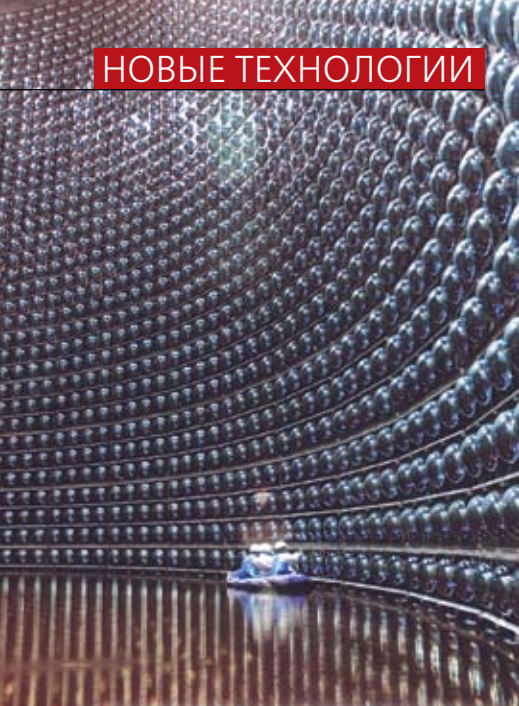
Кроме того, для достижения высоких степеней очистки воды от растворенного кислорода (менее 1 мкг/л) требуется

использование двухступенчатых систем: предварительная стадия — снижение до 100 мкг/л, и завершающая очистка до уровня 1 мкг/л и ниже.

Перспективным химическим методом удаления растворенного кислорода является процесс каталитического восстановления кислорода водородом на палладиевом катализаторе с образованием воды. Существенным недостатком таких методов является необходимость предварительного насыщения воды

Рис. 2. Внешняя поверхность Pd-содержащих пористых полипропиленовых полволоконных мембран





Супер-Камиоканде — исследовательский центр в Японии, представляет огромный подземный резервуар, заполненный 50 тыс. т сверхчистой воды

мембраны к внешней палладированной поверхности, где и протекает реакция восстановления кислорода водородом с образованием молекул воды.

Разработанный метод нанесения палладия на внешнюю поверхность полимерных мембран позволяет получать каталитические мембраны с количеством палладия менее 5 масс. %. По данным сканирующей электронной микроскопии видно, что палладий находится на внешней стороне мембраны (рис. 2), при этом методами РСА, ЭДА и

EXAFS было доказано, что палладий на поверхности полых волокон находится только в металлической форме с размером частиц порядка 10–40 нм.

Разработанный метод нанесения был успешно адаптирован на неразборный коммерческий мембранный контактор Liqui-Cel Extra Flow (1,4 кв. м; США). Для изучения процесса удаления растворенного кислорода из воды использовался режим по газу, при котором полностью исключалась физическая сдвуха и удаление было возможно только за счет каталитической реакции восстановления. При подаче водорода наблюдается резкое падение концентрации кислорода в воде при комнатной температуре только за счет каталитической реакции.

### Пилотная установка

При пилотных испытаниях каталитического мембранного контактора/реактора в режиме рециркуляции воды (температура 20°C) концентрация растворенного кислорода в воде была снижена более чем на 4 порядка до уровня 1 мкг/л и ниже, только за счет каталитической реакции. Это позволяет исключить неминуемо высокие расходы газа или пара по сравнению с традиционным процессом физической сдвуха. Полученные результаты соответствуют самым жестким требованиям, предъявляемым промышленностью к ультрачистой воде в настоящее время.

Продолжительные полугодовые испытания показали высокую стабильность каталитической активности мембранных контакторов.

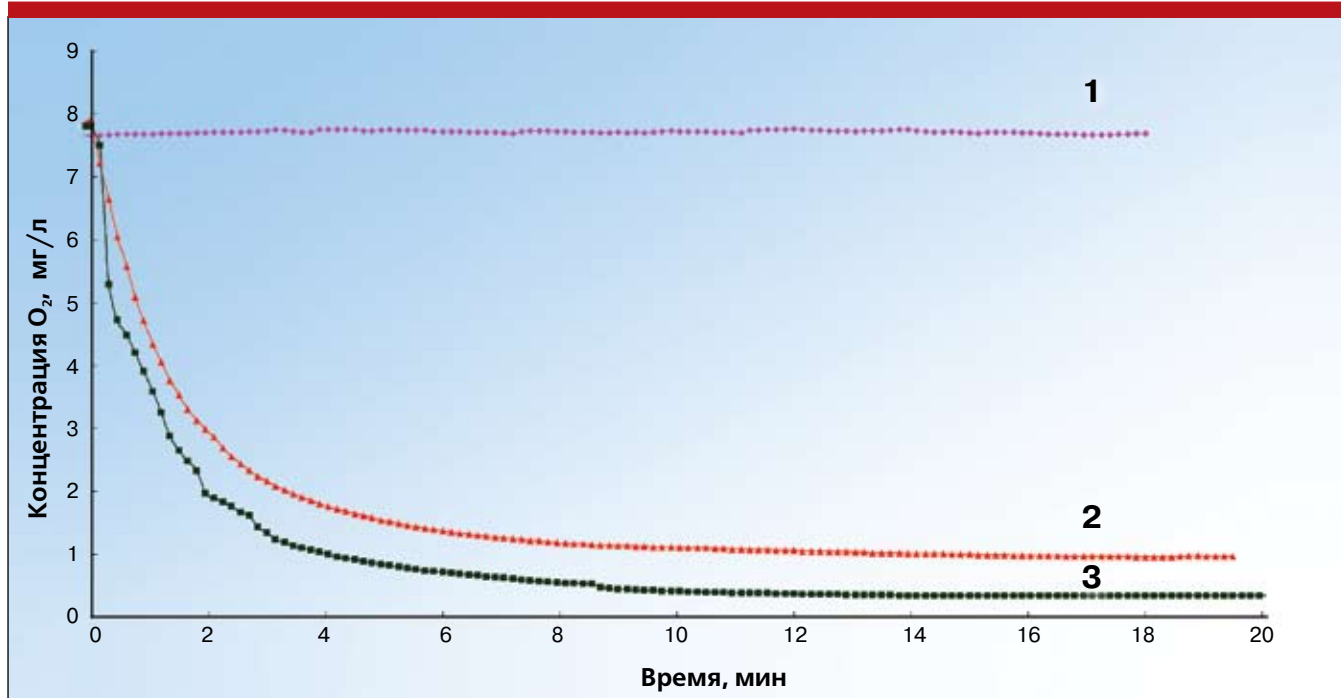
Было установлено, что даже в случае отравления катализатора или его деактивации возможно повторное нанесение палладия на поверхность мембран эксплуатируемого мембранного контактора/реактора.

В результате проведенных исследований в Институте нефтехимического синтеза РАН совместно с ТНО разработан каталитический мембранный контактор/реактор, который содержит палладиевый катализатор, нанесенный специальным способом на внешнюю поверхность пористых полипропиленовых полволоконных мембран.

Более того, разработанная методика адаптирована таким образом, что процесс нанесения осуществляется без разбора промышленных мембранных контакторов, что обеспечивает простоту и масштабирование их производства до необходимого уровня. Стоимость процесса нанесения палладия может быть оценена на уровне порядка 5–7 евро за 1 кв. м мембраны.

Разработанный в ИНХС РАН одностадийный метод удаления растворенного кислорода уже полностью готов к коммерциализации. Он позволяет получать сверхчистую технологическую воду для различных областей микроэлектроники, энергетики и пищевой промышленности. ■

Рис. 3. Зависимость концентрации растворенного кислорода в воде от времени проведения эксперимента в проточном режиме: 1 — гелий (расход воды 25 л/ч); 2 — водород (расход воды 25 л/ч); 3 — водород (расход воды 10 л/ч).



©ИНХС РАН