

纯 水 制 备

广东师院 集成电路研究室

一九七七年一月

纯 水 制 备

广东师院 集成电路研究室

我们在大规模集成电路的研制过程中，需要高于 10×10^6 Ω - $0m$ 的高纯水用作各种清洗。经过一段时间的实践和总结，现在能够用电子工业中最普通的有机玻璃交换柱和常规的再生技术制备出高于 10×10^6 Ω - $0m$ 的高纯水。不受季节的气温影响；也不受雨季和旱季的水源变化影响。能长年不断地提供质量稳定的高纯水给工艺线使用。

一、原水和预处理

水看起来清彻透明，但实际上并不那么纯洁，而含有大量各种各样的杂质。

水中杂质的成份较为复杂。杂质按其和水混合形态的不同，常可分为三类：悬浮物质、胶体物质和溶解物质。

悬浮物质常呈较大颗粒状态浮在水中，一般它们在水静置时可以自行沉下。悬浮物质主要是矿物质（如泥土及砂的微粒），也有有机悬浮物（如水藻、细菌）。

胶体物质常呈较小的微粒状态，是分子的集合体。并由于许多胶体粒子都带有同性电的关系而互相排斥，所以胶体粒子不会在水中沉淀下来。这类杂质主要是硅、铁、铅的化合物和若干有机物。

溶解物质以分子或更小的质点离子形式均匀地分布于水中。主要是以分子状态存在的物质，以离子状态存在的盐类和溶解于水的气体。

城市水厂已对水的悬浮物质和胶体物质作过适当的处理。但用作

制高純水的原水尚有差距。我們採用砂濾棒過濾器來過濾懸浮物質和部分膠體物質；用大孔強鹼陰樹脂來吸附有機物和部分膠體物質；溶解物質用 $717^{\#}$ 、 $732^{\#}$ 離子交換樹脂來去除。

懸浮物質和溶解物質容易去除。而有機雜質較難去除。去除水中的有機雜質是制得高純水的必要前提。有機雜質在水中的存在會產生如下不利影響：

1) 影響出水水質：有機物在離子交換過程中，一部分被樹脂吸附，一部分則被離子交換後的純水所帶走。而被帶走的有機物通常是弱電解質如腐蝕酸，因而使純水電阻率和 PH 值降低。

2) 影響產品質量：有機膠體物質粘着在硅片上，在高溫下即會碳化而成為良好的導體，影響產品的性能。

3) 降低樹脂交換容量和污染樹脂：有機物在離子交換過程中一部分被離子交換樹脂吸附，從而消耗樹脂的交換容量；更為嚴重的是樹脂被有機物污染後不易再生，這就影響了出水水質和樹脂使用壽命。

有些單位使用新樹脂時出水水質可以很高，但再生幾次後水質就上不去，這其中原因之一是樹脂受到有機物的污染，無法恢復交換容量。

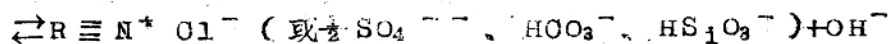
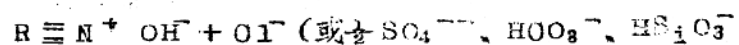
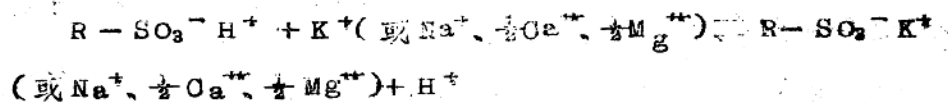
有機物對不同離子交換樹脂影響是不同的。 $732^{\#}$ 強酸性陽樹脂很少或根本不吸附有機物，但 $717^{\#}$ 強鹼性陰樹脂卻會吸附有機物，並難以再生。造成對陰樹脂的污染。

大孔樹脂能吸附有機物並能再生，所以採用大孔樹脂對原水進行預處理成為保護樹脂免受污染和提高出水水質的有效手段。

用離子交換法去除水中的溶解物質是制取高純水的核心工作。

二、离子交换法制高纯水

732⁺ 阳离子交换树脂 ($R-SO_3^- H^+$) 和 717⁻ 阴离子交换树脂 ($R \equiv N^+ OH^-$) 是一种带有能交换离子的高分子化合物。当水中的阳、阴离子经过离子交换树脂时, 树脂吸附这些阳、阴离子而放出 H^+ 和 OH^- 。而 H^+ 和 OH^- 又结合成 H_2O 。从而去除了原水中的阳、阴离子。离子交换反应可由下式表示:



上述反应是可逆反应。当余质阳离子 (或阴离子) 较多时, 反应正向进行; 当 H^+ (或 OH^-) 较多时, 反应逆向进行。这就是树脂的再生过程。

水通过阳离子交换树脂时, 水中阳离子与阳树脂进行交换, H^+ 被交换到水中, 并与水中的阴离子结合成无机酸。故交换后出水成酸性。一级复床阳离子交换柱出水 PH 值为 2.4~4.5。二级复床阳离子交换柱出水 PH 值 5~6。

从阳离子交换柱流出的带有酸性的水流经阴离子交换柱时, 水中的阴离子与阴树脂进行离子交换。 OH^- 被交换到水中; 并与水中的 H^+ 结合成 H_2O 。从阳离子交换柱渗透过来的 Na^+ 和由于用 $NaOH$ 作为阴树脂的再生剂而存在的少量未洗掉的 Na^+ ; Na^+ 与未被阴树脂交换的残留的弱酸根 HCO_3^- 结合成 $NaHCO_3$ 。从而使阴离子交换柱出水略呈碱性。其碱度的大小与前面阳树脂交换柱出水中 Na^+ 剩余含量的多少直接有关。

复床系统一般均是阳离子交换柱放在前面，阴离子交换柱放在后面。其主要原因是：

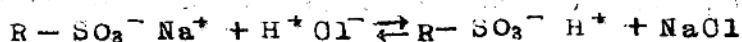
1) 阳树脂交换能力较强，而阴树脂易于在酸性介质中进行离子交换。原水通过阳离子交换柱后，出水中的离子都以相应的无机酸出现。这对于阴离子交换柱的工作非常有利，可以提高交换效果。

2) 如果原水直接进入阴离子交换柱，交换反应后会产生难溶介的盐类（如 $\text{CaCO}_3 \downarrow$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ ）使阴离子交换树脂交换容量降低。

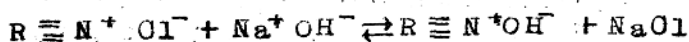
3) 阴离子交换树脂对有机物和其他因素污染的能力比阳离子交换树脂差。故也不宜于直接通入原水。

在混床中由于正向反应的生成物 H^+ 和 OH^- 结合成 H_2O 。所以混床中离子交换反应几乎是不可逆的。又因为混床的离子交换是在中性的情况下进行的，因此混床的水质要比复床高。

阳树脂再生时，加入一定量的 HCl （即加 H^+ ）使它发生如下反应：



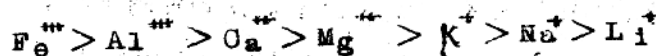
阴树脂再生时，加入一定量的 NaOH （即加 OH^- ）使它发生如下反应：



含有其他杂质的阳—阴树脂的反应过程也是一样的。

制纯水时，原水中的离子不断的与树脂进行离子交换；当树脂上可交换的离子基本交换完时，树脂失去交换能力，呈饱和状态。如图—(a)所示。

离子交换树脂对各种不同离子的交换能力是不同的。阳树脂与几种阳离子的交换能力表示如下：



阴树脂与几种阴离子的交换能力表示如下：

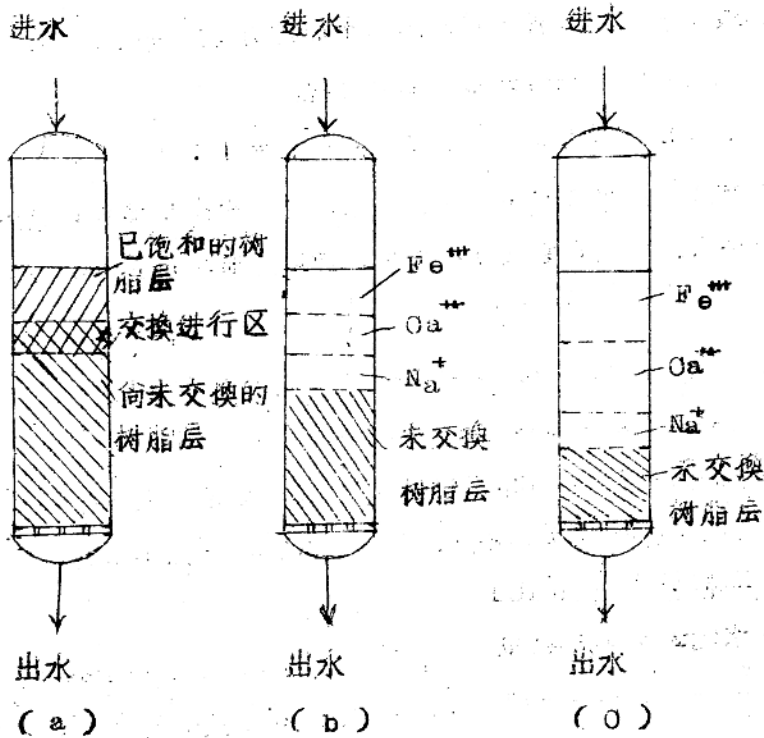
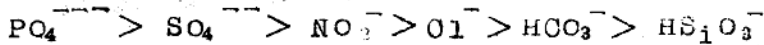


图 一



由于各种离子（以阳离子 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 为例）与树脂的交换能力有差别，当原水从柱的上部进入时，树脂吸附离子的种类是根据离子被树脂的吸附能力而分层的，即 $Fe^{2+} - Ca^{2+} - Na^+$ 。如图一（b）所示。当原水不断进入时，由于 Fe^{2+} 具有比 Ca^{2+} 、 Na^+ 离子更强的交换能力，原水中的 Fe^{2+} 就和已吸附了 Ca^{2+} 的树脂层进行交换。 Ca^{2+} 被置换出来，连同原水中的 Ca^{2+} 一起进入已吸附了 Na^+ 的树脂层。由于同样的原因， Ca^{2+} 又置换了 Na^+ ，使饱和的树脂不断的往下推移。如图一（c）所示。可以推知，如果失效的树脂达到交换柱底部时，首先“渗透”出来的离子是 Na^+ 。而大规模 MOS 集成电路要求“无钠工艺”。所以当出水的水质明显下降时，出水所含的离子中 Na^+ 的比例就比较

大，故不能继续使用。而各种不同的阴离子通过阴树脂进行离子交换时，也因为交换能力的差别有分层交换的情况。

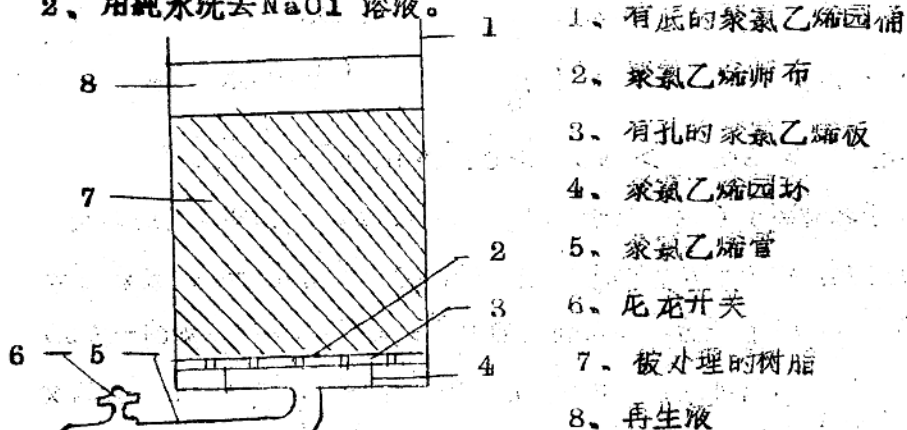
我们采用 732[#] 阳树脂：717[#] 阴树脂 = 1：1.5（体积比）的三条混床串联使用，以达到高水质。混床的离子交换机理可以粗略地看成是无数个阳、阴床（复床）的作用，所以水质要比复床高得多。

三、树脂再生技术

合理的树脂再生是获得高纯水的根本保证。我们的处理步骤如下：

1、将混床的树脂放出在外，并用饱和 NaCl 溶液倒入树脂中。使阴树脂上浮、阳树脂下沉。并将阳、阴树脂分别置于二个树脂处理桶中。（如图二所示）

2、用纯水洗去 NaCl 溶液。



图二 树脂处理桶

3、用上次处理树脂回收的 HCl 和 NaOH 溶液分别注入二个树脂处理桶。阳树脂处理桶注入 HCl 溶液；阴树脂处理桶注入 NaOH 溶液。再生液从桶底部尼龙开关处流出。

4、用与树脂同体积的纯水正洗树脂，目的是洗去化学反应所生成的盐类，以利于再加酸、碱时化学反应向再生方向进行，提高处理效果。

5、以化学纯 HCl、NaOH 用纯水配制再生液如下:

浓 HCl : H₂O = 1 : 3 (体积比)

NaOH : H₂O = 500克 : 10000毫升

HCl 与 NaOH 再生液的体积分别为阳树脂与阴树脂体积的三倍。加再生液时要少量、多次和不冲动树脂层。将后半流出的酸、碱液回收起来,以便下次处理树脂时可使用。

6、用约 5 倍于树脂体积的纯水正洗树脂,洗掉酸、碱液。以洗至中性为标准。

7、测定阳、阴树脂的体积交换量。阳树脂一般可以恢复原交换量的 80% 左右。阴树脂约 50%。

8、根据所测定的交换量的大小来决定阳、阴树脂的混合比例。如阳树脂的交换量是阴树脂交换量的二倍,就以阳树脂:阴树脂
阴树脂 = 1 : 2 (体积比) 的比例混合。一般以阳树脂:阴树脂 =
1 : 1.5~2 (体积比) 为宜。如果阴树脂超过阳树脂二倍,混合就不容易均匀。混合得不均匀就要影响水质。

混合时特别要将阳、阴树脂处理桶中的最上层树脂取出来另行混合(约取可装柱达 60cm 高度为宜)。这些混合树脂要放在出水交换柱(即最后一条交换柱)的底部。因为这部分树脂处理得最好。放在最后能提高水质。

混合时要尽量均匀,一般均有阳、阴离子相互吸引所形成的“抱团”现象。

9、将混合好的树脂装入柱内,接好管道进行通水。约经过 10 分钟到半小时可达 $1.0 \times 10^6 \Omega - \text{cm}$ 水质,以后水质还可能不断上升。如果水质 $< 5 \times 10^6 \Omega - \text{cm}$ 并停止在一个水平上,可以暂停通水、静止数小时后再行通水,水质可以上升。

10、交换量的测定

一般阳树脂交换量为 1.3 me/ml 左右，经再生处理可达 1.5 me/ml 以上；阴树脂交换量为 2.1 me/ml 左右，经再生处理可达 0.5 me/ml 左右。由于混床实际上是不可逆反应，故再生度对水质的影响比复床小，但对出水量是有影响的。具体测定如下：

a、阳树脂交换量的测定：

将已再生的阳树脂取约 $3 \sim 5 \text{ ml}$ 用纯水洗至中性，加 NaOH 饱和溶液约 20 ml （过量使用）摇动 $3 \sim 5$ 分钟，使之取代出 H^+ ，溶液呈酸性。滴入酚酞指示剂 $4 \sim 5$ 滴然后用浓度约为 0.1 N 的 NaOH 标准溶液用滴定管逐渐滴入，当滴液呈微红色并摇动 30 秒钟仍不褪色，即停止加 NaOH 溶液。

$$\text{阳树脂交换量} = \frac{N \cdot V_1}{V_2}$$

N — NaOH 标准溶液当量浓度

V_1 — 耗用 NaOH 标准溶液的毫升数

V_2 — 所测阳树脂的毫升数

b、阴树脂交换量测定

将已再生的阴树脂取 $3 \sim 5 \text{ ml}$ ，用纯水洗至中性，加 HCl 饱和溶液约 20 ml （过量使用）摇动 $3 \sim 5$ 分钟，使之取代出 OH^- 。溶液呈碱性。滴入酚酞指示剂 $4 \sim 5$ 滴，然后用浓度约 $0.05 \sim 0.1 \text{ N}$ 的 HCl 溶液用滴定管滴定。溶液由红色变成无色，并摇动 30 秒钟仍无红色，即停止加 HCl 溶液。

$$\text{阴树脂交换量} = \frac{N \cdot V_1}{V_2}$$

N — HCl 标准溶液当量浓度

V_1 — 耗用 HCl 标准溶液的毫升数

V_2 — 所测阴树脂的毫升数

1.1. 所用树脂系上海树脂厂和广东师范学院化工厂的产。两厂树脂均能满足工艺要求。

四、水质测定

用上海雷磁仪器厂出的雷磁27型电导仪、上海第二分析仪器厂出的DDS-11型电导仪作为测试仪器；测试电极是上海电光仪器厂出的260型电导电极。

电极装在出水端密封玻璃装置中，进行动态测试。测试温度为25℃。如果室温不是25℃需要换算

$$\rho_{25} = \rho_t [1 + \alpha (t - 25)]$$

式中 ρ_t —— 任意温度时的水的电阻率

ρ_{25} —— 25℃时的水的电阻率

t —— 温度(°C)

α —— 水的电导温度系数

水的电导温度系数与水中所含盐类的阳、阴离子的成分及温度有很大关系。各种离子的电导温度系数是不同的。一般当水温在10~25℃范围内，按上式概略换算25℃条件下水的电阻率时，可取 $\alpha = 0.05$ 。

在实际应用中所指的水的电阻率，都是在一定温度条件下的电阻率，都是相对而言的。

五、结 论

1. 采用大孔强碱阴树脂作预处理对保护阴树脂不受污染，对保持交换能力有好处。

2. 采用三条混床，虽然再生时麻烦一些，但对高水质有好处。混床前再加复床也可以，但需加大水压以保持流速。

3、將已处理好的处理桶中最上层树脂混合后放在最后出水端，是充分利用树脂的合理安排。这种做法对制高純水是重要的。

4、通完再生液后，一定要用純水正洗树脂，且不要冲破树脂层，洗至中性为止。这对装置后水质迅速上升和出高純水有显著影响。

5、合适结构的树脂处理桶要求桶内各点再生液的流速相等，并能控制总流量。形状以略高为宜，截面积可小些；处理时填装的树脂高，处理的效果就更好。所用的材料必需耐酸、碱。