

*Lehrveranstaltung*  
**Reine Technologien**

*Folien zur Vorlesung*

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. Oktober 2024

# 8. Herstellung reiner Flüssigkeiten

# Lernziele zu Kapitel 8

- Wissen:
  - Spektrum der Reinheitsanforderungen für Flüssigkeiten
  - Spezifizierung von sauberem Wasser
  - Grundprozesse zur Erzeugung von Reinstwasser
  - Anlagenkonzepte

# 8.1 Herstellung reiner Flüssigkeiten

## *- Überblick -*

# Unreinheit und Reinheit von Flüssigkeiten

- Verunreinigungen in Flüssigkeiten
  - Partikel → Kratzer, Einschlüsse
  - gelöste Salze → Adsorption und Dotierung, Gifte
  - gelöste organische Substanzen → Nährstoffe oder Zellgifte, Adsorption (DOC = *dissolved organic carbon*, z.T. TOC = *total organic carbon*)
  - gelöste Gase → Oxidation, Kalkbildung
  - mikrobielle Verunreinigungen (Mikroorganismen, Endotoxine)
- Reinheitsanforderungen
  - in Mikroelektronik: an Wasser und Prozesschemikalien (sehr hohe Reinheit bzgl. Partikeln, Ionen, Gasen, organischen Molekülen)
  - in Pharmaindustrie und Medizintechnik: an Wasser (hohe Reinheit bzgl. Partikeln, organischen Stoffen, Keimen und Endotoxinen)
  - in Lebensmittelindustrie: an Wasser
  - in Kosmetikindustrie: an Wasser
  - in chemischer Industrie: Wasser und Lösemittel (Reinheit bzgl. chem. Zusammensetzung, ggf. auch bzgl. inerter Partikel)

# Gereinigtes Wasser, reines Wasser, Reinstwasser & Co.

- Begriffe abh. von Branchen und länderspezifischen Regelungen z.T. mehrdeutige
- Grundprinzip: Anforderungen werden von Anwendung bestimmt
- physikal.-chemische Labore
  - *Trinkwasser*: Reinheit bzgl. Schadstoffen und Mikroorganismen, zugleich Mindestkonzentration an Mineralien
  - *destilliertes Wasser*: reduzierte Salzfracht, kaum DOM, kaum Mikroorganismen
  - *deionisiertes Wasser* (auch: *vollentsalztes* oder *demineralisiertes Wasser*): erhebliche Absenkung der Salzfracht in verschiedenen Reinheitsgraden
- Pharmabranche:
  - Regelwerke beachten, z.B. Europäisches Arzneibuch (*Pharmacopoea Europaea*)
  - *gereinigtes Wasser* (PW): geringe Salzfracht, keine Partikel > 0.2µm
  - *hochgereinigtes Wasser* (HPW): sehr geringe Salzfracht, kaum Keime
  - *Wasser zur Injektion* (WFI): sehr geringe Salzfracht, kaum Keime
- Halbleiterbranche
  - Anstieg der Reinheitsanforderungen parallel zur Absenkung der Strukturbreiten  
→ hochreines Wasser: Ionen, Gase, Organik, SiO<sub>2</sub>, Bor in ppb; kaum Partikel

# Gereinigtes Wasser, reines Wasser, Reinstwasser & Co.

*Salzfracht quantifiziert mittels Leitfähigkeit*

- Trinkwasser: 300...800  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- destilliertes Wasser: 0.5...5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (*acqua destillata*)
- deionisiertes Wasser
  - gereinigtes Wasser: 1...5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (*purified water*)
  - Reinstwasser: 0.1...1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (*pure water*)
  - hochreines Wasser:  $< 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$  (*ultrapure water*)
- gereinigtes Wasser:  $< 5 \mu\text{S}/\text{cm}$
- hochgereinigtes Wasser:  $< 1.3 \mu\text{S}/\text{cm}$  (*highly purified water*)
- Wasser zur Injektion:  $< 1.3 \mu\text{S}/\text{cm}$  (*acqua ad iniectabile, water for injection*)
- hochreines Wasser für Halbleiterfertigung: 0.055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bzw. 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  (25 °C)
- chemisches reines Wasser: 0.055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bzw. 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  (25 °C)

## 8.2 Herstellung reiner Flüssigkeiten

– *Grundprozesse* –

# Grundprozesse zur Erzeugung reiner Flüssigkeiten

- für Vorbehandlung:
  - Anschwemmfiltration, Mikro-/Ultrafiltration (→ Rückhalt von Partikeln & Keimen)
  - Enthärtung, Entkarbonisierung (zur Vermeidung von Kalkablagerungen)
  - Deionisierung (Reduzierung der gesamten Salzfracht)
  - Adsorption (organischer Stoffe)
  - Ozonisierung (→ Abbau organischer Stoffe)
  - Rieseltgas (u.a. für gelöstes CO<sub>2</sub>)
- Membranverfahren
- Ionenaustausch
- elektrochemische Verfahren
- (strahlungsunterstützte) Oxidationsverfahren
- Be- und Entgasung

# Membranverfahren

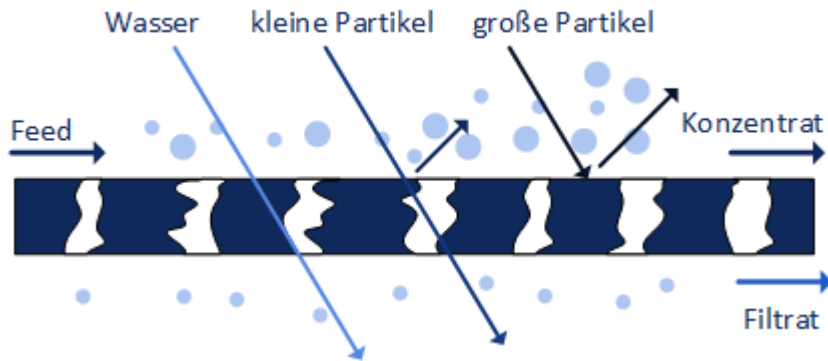
## tabellarischer Überblick

Membranverfahren	Mikrofiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)	Nanofiltration (NF)	Umkehrosmose (RO)
Porengröße	>0.1µm	2 nm ... 0.1 µm	1 nm ... 2 nm	
Molekulargewicht	> 5000 kDa	5 ... 5000 kDa	100 Da ... 5 kDa	< 100 Da
<b>Trenngüte</b>				
Partikel 0.1µm-1µm	gut	sehr gut	gut	gut
Partikel 1nm-0.1µm	schlecht	gut	gut	gut
di+multivalente Ionen	nicht	nicht	gut	sehr gut
monovalenten Ionen	Nicht	Nivht	teilweise	gut
gelöste organ. Stoffe	nicht	hochmolekul	teilweise	teilweise
Bakterien	gut, abh.	sehr gut, abh	gut	gut
<b>Betrieb</b>				
Anströmung	CF & DE	CF & DE	CF	CF
Druck	< 2 bar	1 bar ... 20 bar	3 bar ... 20 bar	10 bar ... 80 bar
Materialien	PP, PVDF, PTFE, Keramik, Carbid	Polysulfon, PVDF, Keramik, PP, PAN	PA-Komposite	PA-Komposite, Polysulfon, CA

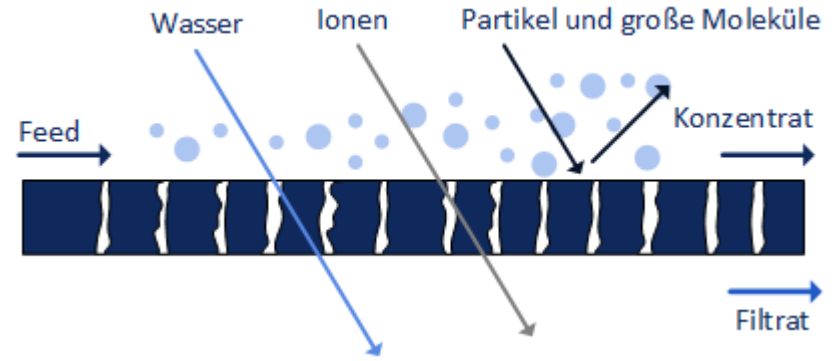
CF = cross flow, DE = dead end, CA Zelluloseacetat, PP = Polypropylen, PA Polyamid, PAN Polyacrylnitril PTFE Polytetrafluorethylen PVDF Polyvinylidenfluorid,

# Membranverfahren

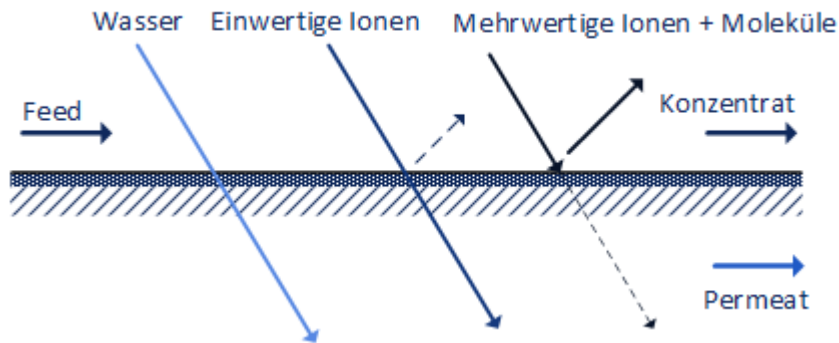
## illustrativer Überblick



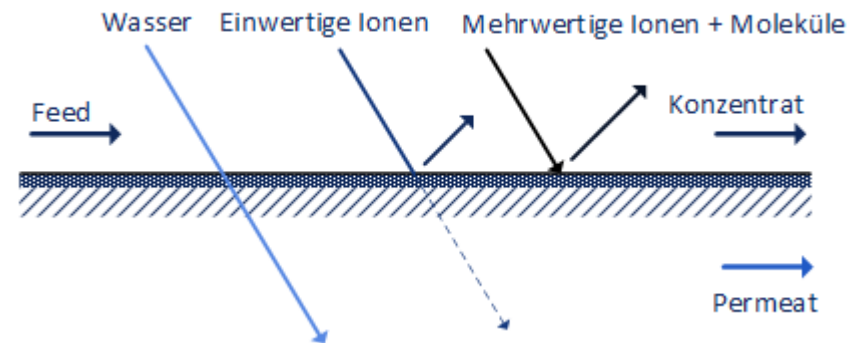
Mikrofiltration



Ultrafiltration



Nanofiltration



Umkehrosmose

Bildquelle: <https://www.osmota.de/de/technology/verfahrens%3%BCbersicht>

# Ionenaustausch

- Prinzip

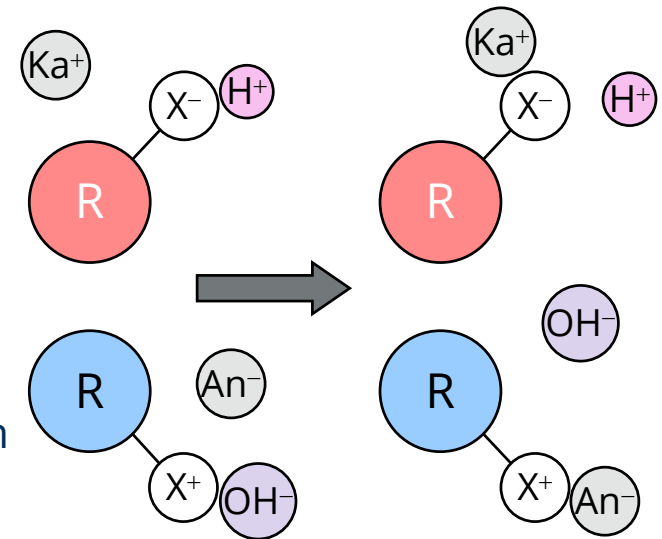
- Kationenaustausch:  $R-XH + Ka^+ \leftrightarrow R-XKa + H^+$   
mit  $R-X^-$  = Gerüst des sauren Ionenaustauschers
- Anionenaustausch:  $R-XOH + An^- \leftrightarrow R-XAn + OH^-$

- Mechanismen

- Austauschreaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion

$$K_K = \left( \frac{[RX^-]}{[RXH]} - 1 \right) \cdot \frac{[H^+]}{[Ka^+]} \quad K_A = \left( \frac{[RX^+]}{[RXOH]} - 1 \right) \cdot \frac{[OH^-]}{[An^-]}$$

- Gleichgewicht bestimmt durch Selektivität und Konzentrationsverhältnis
- ionenspezif. Selektivität: je größer der Ionenradius, desto höher die Selektivität
- Einfluss: Konzentration an Anionen/Kationen und pH-Wert
  - hoher pH-Wert begünstigt Kationenaustausch
  - niedriger pH-Wert begünstigt Anionenaustausch
- Regeneration durch Spülung mit konzentrierter Säure/Lauge  
(→ Desorption der gebundenen Kationen/Anionen)

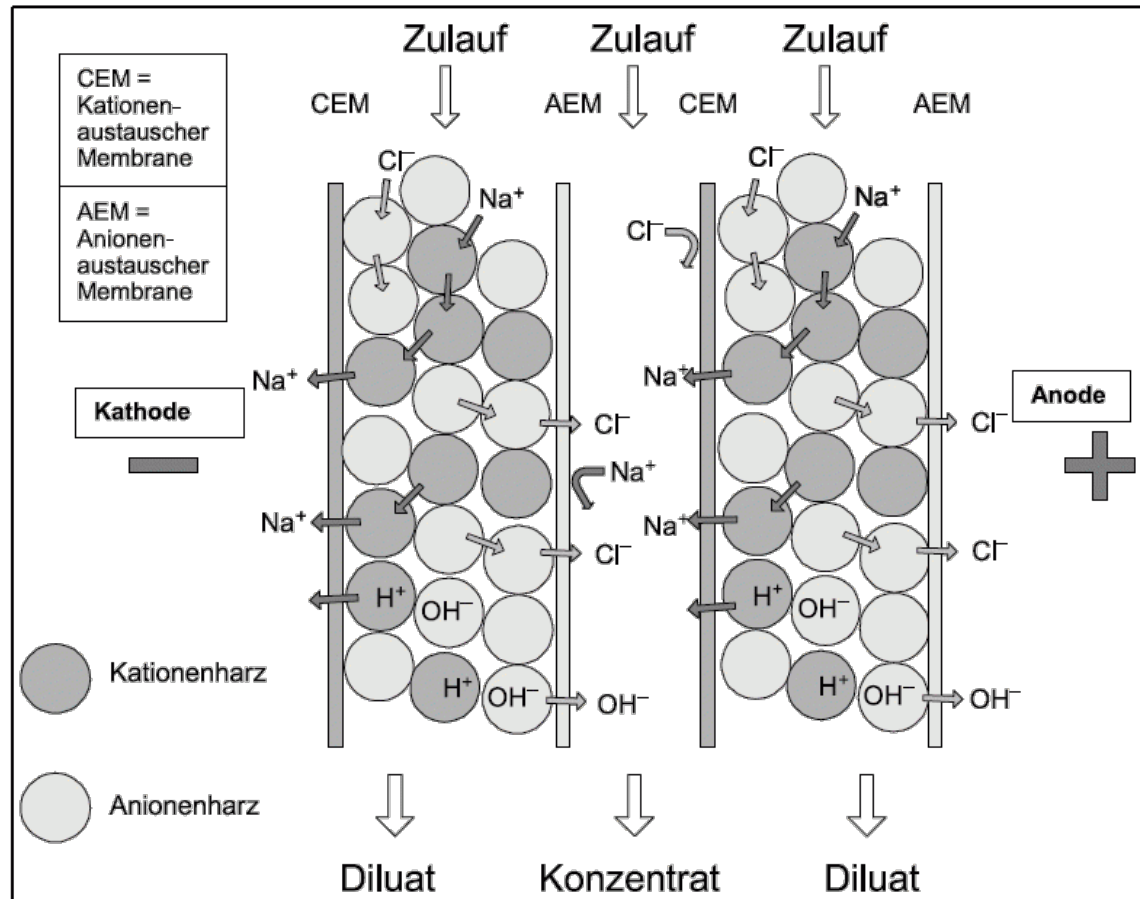


# Ionenaustauscher

- Ionenaustauscher
  - schwachsaure Kationenaustauscher (WAC):  $-XH = -COOH$
  - starksaure Kationenaustauscher (SAC):  $-XH = -SO_2-OH$
  - schwachbasische Anionenaustauscher (WBA): Aminogruppen ( $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ )
  - starkbasische Anionenaustauscher (SBA): quartäre Ammoniumverbindung
  - außerdem: amphotere Austauschermaterialien mit sauren und basischen Gruppen
  - Materialien: PVC-Basis, Kunstharze, faules Holz, Zeolithe, Aluminiumoxid
- Konfektionierung
  - Festbetten aus Granulaten, Pulvern
  - makroporöse Gelharze
  - Ionenaustauschermembran
- Betrieb
  - selektiver Kationenaustauscher → Enthärtung
  - schwachsaure Kationenaustauscher (WAC) → Entkarbonisierung
  - Reihenschaltung aus SAC und SBA → Vollentsalzung
  - Mischbettionenaustauscher → Vollentsalzung hoher Güte

# Elektrodeionisation (EDI)

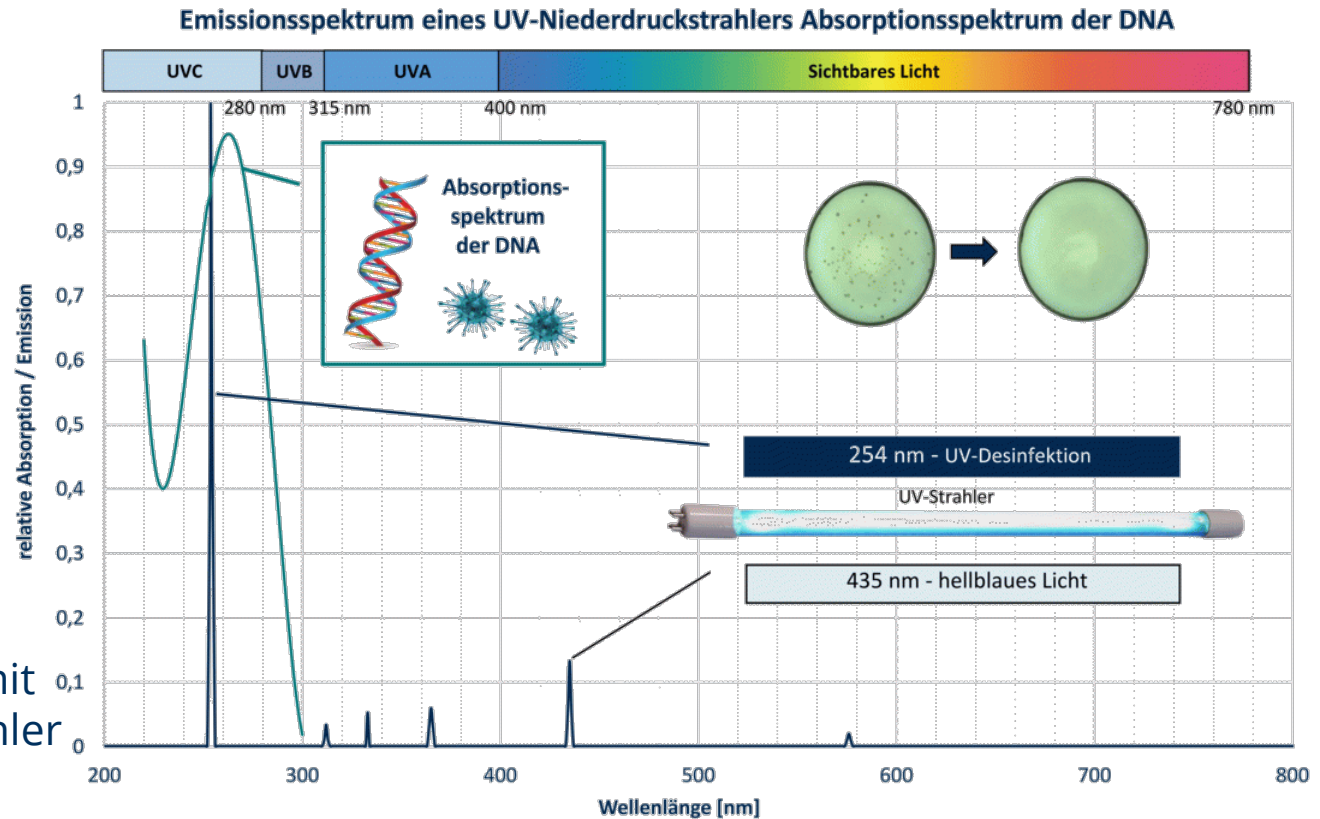
- basierend auf Elektrodialyse: Ionentransport im elektr. Feld durch eine Ionenaustauschermembran
- kontin. Elektrodeionisation: Diluatkammern sind mit Ionenaustauscherharz gefüllt → Ionentransport über Harz und nicht im Diluat; ionenselektive Membranen zur Kontrolle des Ionenfluss
- Leistungsdaten:
  - 0.055...0.2  $\mu\text{S}/\text{cm}$
  - Wasserausbeute: bis 95%
  - Strom: 0.3...0.5  $\text{kWh}/\text{m}^3$
  - chemikalienfreier Betrieb
  - aber  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  Bildung



Bildquelle: VDI-Richtlinie 2083, Bl. 13.1, 2009; Bild 3

# UV-Bestrahlung

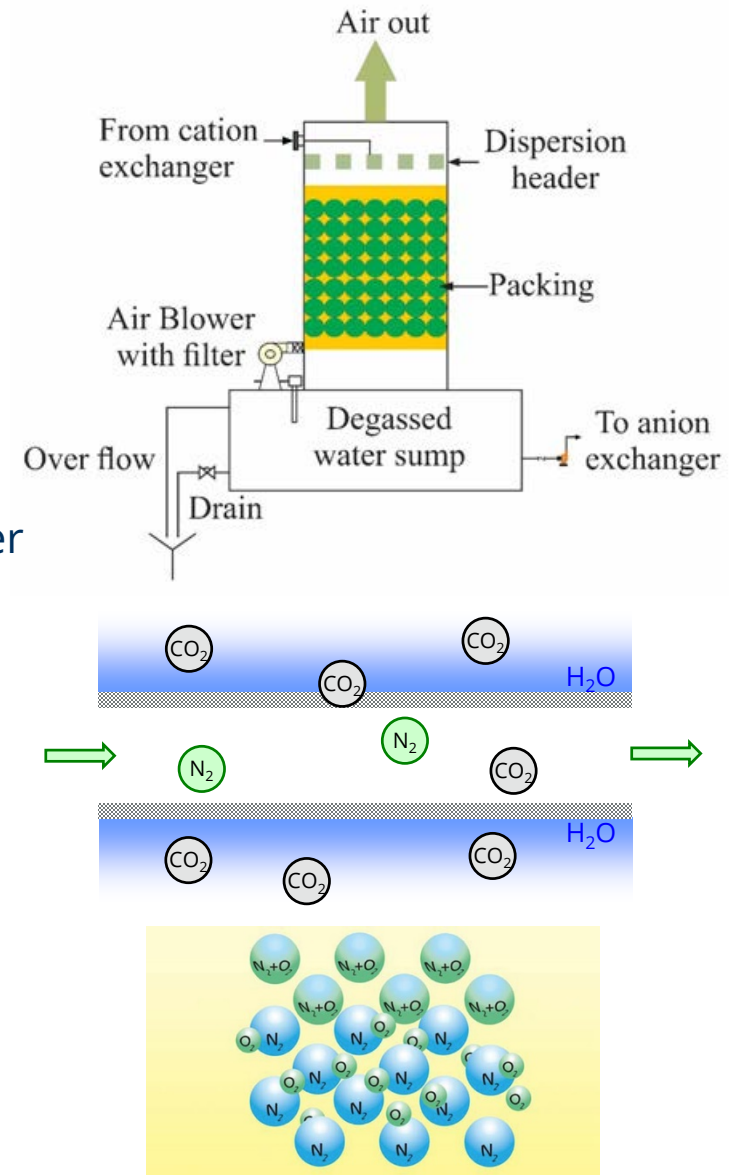
- Anwendungen
  - Entkeimung
  - TOC-Abbau (zu  $\text{CO}_2$  &  $\text{H}_2\text{O}$ )
  - Ozonabbau
- Betrieb
  - UVC (180 / 254 nm)
  - Energie: 400...1200  $\text{J}/\text{m}^2$
- Reaktoren
  - Rohrreaktoren mit axialem UV-Strahler
- Nachbehandlung
  - Entgasung des gebildeten  $\text{CO}_2$  oder  $\text{O}_2$



Bildquelle: <https://www.uv-el.de/de/uv-technologie/uv-desinfektion>

# Entgasung

- Rieselentgasung
  - im Rieselbett bei übersättigter Lösung
  - für Reinstwasser unter Atmosphären
- Vakuumentgasung
  - Gasaustrag durch Unterdruck im Druckbehälter
  - kalt oder heiß, einstufig oder mehrstufig
- Membranentgasung
  - Stoffübergang aus Flüssigphase in Gasphase durch lyophobe Membran
  - auch zur Begasung nutzbar
- $N_2$ -Strippentgasung
  - Absorption von  $O_2$  &  $CO_2$  aus Wasser in reinen  $N_2$ -Gasblasen
- katalytische  $O_2$ -Entfernung
- chemische Verfahren
  - z.B. mit Hydrazin (irrelevant für Reinstwasser )



## 8.3 Herstellung reiner Flüssigkeiten

– *Reinstwasseranlagen* –

# Reinstwasseranlagen – Teilprozesse (1)

- Grundelemente
  - Vorbehandlung
  - Umkehrosmose
  - Entsalzung
- optionale Elemente
  - Feinreinigung
  - Erzeugung von heißem Reinstwasser
  - Prozesswasseraufbereitung
- Vorbehandlung
  - Abtrennung kolloid-, fein- und grobdisperser Verunreinigungen:  
→ Mikrofiltration, Ultrafiltration, Mehrschichtfilter mit Flockung
  - ggf. Enthärtung, Entkarbonisierung oder Vollentsalzung  
→ (Kat-)Ionenaustauscher
  - Entfernung von freiem Chlor  
→ Aktivkohleadsorber, Dosierung von  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NaHSO}_3$
  - Entgasung  
→ Rieselentgaser
  - Temperierung  
→ Wärmetauscher

# Reinstwasseranlagen – Teilprozesse (2)

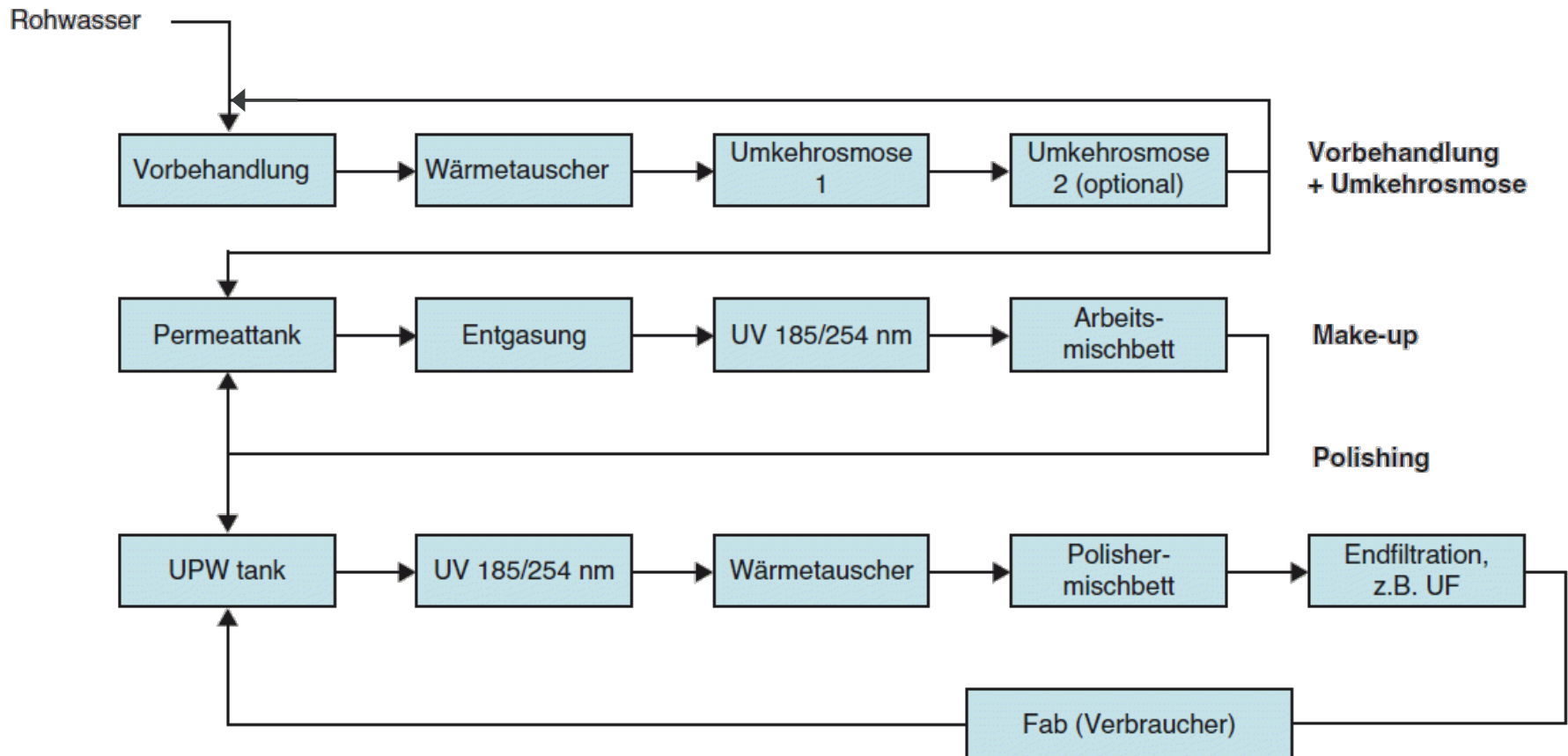
- Umkehrosmose
  - Abtrennung von nano- und kolloiddispersen Verunreinigungen
  - Abtrennung von großen organischen Molekülen
  - Barriere für Mikroorganismen
  - erfordert Vorbehandlung und Schutz gegen Fouling und Oxidation!
- Entsalzung
  - Mischbettionenaustauscher (sehr effektiv)
  - Elektrodeionisation
  - Ionenaustauscher mit borselektiven Harzen
- Feinreinigung
  - UVC-Bestrahlung (oxidiert organ. Substanzen, inaktiviert Mikroorganismen)
  - Vakuum- und Membrantgasung (entfernt  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ )
  - Ionenaustausch (u.a. organische Ionen nach UVC)

# Reinstwasseranlagen – Planung

- Anforderungen
  - Reinstwasserqualität
  - Reinstwassermenge
- Aspekte
  - Kosten und Verfügbarkeit des Rohwassers
  - ggf. Qualität des Rohwassers
  - Kosten der Regenerationschemikalien
  - Betriebskosten
  - Investitionskosten
- Überlegungen
  - kontinuierliche Grundprozesse sind langfristig stabiler und günstiger als Chargenprozesse
  - *speziell*: Umkehrosmose und Ionenaustausch sind sehr „empfindlich“ → möglichst keine Unterbrechung → Rückführung
  - Reinstwasserbedarf kann über Zeit variieren → Planung von Überkapazitäten (teurer im Betrieb) *oder* modularen Anlagen (teurer beim Bau) → Optimierung

# Reinstwasseranlagen für die Halbleiterfertigung

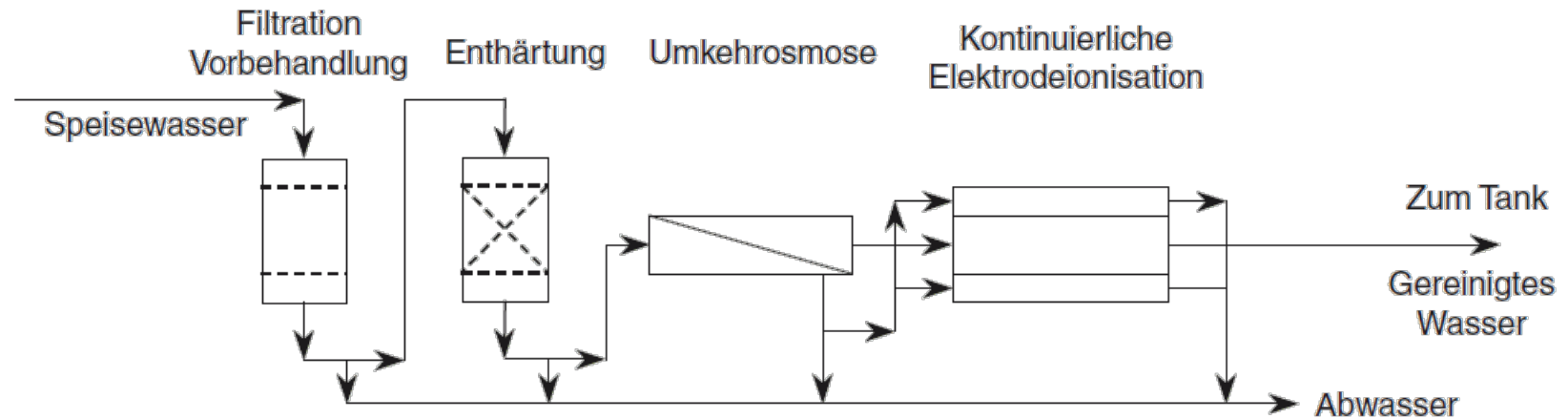
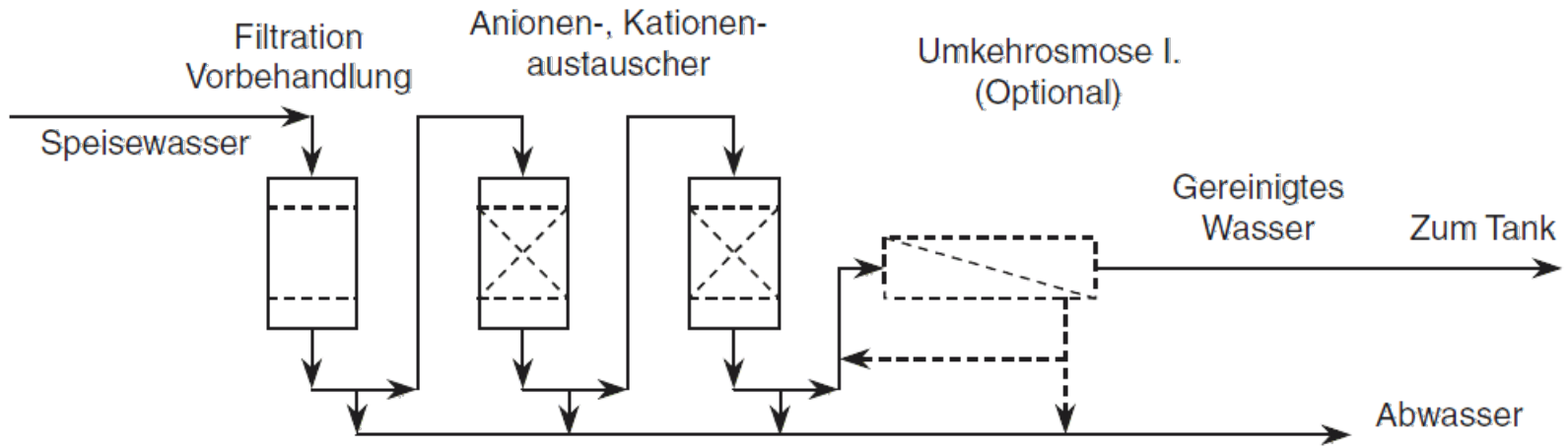
*typisches Schema für Europa und USA*



Bildquelle: VDI 2083, Bl. 13.2 – Reinraumtechnik. Qualität Qualität, Erzeugung und Verteilung von Reinstwasser, 2009; Bild 1

# Anlagen zur Erzeugung von gereinigtem Wasser

mögliche Varianten für Pharmabereich



Bildquelle: L. Gail & U. Gommel (Hrsg.): *Reinraumtechnik*, 4. Aufl., Springer, Heidelberg, 2018; Abb. 9.11a & 9.12a

# 8.4 Herstellung reiner Flüssigkeiten

*– Literaturverweise –*

# Literatur zum Kapitel 8

## Bücher und Buchkapitel:

- L. Gail & U. Gommel (Hrsg.): Reinraumtechnik, 4. Auflage, Springer, Heidelberg, **2018**;  
[doi:10.1007/978-3-662-54915-5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54915-5)  
→ Kap. 9

## Normen / Richtlinien:

- VDI 2083-13.1:2009 Qualität, Erzeugung und Verteilung von Reinstwasser – Grundlagen
- VDI 2083-13.2:2009 Qualität, Erzeugung und Verteilung von Reinstwasser – Mikroelektronik und andere technische Anwendungen
- VDI 2083-13.3:2010 Qualität, Erzeugung und Verteilung von Reinstwasser – Pharmazie und andere Life-Science-Anwendungen (plus Änderung VDI 2083-13.3A:2020)