

УДК 628.34:543.3

СВИНАРЧУК Е.А., студентка ТБ-11М (НИУ МИЭТ)
Научный руководитель ПОПОВА Н.В., к.т.н. (НИУ МИЭТ)
г. Зеленоград

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ pH -ЭЛЕКТРОДОВ В СИСТЕМЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД

В процессе производства микроэлектронных компонентов формируются значительные объемы сточных вод, представляющих собой слабоконцентрированные растворы неорганических кислот и щелочей. Ключевым звеном в системе очистки данных стоков является стадия нейтрализации, задачей которой выступает коррекция и стабилизация водородного показателя (pH). Эффективность процесса нейтрализации носит комплексный характер и определяется точностью контроля pH , что позволяет решить три основные задачи:

1. обеспечить технологическую стабильность последующих стадий очистки;
2. повысить экономическую эффективность за счет оптимизации расхода реагентов;
3. гарантировать экологическую безопасность, обеспечивая соответствие состава очищенных стоков установленным нормативным требованиям.

В реальных производственных условиях эффективность процесса нейтрализации ограничивается низкой эксплуатационной стойкостью измерительных pH -электродов, подверженных комплексному воздействию как загрязнителей сточных вод, так и технологических реагентов. Для выявления основных причин деградации измерительного оборудования и планирования эффективных методов повышения эксплуатационной стойкости электродов было проведено комплексное исследование на базе предприятия микроэлектроники г. Зеленограда.

Анализ эксплуатационных данных на примере стеклянных pH -электродов производства *Jumo* показал, что при существующей технологии срок службы одного измерительного электрода не превышает 1 месяца. Исследование факторов, влияющих на деградацию электродов, позволило выявить следующие основные причины выхода из строя измерительных pH -электродов:

1) наличие в сточных водах продуктов химико-механической полировки с типичным размером 0,1-1 мкм, включая частицы оксида кремния (SiO_2) и металлического кремния, приводит к механическому блокированию пор стеклянной мембраны pH -электрода, что нарушает ионообменные процессы и увеличивает электрическое сопротивление чувствительного элемента;

2) использование в технологическом процессе хлорного железа ($FeCl_3$) в качестве коагулянта вызывает образование плотных гелеобразных отложений на поверхности электрода; при гидролизе $FeCl_3$ образуются хлопья гидроксида железа, которые обволакивают чувствительную мембрану, создавая дополнитель-

ный барьер для ионного обмена и потенциометрических измерений. Данные отложения обладают выраженной адгезией к стеклянной поверхности и способствуют закреплению на электроде механических частиц, формируя устойчивые композитные загрязнения. Наблюдаемые в исследуемом производственном процессе увеличение времени отклика и нестабильность показаний электродов согласуются с литературными данными: если электроды не очищать после использования, они теряют точность, и погрешность измерения всей системы повышается. Это проявляется как постоянное снижение углового коэффициента электрода [1].

Для выбора способа минимизации данных негативных воздействий был проведен сравнительный анализ различных методов очистки электродов, включая ультразвуковую обработку, химическую промывку, струйную гидродинамическую промывку и механическую очистку.

Результаты проведенного сравнительного анализа, основанного на данных технических характеристик оборудования, регламентов производителей и научных исследований [2-6], систематизированы в таблице 1. Сводные данные демонстрируют выраженную специализацию каждого метода в отношении определенных типов загрязнений. Согласно литературным источникам и технической документации, гидродинамическая промывка характеризуется максимальной эффективностью (~90%) против механических частиц SiO_2/Si , в то время как химическая обработка 25%-м раствором HCl обеспечивает наиболее полное удаление (~95%) гелеобразных отложений гидроксида железа.

Таблица 1. Комплексный сравнительный анализ методов очистки рН-электродов

Метод очистки	Эффективность удаления загрязнений		Риск повреждения электрода)	Эксплуатационные затраты* (руб./цикл очистки)	Общая продолжительность цикла обслуживания, мин.
	SiO_2/Si	$Fe(OH)_3$			
Ультразвуковой	~70%	~40%	Высокий	~45	45 - 60
Химический	~25%	~95%	Средний	~25	90 - 180
Гидродинамический	~90%	~75%	Низкий	~25	5 - 10
Механический	~45%	~30%	Высокий	~10	20 - 30

Примечание: * Указанные эксплуатационные затраты являются сметно-условными и рассчитаны на основе сравнительного анализа, включающего стоимость реагентов, энергопотребления, амортизации оборудования и поправки на риск повреждения чувствительного элемента электрода. Цифры демонстрируют сравнительное соотношение затрат между методами.

По результатам анализа выбрана оптимальная комбинация методов, обеспечивающая комплексное решение проблемы загрязнения электродов при сохранении их метрологических характеристик. Выбранная комбинация положена в основу двухступенчатого комплекса мероприятий восстановления измерительных рН-электродов:

- **первая ступень (после каждой смены)** — механическая очистка: гидродинамическая промывка электродов деионизованной водой температурой 20-25°C под давлением 0,5-1,0 атм в течение 3-5 минут для удаления свежесформированных механических загрязнений;

- **вторая ступень (еженедельная)** — *химическая регенерация*: обработка 25%-м раствором соляной кислоты в течение 10-15 минут для растворения неорганических отложений.

Внедрение разработанного регламента позволит достичь значительного экономического эффекта. При стоимости одного измерительного электрода 40 000 рублей и сроке службы в 1 месяц годовые затраты на одну точку измерения составляют 480 000 рублей в год. После внедрения системы восстановления, согласно проведенной оценке, эксплуатационный ресурс электродов может быть увеличен до 3 месяцев, что потенциально снизит годовые затраты до 160 000 рублей. Годовая экономия на одной точке измерения составит 320 000 рублей, или 67%.

По предварительным расчетам разработанный комплекс мероприятий восстановления электродов сможет обеспечить значительный энерго- и ресурсосберегающий эффект:

1. Снижение расхода реагентов для нейтрализации сточных вод на 15-20% за счет повышения точности контроля pH ;
2. Сокращение энергопотребления насосного оборудования дозирования реагентов на 10-15%;
3. Снижение трудозатрат на замену и калибровку электродов на 50-60%;
4. Уменьшение объема вторичных отходов на 40-50% за счет сокращения количества отработанных электродов и оптимизации расхода реагентов.

Дополнительное преимущество предлагаемого комплекса мероприятий заключается в возможности их полной автоматизации, что обеспечит стабильность технологического процесса нейтрализации сточных вод.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить комплексный характер причин низкой эксплуатационной стойкости измерительных pH -электродов в системе нейтрализации сточных вод предприятия микроэлектроники. В процессе работы было выявлено, что основными деградиционными факторами выступают механическое загрязнение частицами продуктов химико-механической полировки (SiO_2 , металлический кремний) и образование плотных отложений гидроксида железа при использовании коагулянта $FeCl_3$.

В результате сравнительного анализа методов очистки электродов установлена целесообразность применения комбинированного подхода. Разработан комплекс мероприятий двухступенчатого восстановления электродов, включающий регулярную гидродинамическую промывку для удаления механических загрязнений и периодическую химическую регенерацию для растворения неорганических отложений.

Технико-экономическое обоснование подтверждает эффективность предлагаемого решения:

- увеличение межремонтного ресурса электродов в 3 раза (с 1 до 3 месяцев);
- снижение эксплуатационных затрат на 67% (320 000 рублей на точку измерения в год);
- повышение точности контроля pH на 15-20% за счет поддержания стабильных метрологических характеристик.

Внедрение разработанных мероприятий позволит существенно повысить надежность работы системы нейтрализации сточных вод и обеспечит значительный энергосберегающий эффект для предприятий микроэлектронной промышленности.

Дальнейшие исследования планируется посвятить разработке инструментов автоматизации предложенных процедур и валидации эффективности мероприятий в условиях непрерывного производственного цикла.

Список литературы:

1. Справочник по теории pH: теория и практика лабораторных измерений [Электронный ресурс] // METTLER TOLEDO. — Шверценбах, Швейцария, 2007. — 52 с. — URL: [<https://www.ikar.udm.ru/files/pdf/ph-measurement.pdf>] (дата обращения: 09.11.2025)/
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для СПО / А. В. Гамеева [и др.] ; под редакцией А. В. Гамеевой. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 403 с.
3. Способы восстановления pH-электрода / МедХим. — Текст : электронный // МедХим: научно-производственная компания [сайт]. — 2023. — URL: <https://medhim.ru/blog/sposoby-vosstanovleniya-ph-elektroda/> (дата обращения: 09.11.2025).
4. Электроды сравнения и их использование / ООО «ОмЛиберСайенс». — Текст : электронный // База знаний OhmLiberScience [сайт]. — 2022. — URL: <https://ohmliberscience.ru/resursy/baza-znaniy/967-elektrody-sravneniya-i-ikh-ispolzovanie> (дата обращения: 09.11.2025).
5. Жилинский, Е. Г. Электрохимическая очистка водных растворов: учеб.-метод. пособие / Е. Г. Жилинский, С. Е. Жилинская ; М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. технол. ун-т. — Минск : БГТУ, 2012. — 55 с.
6. Р 50.2.033-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Электроды сравнения для электрохимических измерений. Методика поверки : утв. Приказом Ростехрегулирования от 29.12.2004 : введ. в действие с 01.03.2004 : взамен МИ 1772-87. — Введ. 2004-03-01. — Москва : Стандартинформ, 2005. — 24 с.