

Сравнение гидрофторэфиров и других альтернативных систем очистки растворителем

АННОТАЦИЯ

Лучший выбор для промышленности производства жестких дисков. Благодаря высокому потенциалу глобального потепления экологические нормативы для CFC были ужесточены, что привело к прекращению производства данных растворителей в середине 1990-х гг. На тот момент не было других растворителей, свойства которых могли бы сравниться со свойствами CFC, что привело к переходу к водной очистке. Тем не менее, поскольку сложность и чувствительность компонентов увеличивается по мере возрастания поверхностной плотности, изготовители начали искать альтернативы водной очистке ввиду проблем, возникающих при очистке, сушке и вследствие коррозии.

При оценке нового поколения растворителей важно определить один из них с правильным соотношением свойств. Сегрегированные гидрофторэфиры (HFE) представляют собой новый класс растворителей. В данных молекулах все атомы водорода находятся на атомах углерода без замещения фтора, и отделены от фторированного углерода кислород эфиром, т. е. R_1OR_n . HFE обеспечивают характеристики безопасности и эксплуатации, сходные со свойствами CFC, но при этом обладают отличными характеристиками воздействия на окружающую среду.

ЧИСТЯЩИЕ РАСТВОРИТЕЛИ: СОЧЕТАНИЕ СВОЙСТВ

Альтернативные варианты для замены CFC и водных процессов должны обладать правильным соотношением свойств в части безопасности, окружающей среды и эксплуатации (см. таблицу 1). Некоторые ключевые компоненты для каждого из этих свойств приведены в таблице 1. Принимая решение по поводу чистящих химических веществ для конкретного варианта применения, крайне важно учитывать вклад всех этих факторов в общую стоимость покупки и эксплуатации. У менее дорогих растворителей могут присутствовать скрытые затраты, которые сводят на нет изначально низкую стоимость сырья.

HFE обеспечивают правильное соотношение трех данных свойств. Системы очистки, использующие HFE, позволяют найти решение проблем в вопросах окружающей среды и безопасности персонала, обеспечивая эксплуатационные характеристики, сравнимые с CFC. Компания 3M разработала линейку растворителей на базе HFE, которые обеспечивают данное соотношение.

Таблица 1

ПРАВИЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ СВОЙСТВ

Безопасность	Воздействие на окружающую среду	Эксплуатационные характеристики
Низкая токсичность	Соответствие нормативным документам	Рентабельность
Негорючесть	Нулевой потенциал озоноразрушения	Выборочная растворимость
	Нелетучесть	Совместимость
	Короткое время жизни в атмосфере	Устойчивость
	Низкий потенциал глобального потепления	Жесткие требования к качеству
	Низкая растворимость в воде	

Чистые HFE

соединений и твердых частиц.

- HFE-7100 (метил нафторбутилэфир, тк 61 °C)
- HFE-7100DL
- HFE-7200 (этил нафторбутилэфир, тк 76 °C)
- HFE-7100DL
- HFE-7500 (2-трифторметил-3-этоксидодекафторгексан, тк 130 °C)

HFE-7100DL и HFE-7200DL представляют собой версии HFE-7100 и HFE-7200 высокой степени очистки для чувствительных вариантов применения. Для данных продуктов предусмотрены требования по ионам, металлам и нелетучим углеводородам, эфирам и кремнийорганическим соединениям.

Азеотропы и смеси

Азеотропы используют в качестве очистителя для тяжелых масел, остатков флюса, углеводородной смазки и силиконовых масел.

- HFE-711PA (HFE-7100 и азеотроп изопропанола)
- HFE-71D90 (HFE-7100 и транс-1,2-дихлорэтилен смесь)
- HFE-71DA (HFE-7100 и транс-1,2-дихлорэтилен и азеотроп этанола)

HFE-71D90 (HFE-7100 и транс-1,2-дихлорэтиленовая смесь)

Азеотроп представляет собой смесь двух или более компонентов, которые испаряются без изменения состава. Азеотропы обеспечивают значительные преимущества для технологической безопасности и управления благодаря постоянству их состава в процессе очистки.

Система соразворителя

В системе соразворителя используется чистый HFE, как правило, HFE-7100, в качестве рабочего растворителя и промывочного вещества для низколетучих органических растворителей. Органический растворитель увеличивает очистительную способность системы, в то время как HFE используют для смывания органического растворителя с деталей и для обеспечения инертной негорючей паровой подушки. Системы, использующие соразворитель, применяют для очистки от тяжелых масел, смазок, остатков флюса, клейких веществ и термокля.

ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Ключевые характеристики безопасности HFE и других обычных растворителей приведены в таблице 2. Профиль безопасности HFE превосходит характеристики альтернативных растворителей. Ощутимым преимуществом растворителей являются благоприятные характеристики безопасности и меньшие расходы на оборудование. Для системы очистки HFE не требуется дополнительных средств обеспечения безопасности оборудования (т. е. обеспечения взрывобезопасности, оборудования для пожаротушения и инертной атмосферы), которые необходимы для некоторых других растворителей. Малая токсичность HFE также подразумевает больший запас безопасности в случае протечек.

Смешивание инертных растворителей, например, HFE или гидрофторуглеродов (HFC), с более агрессивными растворителями, выполняется для повышения качества очистки. У более агрессивных растворителей часто наблюдаются менее благоприятные характеристики безопасности, в особенности, горючесть. Наличие HFE

или HFC может сделать более инертными агрессивные растворители. Тем не менее, крайне важно обеспечить поддержание инертности при фактическом использовании. Благодаря разнице в скорости испарения для двух растворителей состав смеси со временем изменяется. Если пар обогащен более агрессивным растворителем, жидкий чистящий раствор станет более концентрированным с инертным растворителем, а эффективность очистки смеси уменьшится со временем. Если пар обогащен инертным растворителем, жидкий чистящий раствор станет более концентрированным со временем с более агрессивным растворителем. При этом может образоваться горючая смесь двух растворителей.

Для преодоления затруднений, связанных с изменением состава, используют азеотропы. Азеотроп представляет собой смесь двух или более компонентов, которые испаряются при температуре кипения без изменения состава. Поскольку у пара та же концентрация, что и у жидкости, потери на испарение не приведут к уменьшению эффективности очистки или появлению проблем, касающихся безопасности. Кроме того, HFE могут сделать инертными более горючие растворители, в результате чего получается негорючий чистящий раствор с постоянным составом. Характеристики горючести азеотропов и смесей HFE с их компонентами приведены в таблице 3. Смешивание данных растворителей с HFE улучшает характеристики горючести и нормативные значения воздействия.

Другой стандартный метод очистки основан на использовании систем соразворителя. Указанные системы представляют собой смесь инертного растворителя и низколетучего органического растворителя. Органический растворитель увеличивает агрессивность очистки, в то время как инертный растворитель используют для смывания органического растворителя с деталей и для обеспечения негорючей паровой подушки. Концентрацию органического растворителя можно изменять в зависимости от потребностей при конкретном варианте применения для очистки.

ТАБЛИЦА 3.
СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ АЗЕОТРОПОВ И СМЕСЕЙ HFE

	Горючесть*	Предел взрываемости в воздухе	Норматив воздействия**
HFE-7100	Нет	Нет	750 частей на миллион
Транс-1, 2-дихлорэтилен	Да	9,7–12,8 %	200 частей на миллион
HFE-71DE			
50 % HFE-7100			
50 % транс-1,2-дихлорэтилен	Нет	Нет	750/200 частей на миллион
HFE-71D90***			
10 % HFE-7100, 90 % транс	Нет	Не определено	750/200 частей на миллион
Этанол	Да	3,3–19 %	1000 частей на миллион
HFE-71DA			
53 % HFE-7100			
45 % транс-1,2-дихлорэтилен 2 % этанол	Нет	5,1–12,7 %	750/200/1000 частей на миллион
Изопропанол	Да	2,5–12 %	400 частей на миллион
HFE-71IPA			
95 % HFE-7100, 5 % изопропанол	Нет	4,0–16,7 %	750/400 частей на миллион

* Основан на температуре воспламенения в закрытом объеме

** 8-часовое средневзвешенное воздействие

*** HFE-71D90 представляет собой смесь, его не следует использовать в среде для обезжиривания паром

Азеотропы HFE и соразтворители обеспечивают сходную растворимость по сравнению с более агрессивными растворителями, обладая при этом превосходными свойствами в области безопасности и окружающей среды. Каури-бутаноловые показатели для отдельных обычных растворителей сравниваются с азеотропами HFE и соразтворителями в таблице 4.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

HFE обладают наилучшими характеристиками воздействия на окружающую среду по сравнению с альтернативными растворителями. Ключевые характеристики воздействия на окружающую среду HFE и обычных растворителей приведены в таблице 5. HFE обладают нулевым потенциалом разрушения озона, коротким временем жизни в атмосфере и низким потенциалом глобального потепления. Это упрощает потоки отходов продуктов, благодаря чему снижаются эксплуатационные расходы. Кроме того, благодаря этому уменьшаются нормативные проблемы в настоящем и обозримом будущем, а также стимулируется перенос процессов очистки в сфере производства или обработки за пределы США.

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Эксплуатация очищающего растворителя является наиболее важным фактором при принятии решения о пригодности растворителя для конкретного варианта применения. Растворитель должен стать рентабельным методом очистки компонентов без их повреждения. Растворители на основе HFE обеспечивают растворяющую способность в пределах, обозначенных в таблице 4. Указанные материалы также совместимы с широким ассортиментом материалов, включая большинство металлов, многочисленные виды пластмасс, гибкие схемы и клеи.

На стоимость покупки и эксплуатации процесса очистки растворителем в значительной степени влияют потери растворителя при эксплуатации. При очистке растворителем, в основном, используется установка парового обезжиривания. Существуют два основных режима потери растворителя в оборудовании парового обезжиривания: диффузионные потери и потери за счет уноса.

Диффузионные потери происходят, когда молекулы растворителя уходят из зоны насыщенного пара через область превышения над уровнем через отверстия установки для обезжиривания. Скорость диффузионных потерь находится в функциональной зависимости от температуры кипения растворителя и молекулярного веса. Поскольку температура кипения и молекулярный вес увеличиваются, повышается скорость диффузионных потерь. Внедрение следующих изменений для установки обезжиривания может свести к минимуму диффузионные потери.

ТАБЛИЦА 4. Каури-бутаноловый показатель согласно ASTM D1133-86 для ПРОДУКЦИИ HFE и ОБЫЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.

Растворитель	Каури-бутаноловый показатель
HFC-4310	9
HFE-7100	10
HFE-71DE	27
HCFC-225	31
CFC-113	32
HFE-71DA	33
HCFC-141b	56
1,1,1-ТСА	123
n-пропил бромид	125
Сольватирующее вещество 24 *	> 150
NMP	> 300

* Сольватирующее вещество 24 представляет собой стандартный низколетучий органический растворитель, используемый в процессе использования соразтворителя, его можно приобрести в Petroferm. Другие органические растворители можно использовать в зависимости от варианта применения.

- Увеличение высоты превышения над уровнем воды для уменьшения диффузии паров из установки обезжиривания.
- Добавление вторичной установки охлаждения для конденсации паров в зоне превышения над уровнем.
- Использование герметичной установки парового обезжиривания для уменьшения неплотностей, через которые происходят диффузионные потери.

Потери за счет уноса происходят в случае, когда растворитель оседает на деталях при их извлечении из установки обезжиривания. Данные потери зависят от теплоты парообразования, поверхностного

ТАБЛИЦА 5. ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ ОБЫЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

	Потенциал разрушения озонового слоя	Время жизни в атмосфере (лет)	Потенциал глобального потепления *	Летучие органические соединения
HFE-7100	0	4,1	320	Нет
HFC-4310	0	17,1	1700	Нет
n-пропил бромид	0,026	0,03	0,31	Да
HCFC-225 ca/cb	0,03	2,1/6,2	180/620	Нет
HCFC-141b	0,1	9,4	630	Нет
1,1,1-ТСА	0,1	4,8	140	Да
NMP	0	Нет данных	Нет данных	Да
Изопропанол	0	Нет данных	Нет данных	Да
CFC-113	0,8	85	6000	Нет

* интегральный период времени 100 лет, CO₂=1

**ТАБЛИЦА 6. КЛЮЧЕВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЫЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
ДЛЯ ПОТЕРЬ НА ДИФФУЗИЮ И ЗА СЧЕТ УНОСА
(В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ЕСЛИ НЕ УКАЗАНО ИНОЕ)**

	Температура кипения (Шкала Цельсия)	Молекулярный вес	Давление паров (мм Hg)	ΔH... (неразборчиво) (гал/л)	Вязкость (сПз)	Поверхностное натяжение (дин/см)
HFE-7100	51	250	202	30	0,51	12,6
HFC-4310	55	252	226	31	0,67	14,1
n-пропил бромид	71	123	111	59	0,49	25,9
HCFC-225	54	203	285	35	0,59	16,2
HCFC-141b	32	117	545	53	0,43	19,3
1,1,1-TCA	74	133	132	68	0,66	25,6
NMP	202	99	0,3 при 20 °C	127	1,8	45,8
Изопропанол	42	60	44	159	2,0	20,8
CFC-113	48	187	333	35	0,65	17,3
	Предпочтительны более высокие значения		Предпочтительны более низкие значения			

**TABLE 7. EFFECT OF SOLVENT DIFFUSIVE
AND DRAG OUT LOSS ON OPERATING COSTS***

Технологическая жидкость	Стоимость растворителя (\$/фунт)	Норма расхода** (фунт/час*фут ²)	Эксплуатационные расходы* (\$/ч)
HFE-7100	15	0,03–0,1	1,80–6,00
HCFC-141b**	3	0,06–0,7	0,72–8,40
C ₃ H ₇ Br(n-PB)	3	0,04–0,6	0,48–7,20

* Для механизмов с расширенным превышением над уровнем, вторичным охлаждением.

** Низкая норма расхода – простые детали, только диффузионные потери.
Высокая норма расхода – детали очень сложной конфигурации, потери на диффузию и за счет уноса.

+ Для механизмов необходимо предусмотреть отверстие в четыре квадратных фута.

++ Предполагается, что скорость диффузионных потерь HCFC-141b со вторичным охлаждением будет такой же, как для HCFC-123. Физические свойства и измеренная скорость потерь для 141b и 123 сходны только при первичном охлаждении. Скорость потерь HCFC-141b, как правило, 5x выше, чем для HFE-7100, согласно эксплуатационным данным.

натяжения и вязкости. Меньшая скрытая теплота парообразования позволит растворителю легче испаряться с деталей. Растворители с более низким поверхностным натяжением и вязкостью легче стекают с детали и меньше задерживаются в деталях со сложной геометрией. Для сведения к минимуму потерь за счет уноса:

- Увеличить время выдержки детали в зоне превышения над уровнем, чтобы оставшийся на компонентах растворитель мог испариться..
- Обеспечить перегрев паровой зоны для удаления растворителя, остающегося на деталях.
- Использовать коробки надлежащей конструкции во избежание накопления растворителя внутри.

Благодаря правильному соотношению физических свойств у HFE наблюдается крайне низкие потери на диффузию и за счет уноса по сравнению с большинством растворителей, используемых в оборудовании для парового обезжиривания. Ключевые физические свойства для потерь на диффузию и за счет уноса для отдельных стандартных растворителей приведены в таблице 6.

Потери на диффузию и за счет уноса оказывают значительное влияние на эксплуатационные расходы при очистке. Для более дорогого растворителя с меньшими диффузионными потерями и потерями за счет уноса эксплуатационные расходы будут ниже, чем для более дешевого растворителя с более значительными потерями. Это показано на примере таблицы 7.

ВЫВОДЫ

Наилучшим решением для очистки станет растворитель с правильным соотношением свойств в части эксплуатации, окружающей среды и безопасности. При определении расходов на покупку и эксплуатацию важно не ориентироваться только на цену за фунт растворителя. Эксплуатационные свойства растворителя, в особенности, потери на диффузию и за счет уноса, могут оказать значительное влияние на эксплуатационные расходы при использовании конкретной системы растворителя. Помимо того, характеристики безопасности и воздействия на окружающую среду могут существенно и в незначительной степени повлиять на модель стоимости покупки и эксплуатации. Гидрофторэфиры обеспечивают оптимальное соотношение эксплуатационных свойств, характеристик безопасности и воздействия на окружающую среду, что делает их идеальными для выполнения очистки.



ОБ АВТОРЕ

Джейсон Керен (Jason Kehren) – инженер по техническому обслуживанию в 3M Co. (St. Paul, MN) в Отделении высококачественных материалов, где он отвечает за поддержку при применении растворителей, очистке и нанесении покрытия в промышленности жестких дисков. Он получил степень бакалавра наук в области химических технологий в Университете Миннесоты и бакалавра в области химии в Колледже Аугсбурга.