

工業用クリーンルームにおけるガス状有機化合物の湿式浄化に関する研究

岡田 博 梶間 智明
(技術研究所) (技術研究所)

Removal of Gaseous Organic Compounds from Industrial Cleanroom by Wet Type Air Cleaner

by Hiroshi Okada and Tomoaki Kajima

Abstract

We previously reported that wet type air cleaner is expedient for the treatment of organic, acid, and basic gas. In this study, we examined three experimental methods in order to evaluate the possibilities of removing six organic compounds. Lowest detection limits are 8.2×10^{-3} mgC/L with the vial method, 8.2×10^{-5} mgC/L with the Erlenmeyer flask method, and 3.3×10^{-6} mgC/L with the impinger method. The gas-liquid division rate (gas phase concentration/liquid phase concentration) of isopropanol and 1-methoxy-2-acetoxypropane are much higher than that of dimethyl sulfoxide. The relationship between temperature and gas phase concentration is exponential. The water solubility of organic compounds conforms to Henry's law.

概要

我々はクリーンルーム由来の有機、酸性、塩基性ガスの処理に湿式浄化方法が有用であることを明らかにしてきた。ここでは、6種類の有機ガスの除去の可能性を評価するために、3つの実験方法を検討した。検出下限は、バイアル試験で 8.2×10^{-3} mgC/L、三角フラスコ試験で 8.2×10^{-5} mgC/L、ガス洗浄瓶試験で 3.3×10^{-6} mgC/L であった。気相濃度を液相濃度で除した気液分配率は、イソプロパノールや1-メトキシ-2-アセトキシプロパンの値がジメチルスルホキシドのそれよりずっと大きく、物質ごとに大きく異なっていた。温度と気相濃度は指数関係にあり、有機ガスの溶解はヘンリーの法則にほぼ従う物理的なものであった。

§ 1. はじめに

工業用クリーンルーム(ICR)では、製品の歩留り向上や、作業若しくは周辺環境への配慮から、空気浄化設備が不可欠である。清浄度の要求性能は、デバイスの集積度の向上や微細化の進行に伴い、粒子状物質はもとより分子状汚染物質への対応が常識となった。ガス状有機化合物も制御すべき分子状汚染物質の一つである。分子状汚染物質による汚染を化学汚染というが、汚染物質の発生源としては導入外気や建材、人などの環境と製造プロセスの二つに大別できる。また、化学汚染物質の浄化方法としては、活性炭系ケミカルフィルタを中心とした乾式の方法とエアワッシャーやスクラバなどの湿式の方法に分けることができる。これまでクリーンルームの化学汚染対策用空気浄化設備の中心はケミカルフィルタであったが、省エネルギー、省スペースの流れや何よりもコストセービングの指向から、湿式の浄化方法も見直される

ようになった^{1)~5)}。ここではクリーンルームにおいて有機ガスを水に吸収させる湿式浄化方法を検討するため、対象となる種々の有機化合物の物性等を実験室レベルで確認して、除去の可能性について検討した。これらのデータは、最適な湿式浄化設備の設計に活用したいと考えている。

§ 2. 供試有機化合物と分析

2.1 供試有機化合物(ガス)

ICRでは、製造過程で使用するガスや薬液蒸気などによって、ガス状のさまざまな有機化合物が存在している。ここでは、我々の現場実測の経験も踏まえ、表-1に示したような代表的化合物6種類を選定し、その分析方法を検討した。

2.2 有機化合物の定性と定量

有機化合物の定量には、ガスクロマトグラフ(GC-

化合物	略号	分子式	分子量	沸点 (°C)	水溶性	蒸気圧 at 20°C
イソプロパノール	IPA	C ₃ H ₈ O	60	83	混和	5870 (25°C)
1-メトキシ-2-プロパノール	PGME	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	120	易溶	1600
ジメチルスルホキシド	DMSO	C ₂ H ₆ OS	78	189	可溶	59.4
1-メトキシ-2-アセトキシプロパン	PGMEA	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	146	可溶	493
2 (2-エトキシエトキシ) エタノール	22EEE	C ₆ H ₁₄ O ₃	134	202	混和	19.0 (25°C)
2 (2-ブトキシエトキシ) エタノール	22BEE	C ₈ H ₁₈ O ₃	162	230	可溶	2.99

表-1 供試有機化合物⁶⁾

	GC-FID	GC/MS
装置	島津製作所製 GC-17A	島津製作所製 QP-5000型
カラム	J&W製 DB-1 長さ30m、内径0.52mm、膜厚5 μm	FRONTIER LAB製 Ultra ALLOY TM -1 長さ30m、内径0.25mm、膜厚1 μm
カラム温度	50°C (5分) 250°Cまで10°C/minで昇温 250°C (5分)	50°C (5分) 300°Cまで10°C/minで昇温 300°C (15分)
キャリアガス	He	He
スプリット比	5	48
カラム圧力	25kPa	-
カラム流量	-	35mL/min
気化室温度	280°C	320°C
検出器部温度	280°C	-
インターフェース温度	-	320°C

表-2 GCおよびGC/MSの分析条件

化合物	近似式	相関係数
IPA	y = 258846x	0.9999
PGME	y = 227726x	0.9997
DMSO	y = 313138x	0.9997
PGMEA	y = 211890x	0.9999
22EEE	y = 210786x	0.9995
22BEE	y = 243236x	0.9992
係数平均	244270	-

x; 有機化合物濃度 (μgC/L), y; GC AREA (L)

表-3 有機化合物濃度の GC AREA 換算近似

FID) を、またその定性には、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いた。分析条件を表-2 に示す。

2.3 有機化合物の検量線

表-1 に示した6種類の有機化合物の炭素濃度がそれぞれ20,000mgC/Lになるような混合水溶液を調製した。この希釈列の水溶液5μLをGC-FID分析し、当該化合物のGC検量線を求めた。物質濃度とGC-FIDのAREAの関係を求めるために、原点を通る一次の線形近似式を求めてみると表-3に示すようになり、平均係数は 2.44×10^5 となった。そこで、以降有機化合物濃度はこの係数を用いて炭素濃度換算値として表示することにした。

§ 3. バイアル試験

3.1 目的

吸収操作は、気相中の溶質ガスが気相から気液界面に移動し、液相に溶解、次いで液本体中に拡散する逐次プロセスである。この際、問題となるのは気液界面における溶質ガスの分配関係であるといわれている⁷⁾。そこで、当該有機化合物の水溶液を調製し、バイアル瓶の系で気相濃度を求めた。

3.2 試験方法

JIS K0125-1995「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」に記載のヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法に準じ、50mL容の褐色バイアル瓶に当該有機化合物の各種濃度水溶液を調製し、設定温度で30分以上攪拌させた系の気相1mLをガスタイトシリンジで採取してGCに注入した。ここで、液(水)量は基本的に30mL(空間率約57%)とした。

3.3 試験結果

個々の有機化合物の水溶液中の炭素濃度が2,000mgC/Lの場合の、10°C、20°C、30°C、40°Cの各条件下における気相濃度の結果を表-4に示す。この試験においては水溶液濃度を20,000mgC/Lにした場合でも、DMSO、22EEEおよび22BEEの物質が気相中に検出されることがなかった(8.2×10^{-3} mgC/L未満

温度 (°C)	10	20	30	40
IPA	1.8×10^{-1}	3.8×10^{-1}	6.8×10^{-1}	1.5×10^0
PGME	9.1×10^{-3}	1.8×10^{-2}	2.3×10^{-2}	3.7×10^{-2}
DMSO	不検出*	不検出	不検出	不検出
PGMEA	6.7×10^{-2}	1.7×10^{-1}	2.8×10^{-1}	5.1×10^{-1}
22EEE	不検出	不検出	不検出	不検出
22BEE	不検出	不検出	不検出	不検出

*不検出 ; $< 8.2 \times 10^{-3} \text{mgC/L}$

表-4 2,000mgC/L 溶液での気相濃度
(バイアル試験)

であった)。この3物質は非常に気相に出にくいことがわかる。一方、検出された3物質については、IPA > PGMEA > PGMEの順で気相に出やすかった。温度については、いずれの物質も高い温度ほど気相に出やすい傾向にあった。また、IPA若しくはPGMEAについて単独の同濃度の水溶液における気液分配率(気相濃度/液相濃度)を求めたところ、6種の混合水溶液の場合とほぼ同様となり、気液分配率は水溶液中の他の有機化合物の存在に関係なく一定であることが推察された。

次に、空間率(系における気相容積の占める割合)の違いによる気液分配率の違いを実験的に検証した。具体的には、先の実験の液相30mL(空間率約57%)条件のほか、液相0.7mL(空間率約99%)、液相7mL(空間率約90%)、液相60mL(空間率約14%)の各条件下における気相濃度を分析した。その結果、いずれの気液分配率も空間率にほとんど影響を受けないことを確認した。

§ 4. 三角フラスコ試験

4.1 目的

前述のバイアル試験においては、物質ごとの気液分配率の傾向を簡単に実験することができた。しかし、分析量が少ないために、検出下限が高かった。バイアル試験の検出感度である $8.2 \times 10^{-3} \text{mgC/L}$ ($8,200 \mu\text{gC/m}^3$) という値は、実際のCR中の濃度の中でも特殊環境における非常に高い値に近いものであった。そこで、検出限界の向上のために、2,000mL容三角フラスコの系にスケールアップして、検出限界の向上を試みた。

4.2 試験方法

2,000mL容三角フラスコを恒温槽に浸漬して系の

温度を制御し、一定条件下での気相の有機ガス濃度を求めた。ここで、液(水)量は1,000mL(空間率約59%)とし、サンプリングはガラス製注射器を用いて100mL採取したガスを固体吸着剤(Tenax-GR)充填管に捕集し、加熱導入装置を用いてGC若しくはGC/MSに打込んだ。また、加熱脱離温度は270°Cとした。

4.3 試験結果

個々の有機化合物の炭素濃度が20mgC/L若しくは200 mgC/Lになるような混合水溶液を調製し、10°C、20°C、30°C、40°Cの環境下での気相濃度を求めた。この実験系における検出下限は、 $8.2 \times 10^{-5} \text{mgC/L}$ ($82 \mu\text{gC/m}^3$)であった。

バイアル試験よりも検出下限を2桁向上させたこの系においても、DMSO、22EEEおよび22BEEの物質が気相中に検出されることがなかった。また、IPA、PGMEA、PGMEの3物質については、液相濃度20mgC/Lの10°C条件下においても気相濃度を検出することができた(図-1)。ここで、気相に検出された3物質のガス濃度は温度とともに上昇し、温度(x; °C)と気相濃度(y; mgC/L)との関係を指数関数で近似するとそれぞれ下記のような相関式が求められた。

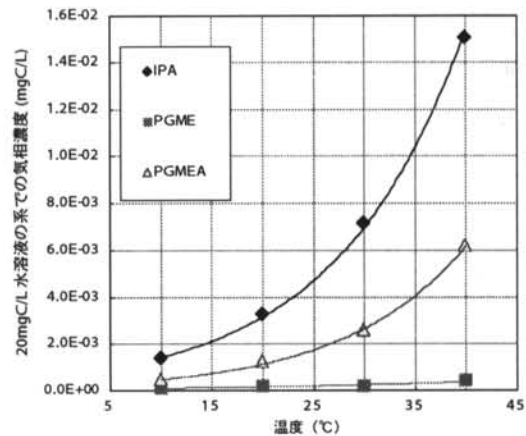


図-1 気相濃度と温度の関係
(三角フラスコ試験)

$$\text{IPA: } y = 0.0006e^{0.0792x} \quad R^2 = 0.999 \quad (1)$$

$$\text{PGME: } y = 0.00007e^{0.0432x} \quad R^2 = 0.949 \quad (2)$$

$$\text{PGMEA: } y = 0.0002e^{0.0845x} \quad R^2 = 0.998 \quad (3)$$

また、この温度と気相濃度の指数関係については、前述のバイアル試験においてもデータのばらつきが大きいものの同様の傾向にあることが確認された。

§ 5. ガス洗浄瓶試験

5.1 目的

バイアル試験および三角フラスコ試験においては、密閉若しくは半密閉の回分系で比較的簡易に気液分配率を測定することができた。しかし、DMSO、22EEEおよび22BEEの物質が気相中に検出されることがなかった。そこで、さらに検出限界を向上させるために、ガス洗浄瓶による実験系を考案した。

5.2 試験方法

実験装置の概略を図-2に示す。500mL容のガス洗浄瓶に吸収液として、超純水若しくは当該有機化合物の水溶液を500mL入れ、基本的に1.5L/minの流量でガスをバブリングさせて、ガス洗浄瓶の上流側および下流側で空気をサンプリングした。ここで、ガス吸収瓶は先の三角フラスコ試験と同様に恒温槽に浸漬し、吸収液の温度が一定になるように制御した。

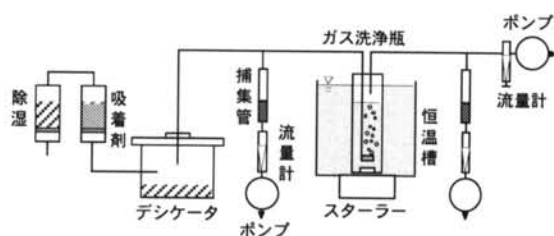


図-2 実験装置 (ガス洗浄瓶試験)

5.3 試験結果

水溶液中の個々の有機化合物の炭素濃度は、0、2、20、200、2,000mgC/Lにそれぞれなるように、段階的に添加していき、バブリング後の空気をTenax-GR充填管に0.5L/minの流量で5分間サンプリングして、空气中に揮散してきた有機化合物濃度を測定した。また、吸収液の温度は20°Cになるように設定した。結果を図-3に示す。この測定系における検出下限は、 3.3×10^{-6} mgC/L ($3.3 \mu\text{gC}/\text{m}^3$)であった。この試験では、水溶液濃度が20mgC/L以上でPGMEが検出され、200mgC/L以上で22EEEと22BEEが検出され、2,000mgC/Lの時にはようやくDMSOが検出された。また、前述のバイアル試験と三角フラスコ試験の場合と異なり、IPAよりもPGMEAの気相濃度が全般的に高くなった。さらに、IPA、PGME、PGMEAについて、液相濃度 (x ; mgC/L) と気相濃度 (y ; mgC/L) の関係を原点を通る一次比例式で近似すると次に示すような式が求められた。

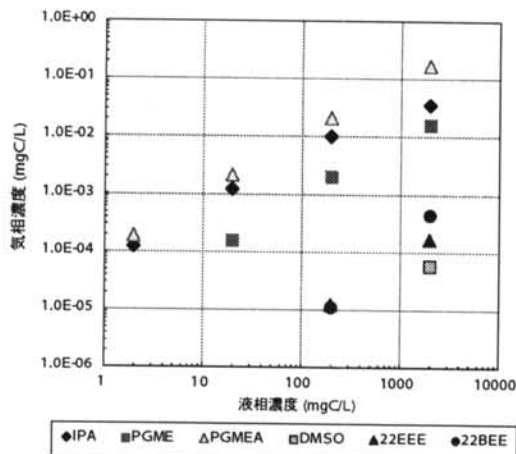


図-3 液相濃度と気相濃度の関係 (ガス洗浄瓶試験)

$$\text{IPA} \quad : \quad y = 0.00002x \quad R^2 = 0.947 \quad (4)$$

$$\text{PGME} \quad : \quad y = 0.000008x \quad R^2 = 0.999 \quad (5)$$

$$\text{PGMEA} \quad : \quad y = 0.00008x \quad R^2 = 0.999 \quad (6)$$

これらの結果から個々の有機ガス濃度を 1.00×10^{-4} mgC/L ($100 \mu\text{gC}/\text{m}^3$) 以下に維持するためには、吸収液中の有機化合物濃度を PGMEA < 1.2mgC/L、IPA < 5.6mgC/L、PGME < 13mgC/L、22BEE < 470mgC/L、22EEE < 1,000mgC/L、DMSO < 4,000mgC/L に制御する必要があると試算された。

§ 6. 有機化合物の気液分配率についての考察

6.1 混合有機化合物の溶解性

炭素濃度で等量に混合した6種の有機化合物の水溶液の3種類の実験結果により、少なくとも気相に検出されやすかったIPA、PGMEA、PGMEの3物質の溶解については、次のように推察できる。水溶液の単独あるいは混合に関係なく気液分配率が同じであった。また、温度と気相濃度の指数関係については、気相濃度の対数と温度の逆数のプロットが直線関係になると言い直すことができ、これは、気体の飽和蒸気圧の対数と温度の逆数のプロットが直線関係となる⁷⁾と同等と考えられる。さらに、気相濃度と液相濃度の線形近似 (気液分配率が一定) により、これらの個々の物質の溶解は、ヘンリーの法則 (一定温度において一定量の溶媒に溶解するガスの質量はガス分圧に比例する) にほぼ従う。したがって、これらの物質は、特別な分子間相互作用がなく物理的に水に溶解 (化合物間に化学的相互作用がないと仮定できる) しているため、湿式による除去 (水への吸収) については、混合ガスであっても個々のガス

の場合と同様に扱ってよいと考える。

6. 2 試験法による気液分配率の違い

3つの試験法により求めた20°Cの系における液相濃度と気液分配率の関係を図-4に示す。ここで、PGMEおよびPGMEAについては、3つの試験法により求めた気液分配率がほぼ一定となり、ヘンリーの法則に従っていることから、いずれの手法においてもほぼ気液平衡状態に達していると推測できる。一方、IPAについては、バイアル試験と三角フラスコ試験の気液分配率はほぼ同じであったが、ガス洗浄瓶試験での値が低い傾向となった。IPAは試験した物質の中でもっとも蒸気圧の高い化合物である。バイアル試験と三角フラスコ試験が(半)密閉系で回分の系であるのに対し、ガス洗浄瓶の系は開放系で連続の系であるところによる圧力等の違いではないかと現時点では推察されるが、原因の究明については今後の課題である。

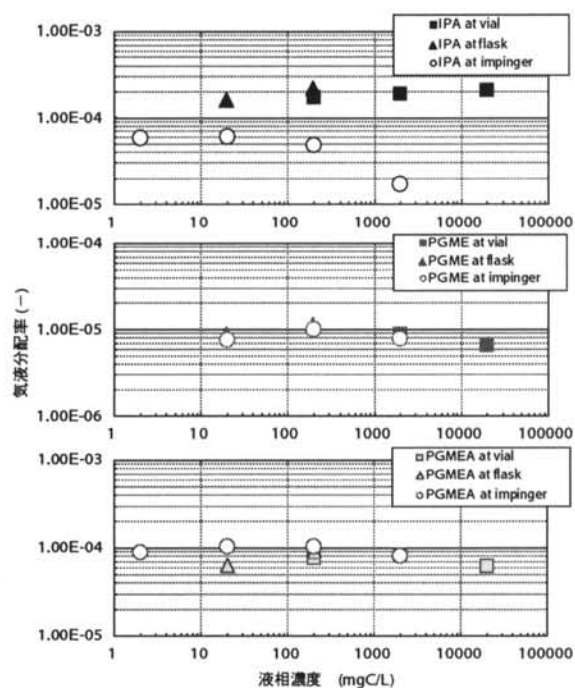


図-4 試験法による気液分配率の違い

§ 7. ガス吸収試験

7. 1 目的

3つの試験法により、6種の供試有機化合物の水溶液の溶解特性をほぼ把握することができた。ここでは、ガス洗浄瓶を吸収装置のモデルとして考え、入口側にガスを導入して除去特性を把握することにした。

7. 2 試験方法

前述のガス洗浄瓶試験の実験系を利用し、気中の有機ガスの水中への吸収の程度を実験した。具体的には図-2の装置のデシケータ内に設置したホットプレート上に当該有機化合物の混合水溶液を定流量ポンプで送液して、強制的に加熱気化させ、有機ガスを発生させた。

7. 3 試験結果および考察

図-5に入口濃度および出口濃度と液相濃度の関係を示す。なおここでは、除去率を計算する関係で、検出されなかった出口濃度については検出下限値 (3.3×10^{-6} mgC/L) で代替している。

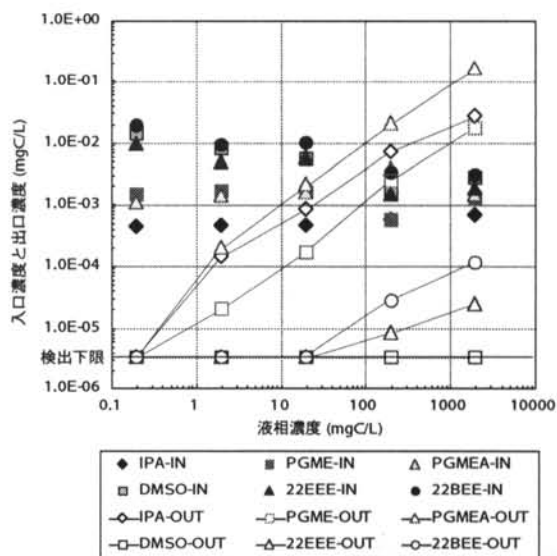


図-5 出口濃度と液相濃度の関係 (ガス吸収試験)

入口濃度の平均は、IPAが 5.1×10^{-4} mgC/L ($510 \mu\text{gC}/\text{m}^3$)、PGMEが 1.3×10^{-3} mgC/L ($1,300 \mu\text{gC}/\text{m}^3$)、PGMEAが 1.8×10^{-3} mgC/L ($1,800 \mu\text{gC}/\text{m}^3$)、DMSOが 6.3×10^{-3} mgC/L ($6,300 \mu\text{gC}/\text{m}^3$)、22EEEが 4.6×10^{-3} mgC/L ($4,600 \mu\text{gC}/\text{m}^3$)、22BEEが 8.9×10^{-3} mgC/L ($8,900 \mu\text{gC}/\text{m}^3$) で、IPA、PGME、PGMEAは比較的安定していたが、他の3物質は実験の進行に伴い減少傾向にあった。入口濃度の安定供給については今後の課題である。出口濃度については、吸収液に全く有機化合物を含まない超純水を使用した場合は、いずれの有機ガスも出口側で検出されなかったが、IPA、PGME、PGMEAについては吸収液中の有機化合物濃度の増加とともに、出口気相濃度も増加し、IPAとPGMEAでは吸収液濃度が20mgC/Lで、PGMEでは200mgC/Lで出口濃度が入口濃度を逆転していた。

つまり、液相から気相への発生が認められた。

また、除去率と液相（吸収液）濃度の関係については、DMSO、22EEE および 22BEE の 3 物質は、実験を通じて 96% 以上の高い除去率を維持していた。他の 3 物質については、吸収液に当該有機化合物が存在しない場合は、除去率が 99% 以上であったが、IPA、PGMEA については吸収液濃度が 2mgC/L で 69%、85% に、PGME については 20mgC/L で 90% に除去率が低下した。

§ 8. 湿式による有機ガスの除去についての考察

ガス吸収は、溶質ガスが気相中で拡散、界面で溶解、液相中で拡散して進むと考えられる。この際、界面の不安定性や流れの局所混合などが影響するので、その動作機構は複雑である⁸⁾。気液界面近傍に静止境膜が存在するとする二重境膜説に基づき、なおかつ気液界面でのヘンリー則が成立する（界面での物質移動抵抗がない）と仮定すれば、総括物質移動係数 K は次式で表わされる。

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m_H}{k_x} \quad (7)$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{m_H k_y} + \frac{1}{k_x} \quad (8)$$

ここで、 K_y 、 K_x はそれぞれ気相基準および液相基準の総括物質移動係数で、 k_y 、 k_x は気相境膜および液相境膜のモル分率（濃度）基準の物質移動係数、 m_H はヘンリー一定数である。一般に、 m_H が大きい（気液分配率が大きい）系では液相抵抗支配 ($K_x \approx k_x$) となり、 m_H が小さい（気液分配率が小さい）系では気相抵抗支配 ($K_y \approx k_y$) となるといわれている。本研究にて求めた気液分配率を見かけのヘンリー一定数と考えると、IPA、PGME、PGMEA の吸収については

液相抵抗支配、DMSO、22EEE、22BEE については、気相抵抗支配となることが予想される。ガス吸収装置は、気液いずれの相を分散相あるいは連続相にするかにより装置形式が異なってくる⁹⁾。一般には、分散相内での流体の乱れは連続相内よりも少なく、物質移動係数も小さいので、気相抵抗支配が予想される DMSO、22EEE、22BEE については液分散型のエアワッシャーや濡れ壁塔が、液相抵抗支配が予想される IPA、PGME、PGMEA についてはガス分散型の気泡塔などが適していると考えられる。ただし、実際の装置の設計にあたっては、対象ガスの濃度や風量、それらの変動幅によって、必ずしも上記の方式に依らない可能性もある。いずれにしろ、相対的な物性比較から考察すれば、気液分配率の小さな DMSO、22EEE、22BEE は湿式で除去しやすい物質で、高濃度の吸収液（少量の補給水で循環使用が可能）での処理が十分可能であるのに対し、気液分配率の大きな IPA、PGME、PGMEA の高効率除去のためには、気液接触効率の高い手法で、新鮮な（当該有機化合物を含有していない）吸収液の使用が望ましいと考えられる。

§ 9. おわりに

クリーンルームにおける有機ガスの水への吸収装置の設計のため、6 種類の有機化合物の物性を実験的に把握した。結果は以下のように要約される。

- 1) IPA、PGMEA > PGME > 22EEE、22BEE > DMSO の順で気相に移行しやすかった。
- 2) 温度が高い程、気相濃度は高くなる傾向で、両者の関係は指数近似で表わすことができた。
- 3) 有機ガスの溶解は物理的なもので、ヘンリーの法則にほぼ従い、混合ガスにおいても気相濃度は個々の液相濃度に依存すると考えられる。

<参考文献>

- 1) 田村 一、海老根 猛、米田周似、品田宜輝：“対向流濡れ壁による分子状汚染物質の除去—（その 1）除去システムの特徴—”，第 20 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会，pp. 155-158.，2002
- 2) 藤澤修三、守屋正祐、与謝国平、西脇里志、山本英夫、香月達弘、鍋島 泰、小田久人：“エアワッシャーによるガス状汚染物質除去及び熱回収（その 2）—実機による測定結果と考察—”，第 20 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会，pp. 162-165.，2002
- 3) 吉崎誠司郎：“空気中のケミカル成分除去エアワッシャー”，産業機械，pp. 22-24.，2002
- 4) 中島啓之、本田重夫：“LCD 工場向け循環空気用エアワッシャーによる有機物の除去試験”，エアロゾル研究，17，2，pp. 89-95.，2002
- 5) 岡田 博、梶間智明、鈴木良延：“ガス状有機化合物およびイオン性汚染物質の湿式除去”，月刊ディスプレイ，pp. 47-53.，2002
- 6) “製品安全データシート”，和光純薬工業株式会社，2000-2002
- 7) 恩田格三郎：“装置・操作シリーズ No. 2 増補 ガス吸収”，化学工業社，2001
- 8) 橋本健治、荻野文丸：“現代化学工学”，産業図書，2002
- 9) “化学工学便覧 改訂六版”，化学工学会，1999