

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101028919 B

(45) 授权公告日 2011.07.20

(21) 申请号 200610057779.6

US 5632866 A, 1997.05.27, 说明书第8栏第

(22) 申请日 2006.02.27

1-39行.

(73) 专利权人 三菱化学工程株式会社

审查员 詹承斌

地址 日本东京

专利权人 日本瑞环株式会社

(72) 发明人 宫田坚洋 龟山薰 川瀬泰人

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 邸万杰

(51) Int. Cl.

C01B 7/19(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1504419 A, 2004.06.16, 说明书第2页第3段.

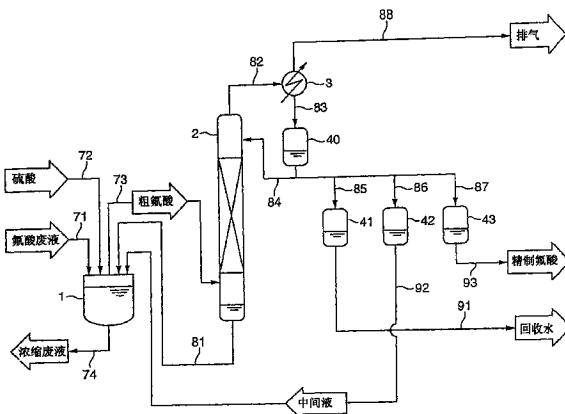
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 4 页

(54) 发明名称

氟酸的回收方法

(57) 摘要

本发明提供一种通过蒸馏法，从玻璃基板的蚀刻工序等排出的氟酸废液回收精制氟酸的分批处理方式的氟酸的回收方法，其不产生水垢，可以以高收率回收杂质更少的精制氟酸，可简化装置。在氟酸的回收方法中，通过利用蒸发釜(1)加热氟酸废液，将粗氟酸作为蒸气取出，同时回收利用蒸馏塔(2)蒸馏的馏出液的操作，在馏出液的氟化氢浓度在回收水上限浓度以下时，将该馏出液作为回收水回收；在馏出液的氟化氢浓度高于回收水上限浓度且小于氟酸回收浓度时，将该馏出液作为中间液回收；在馏出液的氟化氢浓度大于氟酸回收浓度时，将该馏出液作为精制氟酸回收。其中，在蒸馏塔(2)的氟酸废液中添加抑制金属成分析出的足量的硫酸。



1. 一种氟酸的回收方法,是通过蒸馏法,从含有金属成分的氟酸废液中回收规定浓度的精制氟酸的分批处理方式的氟酸的回收方法,其特征在于,通过利用蒸发釜加热氟酸废液,将粗氟酸作为蒸气取出,同时回收利用蒸馏塔蒸馏粗氟酸的馏出液的操作,当馏出液的氟化氢浓度在回收水上限浓度以下时,将该馏出液作为回收水回收,且塔底液返回蒸发釜中;当馏出液的氟化氢浓度高于回收水上限浓度且小于氟酸回收浓度时,将该馏出液作为中间液回收;当馏出液的氟化氢浓度在氟酸回收浓度以上时,将该馏出液作为精制氟酸回收,且在加热蒸发釜的氟酸废液时,在该氟酸废液中添加抑制金属成分析出的足量的硫酸。

2. 如权利要求1所述的氟酸的回收方法,其特征在于,在将回收水回收时,在蒸发釜中补充氟酸废液。

3. 如权利要求1或2所述的氟酸的回收方法,其特征在于,在下次分批处理中,将所回收的中间液供给蒸发釜。

4. 如权利要求1或2所述的氟酸的回收方法,其特征在于,利用所回收的回收水将精制氟酸稀释到规定浓度。

5. 如权利要求3所述的氟酸的回收方法,其特征在于,利用所回收的回收水将精制氟酸稀释到规定浓度。

## 氟酸的回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氟酸的回收方法,详细来说,涉及通过蒸馏法,从玻璃基板的蚀刻工序等排出的含有金属成分的氟酸废液回收精制氟酸的分批处理方式的氟酸的回收方法。

### 背景技术

[0002] 在玻璃与玻璃基板的蚀刻中,使用例如浓度为 15 重量% 左右的氢氟酸(以下称为“氟酸”),这样的氟酸,通常在现场(on-site)由以纯水稀释约 50 重量% 的高浓度氟酸配制。然后,在上述的蚀刻等利用氟酸的工序中,排出含有金属成分的氟酸废液,但这样的废液含有大量在反应中未利用的氟酸,所以,期望将其回收再利用。

[0003] 在氟酸利用工序中,作为从氟酸废液简便地回收氟酸的方法,可以列举使用扩散透析膜的回收方法。在这样的氟酸回收方法中,首先,使用过滤器或离心分离装置,从氟酸废液回收作为已分离淤泥的精制原料的氟酸废液,接着,通过利用阴离子交换膜过滤器的扩散透析法,从氟酸废液除去作为溶解成分的金属离子或氟硅酸等的杂质,得到精制氟酸。由上述的扩散透析法进行的回收方法,在可以将设备小型化、能够在现场再生氟酸方面优异。

[0004] 但是,考虑到在从氟酸废液回收氟酸中,以更高收率回收杂质更少的氟酸,与制造氟酸时同样,优选利用蒸馏法回收氟酸。但是,在上述的氟酸废液中,溶解存在有 Si、B、Al、Ca、Zr 等的金属成分,由蒸馏法回收,在浓缩液(被分离浓缩的氟酸废液)中的金属成分会析出,因此会在包含蒸馏罐的系统内产生水垢,使得设备无法运转。此外,如通常的氟酸制造中,一旦通过蒸馏法制造氟化氢,设备规模变大,所以,从经济的观点出发,很难在现场实施。

[0005] 专利文献 1 :日本特开 2003—12305 号公报

### 发明内容

[0006] 本发明是鉴于上述实际情况而完成的,其目的在于提供一种通过蒸馏法,从玻璃基板的蚀刻工序等排出的氟酸废液回收精制氟酸的分批处理方式的氟酸的回收方法,其可以不产生水垢,可以以高收率回收杂质更少的精制氟酸,而且能够简化装置。

[0007] 为了解决上述课题,本发明的氟酸的回收方法,是通过蒸馏法,从含有金属成分的氟酸废液回收规定浓度的精制氟酸的分批处理方式的氟酸的回收方法,其特征在于,通过利用蒸发釜加热氟酸废液,将粗氟酸作为蒸气取出,同时回收利用蒸馏塔蒸馏粗氟酸的馏出液的操作,馏出液的氟化氢浓度是回收水上限浓度以下时,将该馏出液作为回收水回收,且塔底液返回蒸发釜;馏出液的氟化氢浓度高于回收水上限浓度且小于氟酸回收浓度时,将该馏出液作为中间液回收;馏出液的氟化氢浓度在氟酸回收浓度以上时,将该馏出液作为精制氟酸回收,而且在加热蒸发釜的氟酸废液时,在该氟酸废液中,添加用于抑制金属成分析出的足量的硫酸。

[0008] 即,在本发明中,利用蒸发釜加热氟酸废液,将几乎不含金属成分的粗氟酸作为蒸

气取出，同时利用蒸馏塔进一步蒸馏粗氟酸，在回收被精制的馏出液的操作中，利用蒸发釜从氟酸废液取出粗氟酸时，通过在氟酸废液中添加硫酸，由硫酸溶解利用蒸发釜浓缩的氟酸废液（浓缩液）中析出前的金属成分，由此，可以防止蒸发釜中的水垢，防止传热效率的下降。然后，在从蒸馏塔回收馏出液时，通过根据供给蒸馏塔的馏出液的氟化氢浓度切换回收操作，分别形成在氟酸利用工序中可用于稀释等的回收水，具有低于目标浓度的低浓度的、可以作为下次分批处理中的原料的中间液，和目标浓度的精制氟酸。

[0009] 根据本发明的氟酸的回收方法，利用蒸发釜蒸发粗氟酸时，在氟酸废液中添加硫酸，溶解在浓缩的氟酸废液（浓缩废液）中的金属成分，因此，可以防止蒸发釜中的水垢且可以防止传热效率下降，其结果，可以以高收率回收杂质更少的精制氟酸。此外，根据本发明的氟酸回收方法，可以只组合各 1 座蒸发釜和蒸馏塔构成氟酸回收装置，然后，从氟酸废液直接将氟酸作为粗氟酸取出，切换回收操作回收浓缩的精制氟酸，因此，可以简化装置。

## 附图说明

[0010] 图 1 是本发明的氟酸的回收方法和表示在该回收方法的实施中适用的氟酸回收装置的主要部分的构成例子的流程图。

[0011] 图 2 是表示氟酸回收装置中的蒸发釜加热单元的一个例子的纵向截面图。

[0012] 图 3 是表示氟酸回收装置中的蒸发釜加热单元的别的例子的纵向截面图。

[0013] 图 4 是表示氟酸回收装置中的蒸发釜加热单元的其它例子的纵向截面图。

[0014] 符号说明

[0015] 1... 蒸发釜、11... 夹套、12... 管式换热器、13... 盘管式换热器、14... 水蒸气供给管、15... 水蒸气排出管、2... 蒸馏塔、40... 馏出液容器、41... 回收水容器、42... 中间液容器、43... 精制氟酸容器、3... 冷却冷凝器、71... 原料通路、72... 硫酸供给通路、73... 粗氟酸通路、74... 废液排出通路、81... 塔底液回流通路、82... 蒸气通路、83... 冷凝液通路、84... 回流通路、85... 回收水通路、86... 中间液通路、87... 精制氟酸通路、88... 排气通路、91... 回收水取出通路、92... 中间液回流通路、93... 精制氟酸取出通路

## 具体实施方式

[0016] 基于图面说明本发明的氟酸回收方法（以下称为“回收方法”）的实施方式。本发明的回收方法，是通过蒸馏法从玻璃和玻璃基板的蚀刻等使用的、至少含有金属成分的氟酸废液回收精制氟酸的分批处理方式的回收方法，使用图 1 所示的氟酸回收装置实施。图 1 是表示本发明的回收方法和在该回收方法的实施中适用的氟酸回收装置的主要部分的构成例子的流程图。图 2 ~ 图 4 是表示氟酸回收装置中的蒸发釜的加热单元的例子的纵向截面图。图中省略了用于控制流体的切换阀和流量调整阀。此外，在本发明中，将氟酸废液、粗氟酸和精制氟酸及馏出液、塔底液的各氟化氢浓度称为“浓度”，此外，将蒸馏回收的不含氟酸以外的杂质的水称为回收水。

[0017] 首先，说明用于实施本发明的回收方法的氟酸回收装置。适用于本发明的氟酸回收装置如图 1 所示，主要具备：从应处理的氟酸废液将粗氟酸作为蒸气取出，同时分离浓缩废液的蒸发釜（1）；和蒸馏得到的粗氟酸、分离为馏出液（回收水、中间液或精制氟酸）和塔底液的蒸馏塔（2）。此外，上述的蒸发釜（1）、蒸馏塔（2）和后述的容器与各通路（配

管)等的设备类中,使用具有耐腐蚀性的、通常以氟树脂制造的、或以氟树脂涂覆或内衬的设备。

[0018] 蒸发釜(1)是用于加热氟酸废液、以蒸气状态回收粗氟酸的蒸煮装置。在蒸发釜(1)的上部,连接有导入应处理的氟酸废液的原料通路(71),取出蒸发的粗氟酸的粗氟酸通路(73)和如后述添加硫酸的硫酸供给通路(72)及利用蒸馏塔(2)分离的塔底液返回该蒸发釜流经的塔底液回流通路(81)、利用蒸馏塔(2)作为中间液回收的低浓度馏出液返回蒸发釜(1)流经的中间液回流通路(92)。此外,在蒸发釜(1)的底部,设置有排出浓缩废液、即在分批处理结束时将含有金属成分的浓缩的氟酸废液的废液排出通路(74)。

[0019] 蒸发釜(1)的结构可以通过加热单元加热容纳的氟酸废液。作为在蒸发釜(1)使用的加热单元,在可以从应处理量的氟酸废液充分蒸发粗氟酸的范围内,可以使用各种加热单元,例如,可以列举图2~图4所示那样的夹套(11)、管式换热器(12)、盘管式换热器(13)等。

[0020] 即,图2所示的蒸发釜(1),在釜体的外周设置有构成水蒸气室的夹套(11),形成将水蒸气供给到上述水蒸气室中、加热釜内部的氟酸废液的式样。图3所示的蒸发釜(1),是将多个传热管集束构成的管式热交换器(12)插通在釜内部的蒸发釜,通过将水蒸气供给到上述的各传热管中,加热釜内部的氟酸废液的式样。此外,图4所示的蒸发釜(1),是在釜内部配置有将传热管卷层叠为线圈状而构成的盘管式热交换器(13),通过将水蒸气供给到上述的传热管中,加热釜内部的氟酸废液的式样。各图中的符号(14)和(15)分别表示水蒸气供给管和水蒸气排出管。

[0021] 此外,虽然未图示,但为了提高热交换能力,在上述的蒸发釜(1)中,在釜本体的外周设置有图2所示的夹套(11),且在釜内部配置有图3所示的管式热交换器(12)或图4所示的盘管式热交换器(13),在将水蒸气供给到夹套(11)的水蒸气室,同时将水蒸气供给到管式热交换器(12)或盘管式热交换器(13)的传热管中,由此,可以形成为从釜的内外加热氟酸废液的式样。其中,作为图3所示的管式热交换器(12),可以利用例如淀川ヒューテック社生产的“PFA壳管式热交换器”(商品名),作为图4所示的盘管式热交换器(13),可以利用该公司生产的“PFA盘管式热交换器”(商品名)。

[0022] 蒸馏塔(2)用于蒸馏精制利用蒸发釜(1)取出的粗氟酸,分离回收几乎不含氟酸的水(回收水),分离回收小于氟酸回收浓度(目标浓度)的低浓度氟酸(中间液),并分离回收在氟酸回收浓度(目标浓度)以上的精制氟酸。蒸馏塔(2)由在现有公知的蒸馏塔,即由在空塔内设置多个多孔板支架等的气液接触用的支架(塔板)的多层蒸馏塔、在空塔内填充有不规则或规则填充物的填充塔等构成。

[0023] 蒸馏塔(2)的结构将应处理的粗氟酸通过上述的粗氟酸通路(73)从蒸发釜(1)供给塔底部。此外,在蒸馏塔(2)的塔底部设置有分离冷凝的塔底液、即通过高低差,被浓缩的粗氟酸或残留液返回蒸发釜(1)流经的塔底液回流通路(81)。

[0024] 另一方面,在蒸馏塔(2)的塔顶设置有将蒸馏分离的蒸气(回收水、中间液或精制氟酸的蒸气)取出、供给冷却冷凝器(3)的蒸气通路(82)。作为冷却冷凝器(3),通常使用在形成有多个通路的多个传热管的管内流通冷却剂且在管外通过冷凝性蒸气(蒸馏分离的蒸气)液化上述冷凝性蒸气的多管式的冷凝器。在冷却冷凝器(3)的底部设置有将作为馏出液的冷凝的回收水、中间液或精制氟酸送液到馏出液容器(40)的冷凝液通路(83),在

冷却冷凝器(3)的上部设置有将非冷凝气体排气到除害装置的排气通路(88)。

[0025] 上述的馏出液容器(40)是储存利用蒸馏塔(2)蒸馏分离且以冷却冷凝器(3)冷却得到的回收水、中间液或高浓度的精制氟酸的容器。此馏出液容器(40),在蒸馏操作时,为了将回收水、中间液或精制氟酸的一部分作为回流返回蒸馏塔(2),所以,通过回流通路(84)连接在蒸馏塔(2)的塔顶侧。

[0026] 此外,为了回收利用蒸馏塔(2)得到的回收水、中间液和精制氟酸,在上述的回流通路(84)中,分支设置有回收回收水的回收水通路(85)、回收中间液的中间液通路(86)和回收精制氟酸的精制氟酸通路(87),这些回收水通路(85)、中间液通路(86)和精制氟酸通路(87)分别连接在储存回收水的回收水容器(41)、储存中间液的中间液容器(42)和储存精制氟酸的精制氟酸容器(43)上。

[0027] 接着,为了向氟酸利用工序等供给精制氟酸和回收水,在回收水容器(41)设置有回收水取出通路(91)、在精制氟酸容器(43)上设置有精制氟酸取出通路(93)。此外,在下次的分批处理操作时,为了将中间液作为部分原料使用,在中间液容器(42)上设置有通向蒸发釜(1)的中间液回流通路(92)。

[0028] 再者,在图1所示的氟酸回收装置中,为了控制蒸馏操作中的塔底液和馏出液的流量及回流比,且为了如后述,根据馏出液的浓度切换回收水回收操作、中间液回收操作和精制氟酸回收操作,在例如蒸馏塔(2)的塔顶部、蒸气通路(82)或冷却冷凝器(3)的下流侧设置有测定馏出液浓度的氟化氢浓度计(省略图示)。然后,通过装载操作程序的控制装置,基于预先输入的处理条件和上述的氟化氢浓度计的测定数据,控制蒸发釜(1)的加热单元、各通路的开闭、切换、流量调整等。

[0029] 此外,作为上述的氟化氢浓度计,以电磁感应方式连续测定氟酸中的电传导率(导电率),使用将其换算为氟化氢浓度的导电率型浓度计;或计算测量氟酸中的超声波传播速度,基于预先制成的规定温度、浓度中的超声波传播速度的关系,检出氟化氢浓度的超声波型浓度计;或计算测量氟酸中的超声波传播速度和电磁导电率,基于预先制成的规定温度、浓度中的超声波传播速度和电磁导电率的关系(矩阵),检出氟化氢浓度和 $H_2SiF_6$ 等杂质浓度的超声波型多成分浓度计。

[0030] 特别是,上述的超声波型多成分浓度计,通过测定一定温度的溶液中的超声波传播速度和电磁导电率,可以实时并同时测定3成分体系溶液的2个成分的浓度。即,多成分浓度计是基于若确定溶液的温度,对于各成分的浓度,液体中的超声波传播速度和电磁导电率唯一特定的原理,在适用于氟酸浓度的测定时,通过预先准备作为矩阵的在每个氟化氢和 $H_2SiF_6$ 浓度下,在一定温度下预先测定的超声波传播速度和电磁导电率的关系,基于上述矩阵,正确地从测定值计算氟化氢浓度和 $H_2SiF_6$ 浓度。

[0031] 例如,作为上述的导电率型浓度计,可以使用东亚ディーケー公司生产的“电磁感应式浓度变换器 MBM-102A 型”(商品名),作为超声波型浓度计,可以使用富士工业公司生产的“超声波液体浓度计 FUD-1 Model-12”(商品名),此外,作为超声波型多成分浓度计,可以使用富士工业公司生产的商品名为“FUD-1 Model-52”的浓度计。

[0032] 接着,说明使用上述的氟酸回收装置的本发明的回收方法。作为适用于本发明的氟酸废液,可以列举从例如在玻璃或玻璃基板实施蚀刻和洗净或进行铸件的水垢脱落的氟酸利用工序中排出的废液。此氟酸废液,含有二氧化硅成分和金属成分、即通过与被蚀刻材

料等的被处理物成分的反应，作为各种氟化物溶解或结晶化的成分或生成的反应生成物。具体地，含有 Si、B、Al、Ca、Fe、Sr、Zr、K、Na、Mg 等成分。此外，通常作为例如蚀刻液使用的氟酸废液的浓度是 0.1 ~ 20 重量% 左右。

[0033] 在本发明的回收方法中，基本上将预先通过原料通路 (71) 供给蒸发釜 (1) 的氟酸废液作为 1 分批处理。然后，在这样的 1 批的处理中，利用蒸发釜 (1) 加热含有金属成分的氟酸废液，将几乎不含金属成分的粗氟酸作为蒸气取出，同时利用蒸馏塔 (2) 蒸馏粗氟酸，连续地进行回收馏出液的操作。即，本发明的回收方法，包括：利用蒸发釜 (1) 加热氟酸废液，作为蒸气取出粗氟酸的粗氟酸蒸发工序；和利用蒸馏塔 (2) 蒸馏粗氟酸，作为馏出液分离回收水、中间液或规定浓度的精制氟酸的蒸馏工序。

[0034] 在本发明中，蒸馏低浓度的氟酸废液、可以得到共沸浓度以下的期望浓度的精制氟酸，在以下的说明中，举出从浓度 5% 的氟酸废液回收浓度 30% 的精制氟酸的例子。此外，在本发明中，所谓回收水上限浓度是能够作为稀释水广泛利用的回收水的浓度（氟化氢浓度）的上限，所谓精制氟酸回收浓度是在氟酸利用工序中必要的目标浓度，这些浓度根据必须的条件适当设定。

[0035] 在粗氟酸蒸发工序、即利用蒸发釜 (1) 加热氟酸废液的操作中，从氟酸废液以蒸气状态只将几乎不含金属成分的氟酸作为粗氟酸分离。具体的，在蒸发釜 (1) 中，将应处理的、例如浓度 5 重量% 的氟酸废液利用图 2 ~ 图 4 所示的加热单元加热，蒸发分离作为蒸馏原料的粗氟酸。此时，在本发明中，为了防止伴随蒸发釜 (1) 内的氟酸废液的浓缩，该氟酸废液（浓缩废液）中的金属成分析出，在氟酸废液中添加用于抑制金属成分析出的足量的硫酸。

[0036] 硫酸通过硫酸供给通路 (72) 供给蒸发釜 (1)，相对蒸发釜 (1) 的氟酸废液，根据含有的金属成分及其浓度，至少添加足量溶解氟酸废液中的金属成分。作为硫酸的添加方法，可以以一定流量连续添加一定浓度的硫酸，也可以间歇地添加高浓度的硫酸。如上所述，在利用蒸发釜 (1) 的加热操作中，使氟酸蒸发浓缩氟酸废液时，通过添加硫酸，可以在氟酸废液（浓缩废液）中将金属成分维持在溶解状态，因此，可以防止蒸发釜 (1) 中的水垢附着和加热单元的传热效率的下降。

[0037] 在利用蒸发釜 (1) 的加热操作中，在氟酸废液中溶解二氧化硅成分和金属成分，通过以蒸气取出，可以将上述的不含杂质的例如浓度 5 ~ 7 重量% 左右的粗氟酸分离。然后，作为蒸气被分离的粗氟酸，通过粗氟酸通路 (73) 供给蒸馏塔 (2)。

[0038] 在蒸馏工序中，即利用蒸馏塔 (2) 蒸馏粗氟酸的操作中，利用蒸馏塔 (2) 蒸馏从蒸发釜 (1) 供给的蒸气的粗氟酸。利用蒸馏塔 (2) 的蒸馏操作时，通常将系统内的压力保持在大气压以下的规定压力进行。在蒸馏操作中，根据供给的粗氟酸浓度和可以得到的蒸馏塔 (2) 的馏出液浓度，区别回收上述的馏出液。

[0039] 即，在本发明中，通过利用蒸发釜 (1) 的加热操作和利用蒸馏塔 (2) 的蒸馏操作，蒸馏塔 (2) 的馏出液浓度是回收水上限浓度（例如 0.1 重量%）以下时，将该馏出液作为回收水回收且塔底液返回蒸发釜；蒸馏塔 (2) 的馏出液浓度高于上述的回收水上限浓度且小于氟酸回收浓度（例如 30 重量%）时，将该馏出液作为中间液回收；蒸馏塔 (2) 的馏出液的浓度在上述氟酸回收浓度以上时，将该馏出液作为精制氟酸回收。

[0040] 在蒸馏塔 (2) 的蒸馏操作中，如上述粗氟酸的浓度低时（例如浓度 5 ~ 7 重量%

左右时),因为最初在粗氟酸中的水作为蒸气被分离,所以馏出液的浓度在不超过上述回收水上限浓度的范围内,将该馏出液作为回收水回收。具体的,利用蒸馏塔(2)蒸馏分离的蒸气从塔顶取出,通过蒸气通路(82)供给到冷却冷凝器(3),利用该冷却冷凝器液化后,通过冷凝液通路(83)送液到馏出液容器(40),储存在该馏出液容器中。然后,储存于馏出液容器(40)的馏出液,因为在回收水上限浓度以下,所以,通过回收水通路(85)、逐次作为回收水容纳在回收水容器(41)中。

[0041] 另一方面,进行回收水的回收操作时,因为在蒸馏塔(2)的塔底部浓缩的粗氟酸作为塔底液冷凝,所以,此塔底液通过塔底液回流通路(81)返回蒸发釜(1),可以提高蒸发釜(1)的原料氟酸废液的浓度。再者,如上所述,最初的氟酸废液还是如上述的低浓度时,相对蒸发釜(1)的容量可以得到的高浓度精制氟酸的量少,因此从提高运转效率的观点出发,进行回收水的回收时,向蒸发釜(1)补充氟酸废液,使得蒸发釜中的液量成为大致一定的量。如上所述,在回收水的回收操作时,在蒸发釜(1)中补充氟酸废液并且蒸馏塔(2)的浓缩的塔底液返回到蒸发釜(1)中,因此,可以在蒸发釜(1)中储存例如20~30重量%的高浓度氟酸废液。

[0042] 继续利用蒸发釜(1)的加热操作和利用蒸馏塔(2)的蒸馏操作,蒸发釜(1)的氟酸废液的浓度上升,从蒸馏塔(2)的塔顶暂时分离高于回收水上限浓度(例如0.1重量%)且小于氟酸回收浓度(例如30重量%)的氟酸蒸气。因此,馏出液的浓度在上述浓度范围时,将该馏出液作为中间液回收。具体的,与回收水时同样,将利用蒸馏塔(2)蒸馏分离并且以冷却冷凝器(3)液化的馏出液送液到馏出液容器(40)中,在该馏出液容器中储存,然后,通过中间液通路(86),逐次作为中间液容纳在中间液容器(42)中。

[0043] 再者,继续利用蒸发釜(1)的加热操作和利用蒸馏塔(2)的蒸馏操作,从蒸馏塔(2)的塔顶分离高浓度的氟酸蒸气。此时,馏出液的浓度为氟酸回收浓度(例如30重量%)以上时,将该馏出液作为精制氟酸回收。具体的,与回收水和中间液时同样,将利用蒸馏塔(2)蒸馏分离且以冷却冷凝器(3)液化的馏出液送液到馏出液容器(40)中,在该馏出液容器中储存,然后,通过精制氟酸通路(87),逐次的作为精制氟酸容纳在精制氟酸容器(43)中。

[0044] 此外,进行如上述一系列的加热蒸馏操作时,储存在馏出液容器(40)中的部分馏出液,通过回流通路(84)作为回流,以一定流量返回蒸馏塔(2)中。此外,在中间液回收和精制氟酸回收时,关闭塔底液回流通路(81),蒸馏塔(2)内的含有塔藏量部分(浓缩精制的氟酸)的塔底液直到分批处理结束时都保持在蒸馏塔(2)内。然后,在下次分批处理时,通过使得上述的塔底液返回到蒸发釜(1),可以提高回收率。

[0045] 回收水、中间液和精制氟酸的回收操作,如上所述,通过切换回收水通路(85)、中间液通路(86)和精制氟酸通路(87)进行,这些通路的切换操作,为了弥补应答时间的偏移,通过在各目标浓度(回收水上限浓度和氟酸回收浓度)上设定上限值与下限值控制。结束如上所述的1个分批处理时,含有金属成分的浓缩的氟酸废液残留在蒸发釜(1)中,但此氟酸废液作为浓缩废液从蒸发釜(1)的底部,通过废液排出通路(74)排出,送液到除害装置进行无害化处理。

[0046] 通过上述的蒸馏和回收操作,从例如浓度是5重量%左右的氟酸废液,可以回收浓度小于0.1重量%的回收水、浓度为20%左右的中间液和浓度为30%以上的精制氟酸。

在精制氟酸容器 (43) 中得到的精制氟酸,通过精制氟酸取出通路 (93) 供给到例如利用氟酸的工序。此外,最初得到的回收水容器 (41) 的回收水,通过回收水取出通路 (91),根据需要供给到氟酸的利用工序等。

[0047] 在中间液容器 (42) 中回收的中间液,在下次分批处理中供给到蒸发釜 (1)。在下次处理时,通过将回收的中间液供给到蒸发釜 (1)、在氟酸废液中混合,可以进一步提高回收率。此外,在利用得到的精制氟酸容器 (43) 的精制氟酸时,通过分离回收的回收水容器 (41) 的回收水将精制氟酸稀释到规定浓度,也可以有效地利用回收水。其中,在本发明中,如上所述,基于蒸馏塔 (2) 的馏出液浓度切换回收操作,因此作为原料的蒸发釜 (1) 的氟酸废液的浓度高于氟酸回收浓度时,在蒸馏操作时,选择精制氟酸通路 (87),从最初回收精制氟酸。

[0048] 如上所述,根据本发明的回收方法,利用蒸发釜 (1) 从氟酸废液蒸发粗氟酸时,在氟酸废液中添加硫酸,使金属成分溶解在浓缩的氟酸废液(浓缩废液)中,可以防止蒸发釜 (1) 的氟酸废液中的金属成分析出,由此可以防止蒸发釜 (1) 中的水垢且可以防止传热效率的下降。其次,利用蒸馏塔 (2) 进一步蒸馏杂质少的粗氟酸,因此可以以高收率回收杂质更少的精制氟酸。

[0049] 此外,根据本发明的回收方法,使用 1 组蒸发釜 (1) 和蒸馏塔 (2),根据蒸馏塔 (2) 的馏出液浓度切换回收操作,可以分别回收在氟酸利用工序中能够用于稀释等的回收水,具有低于氟酸回收浓度的低浓度的、在下次分批处理能够作为原料使用的中间液,和氟酸回收浓度的精制氟酸。换言之,只组合各 1 个蒸发釜 (1) 和蒸馏塔 (2) 就可以构成氟酸回收装置,其次,没有如现有制造氟酸的方法制造氟化氢,从氟酸废液将氟酸直接作为粗氟酸取出,切换回收操作回收浓缩的精制氟酸,因此可以简化装置。由此,可以在玻璃基板蚀刻等利用氟酸的工序中,很容易在现场回收氟酸。

#### [0050] 实施例

[0051] 使用图 1 所示的氟酸回收装置,从玻璃基板的蚀刻工序排出的氟酸废液回收精制氟酸。在氟酸回收装置中,蒸发釜 (1) 的有效容积是 1000cc、蒸馏塔 (2) 的有效容积是 300cc。作为处理的氟酸废液,准备浓度为 10 重量%,Si、B、Al、Ca、Zt 等的金属成分浓度是 1 重量% 的废液。

[0052] 在蒸发釜 (1) 中的加热操作中,在 100Torr 的压力条件下、在 74℃ 加热 800cc 的氟酸废液,将粗氟酸作为蒸气回收、供给到蒸馏塔 (2)。此时,在蒸发釜 (1) 中、以 3cc/ 小时的流量、合计添加 12cc 的 98% 硫酸。另一方面,在蒸馏塔 (2) 的蒸馏操作中,将回收水上限浓度设定为 200ppm、将氟酸回收浓度设定为 10 重量%,蒸馏粗氟酸,最初回收回收水。此外,在回收水的分离时,利用蒸馏塔 (2) 分离的塔底液通过塔底液回流通路 (81) 返回蒸发釜 (1),提高蒸发釜 (1) 的氟酸废液的浓度,同时将在蒸发釜 (1) 中作为原料的氟酸废液补充到合计是 1600cc。由上述的回收水的回收操作,可以在回收水容器 (41) 得到 1201cc 的回收水。

[0053] 接着,在蒸馏塔 (2) 的蒸馏操作中,馏出液的浓度达到 200ppm,因此关闭塔底液回流通路 (81),同时将馏出液的通路切换到中间液通路 (86)、将中间液回收到中间液容器 (42) 中。在中间液的回收操作中,在中间液容器 (42) 中可以得到 350cc 浓度为 3.0 重量% 的中间液。再继续蒸馏操作,当馏出液的浓度达到 10 重量%,将馏出液的通路切换到精制

氟酸通路 (87), 将精制氟酸回收到精制氟酸容器 (43) 中。其结果, 在精制氟酸容器 (43) 中可以得到 680cc 浓度 25 重量% 的精制氟酸。

[0054] 然后, 将上述一系列操作反复 10 批后, 检查蒸发釜 (1)、蒸馏塔 (2) 及配管类, 确认没有产生水垢。此外, 测定在精制氟酸容器 (43) 中回收的精制氟酸的杂质, 金属成分浓度是 0.1ppm 以下。

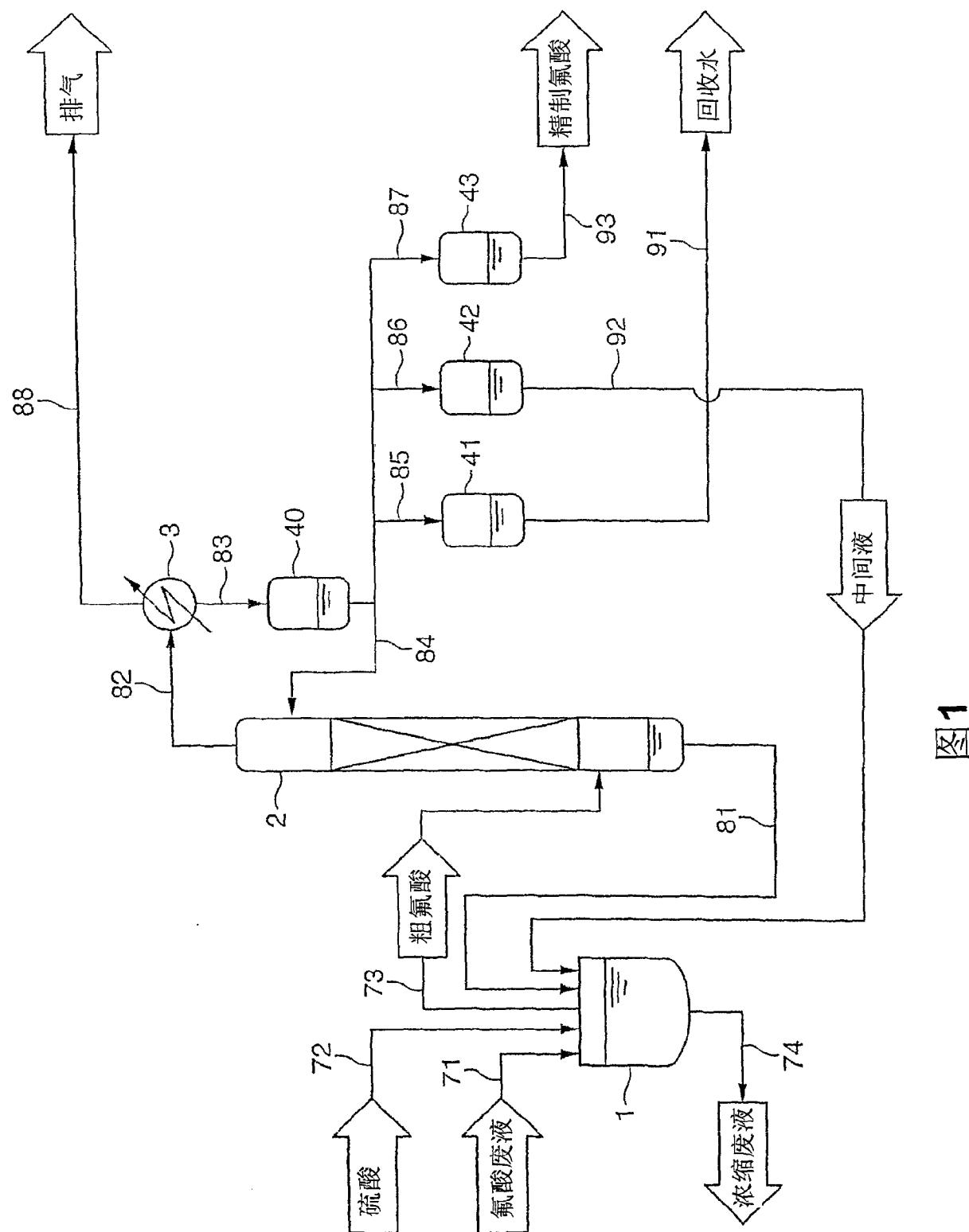


图1

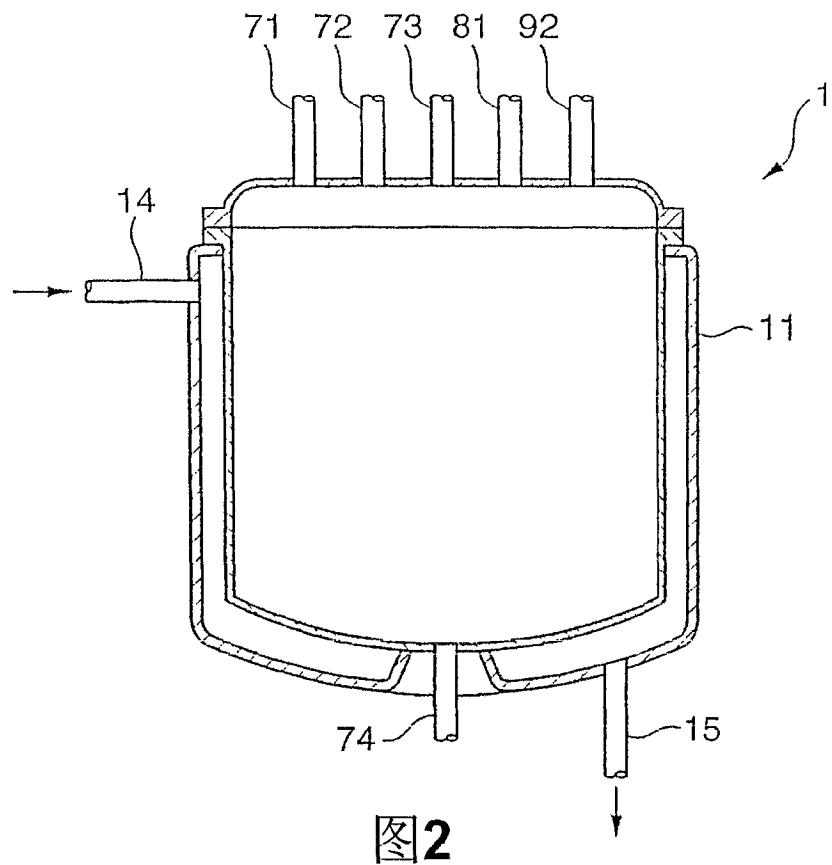


图2

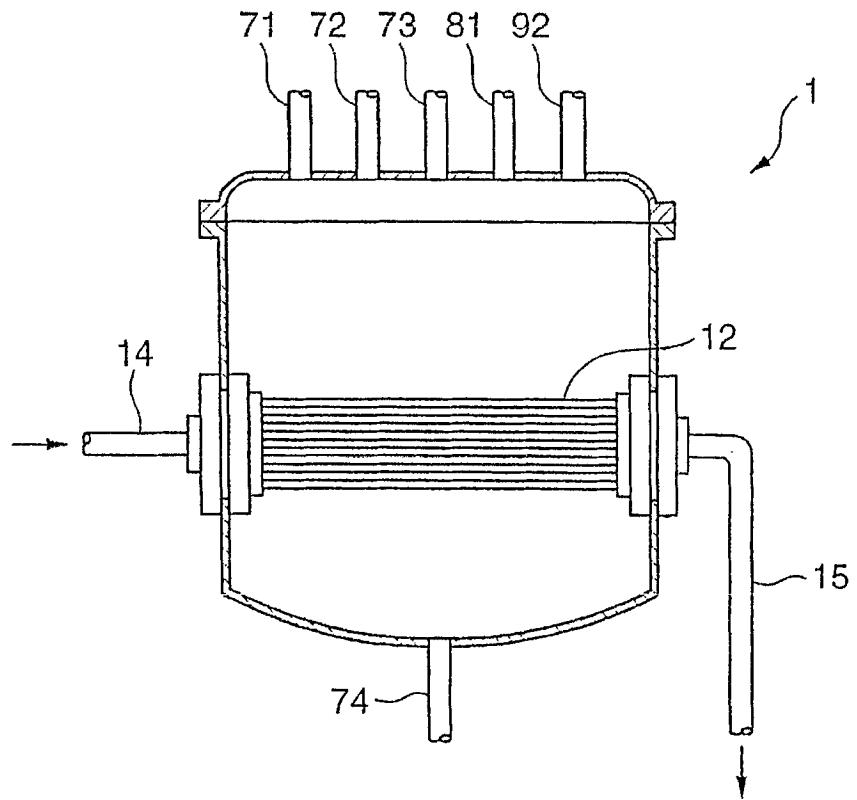


图 3

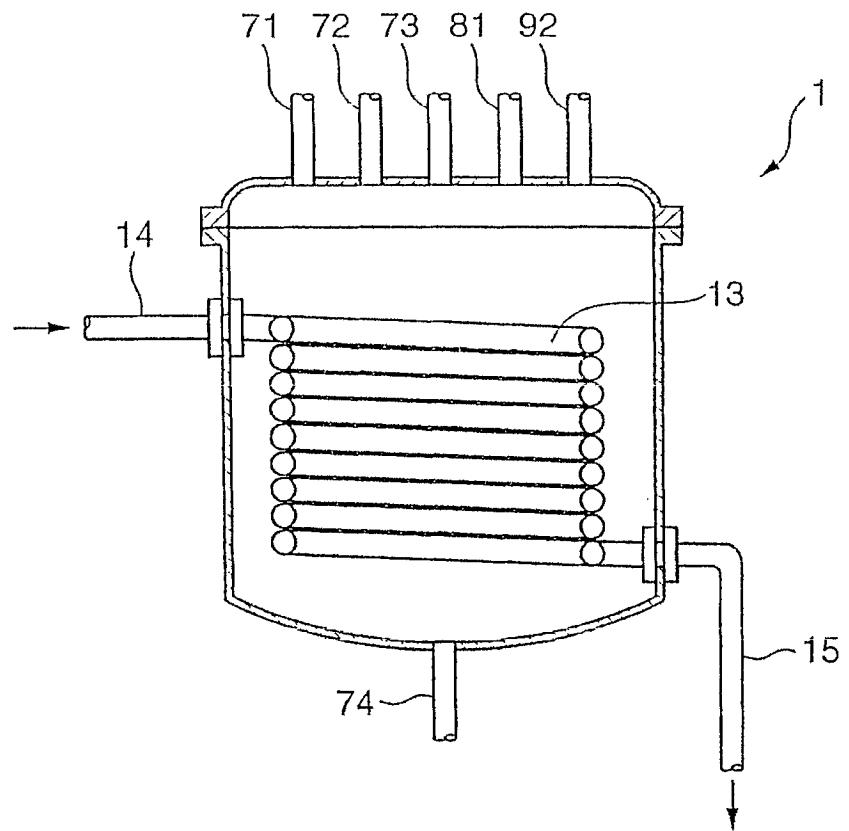


图 4