(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102674254 B
(45)授权公告日 2014.12.03

(21)申请号 201210054230.7
(22)申请日 2012.03.02
(30)优先权数据
2011-046718 2011.03.03 JP
(73)专利权人 精工爱普生株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 山本秀树
(74)专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
代理人 朱梅 刘晔
(51)Int.Cl.
C01B 7/19(2006.01)
(56)对比文件
CN 1180043 A,1998.04.29, 摘要.
CN 201253537 Y,2009.06.10, 摘要.

审查员 张伟

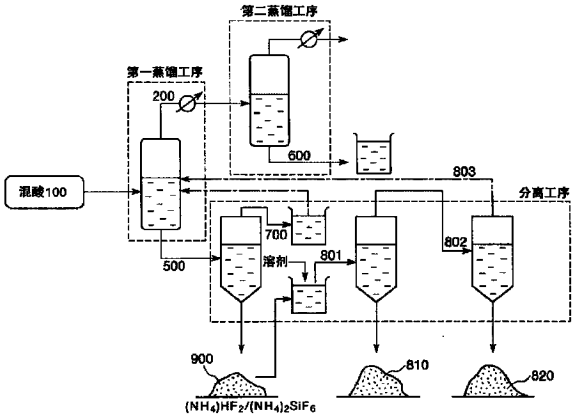
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

分离方法以及分离装置

(57)摘要

本发明提供一种分离方法以及分离装置，其能够从至少含有氢氟酸、氟氢化铵、硅以及水的混酸中，简单地分离出高纯度的氢氟酸。所述分离方法从至少含有氢氟酸、氟氢化铵、硅以及水的混酸(100)中分离出氢氟酸，其包括：第一蒸馏工序，通过对混酸(100)进行蒸馏，从而对含有氢氟酸以及水的馏出液(200)进行回收，并回收包含氟氢化铵以及硅的残留液(500)；第二蒸馏工序，通过对馏出液(200)进行蒸馏，从而从馏出液(200)中主要分离出水，进而回收与馏出液(200)相比氢氟酸的浓度较高的残留液(600)。



CN 102674254 B

1. 一种分离方法，其特征在于，从至少含有氢氟酸、氟氢化铵、硅以及水的混酸中分离出所述氢氟酸，其包括：

第一蒸馏工序，通过对所述混酸进行蒸馏，从而回收含有所述氢氟酸以及水的第一液体以作为馏出液，并回收含有所述氟氢化铵以及所述硅的第二液体以作为残留液；

第二蒸馏工序，通过对所述第一液体进行蒸馏，从而从所述第一液体中主要分离出所述水，进而回收与所述第一液体相比所述氢氟酸的浓度较高的第三液体以作为残留液。

2. 如权利要求 1 所述的分离方法，其中，

将所述第二蒸馏工序中的所述第一液体的加热温度设为，低于所述第一蒸馏工序中的所述混酸的加热温度的设定温度。

3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的分离方法，其中，

从所述第二液体中结晶含有所述氟氢化铵以及所述硅的固体，

并且将从所述第二液体中分离了所述固体而得的第四液体、与所述混酸一起再次通过所述第一工序而进行处理。

4. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的分离方法，其中，

所述第一蒸馏工序在对所述混酸进行搅拌的同时进行。

5. 如权利要求 1 所述的分离方法，其中，

包括分离工序，从含有所述氟氢化铵以及所述硅、且从所述第二液体中结晶出的固体中，分离所述氟氢化铵。

6. 如权利要求 5 所述的分离方法，其中，

在所述分离工序中，通过结晶法而从所述固体中分离所述氟氢化铵。

7. 如权利要求 5 所述的分离方法，其中，

在所述分离工序中，包括：第一结晶工序，所述第一结晶工序通过准备使所述固体溶解的溶液，并使所述溶液冷却至预定温度来进行；第二结晶工序，所述第二结晶工序在低于所述第一结晶工序的温度的温度下进行。

8. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的分离方法，其中，

所述混酸为，通过对含有硅的材料进行蚀刻处理而产生的蚀刻废液。

9. 一种分离装置，其特征在于，

应用了权利要求 1、2、5 中任意一项所述的分离方法。

分离方法以及分离装置

技术领域

[0001] 本发明涉及分离方法以及分离装置。

背景技术

[0002] 一直以来，作为蚀刻液，已知包含氢氟酸和氟化铵的制品。此外，从这种蚀刻液、以及用于蚀刻后的蚀刻废液中回收氢氟酸（氟）的技术也已广为人知（例如，参照专利文献1）。

[0003] 专利文献1中记载了如下方法，即，通过使碳酸钙与包含氢氟酸和氟化铵的蚀刻液反应，从而以二氧化硅含有率较少的高纯度氟化钙的形式而回收氟，再由回收的氟化钙再次制造蚀刻液用的氢氟酸。

[0004] 但是，在这种方法中，无法从蚀刻液中直接分离、回收氢氟酸。即，以氟化钙的形式回收后，需要将该氟化钙制成氢氟酸的工序，因而无法进行高效的回收。此外，从蚀刻废液起到制造出新的蚀刻液（氢氟酸）为止的工序较多，在其中途会大量地产生二次废液。因此，还存在环境性较差的问题。此外，由于工序较多，因此还存在装置结构大型化、复杂化的问题。

[0005] 专利文献1：日本特开平5-170435号公报

发明内容

[0006] 本发明的目的在于，提供一种能够从至少含有氢氟酸、氟氢化铵、硅以及水的混酸中简单地分离出高纯度的氢氟酸的分离方法以及分离装置。

[0007] 本发明是为了解决上述课题的至少一部分而完成的发明，其能够通过以下的方式或应用例来实现。

[0008] 应用例1

[0009] 本发明的分离方法为，从至少含有氢氟酸、氟氢化铵、硅以及水的混酸中分离出所述氢氟酸的方法，其特征在于，包括：

[0010] 第一蒸馏工序，通过对所述混酸进行蒸馏，从而回收含有所述氢氟酸以及水的第一液体以作为馏出液，并回收含有所述氟氢化铵以及所述硅的第二液体以作为残留液；

[0011] 第二蒸馏工序，通过对所述第一液体进行蒸馏，从而从所述第一液体中主要分离出所述水，进而回收与所述第一液体相比所述氢氟酸的浓度较高的第三液体以作为残留液。

[0012] 由此，能够从混酸中简单且以比较高的浓度分离、回收高纯度的氢氟酸。

[0013] 应用例2

[0014] 在本发明的分离方法中，优选为，所述第二蒸馏工序中的所述第一液体的加热温度设为，低于所述第一蒸馏工序中的所述混酸的加热温度的设定温度。

[0015] 由此，在从第一液体中去除水分时，能够减少由于被混入所去除的馏出液中而与水分一同被去除的氢氟酸的量。因此，能够提高氢氟酸的收率。

[0016] 应用例 3

[0017] 在本发明的分离方法中，优选为，从所述第二液体中结晶含有所述氟氢化铵以及所述硅的固体，

[0018] 并且将从所述第二液体中分离了所述固体而得的第四液体、与所述混酸一起再次通过所述第一工序而进行处理。

[0019] 由此，能够从混酸中分离、回收更多的氢氟酸。

[0020] 应用例 4

[0021] 在本发明的分离方法中，优选为，所述第一蒸馏工序在对所述混酸进行搅拌的同时进行。

[0022] 由此，使蒸馏罐内的结晶得到抑制。

[0023] 应用例 5

[0024] 在本发明的分离方法中，优选为，包括从所述固体中分离所述氟氢化铵的分离工序。

[0025] 由此，能够从混酸中进一步分离、回收氟氢化铵。

[0026] 应用例 6

[0027] 在本发明的分离方法中，优选为，在所述分离工程中，通过结晶法从所述固体中分离所述氟氢化铵。

[0028] 由此，能够简单地进行氟氢化铵的分离。

[0029] 应用例 7

[0030] 在本发明的分离方法中，优选为，在所述分离工程中，包括：第一结晶工序，第一结晶工序通过准备使所述固体溶解的溶液，并使所述溶液冷却至预定温度来进行；第二结晶工序，所述第二结晶工序在低于所述第一结晶工序的温度的温度下进行。

[0031] 由此，能够分离、回收更高纯度的氟化铵。

[0032] 应用例 8

[0033] 在本发明的分离方法中，优选为，所述混酸为通过对含有硅的材料进行蚀刻处理而产生的蚀刻废液。

[0034] 由此，能够对蚀刻废液进行再利用，且能够实现蚀刻处理的低成本化。此外，由于能够减少被废弃的废液的量，因此在环境方面较为优异。

[0035] 应用例 9

[0036] 本发明的分离装置的特征在于，应用了本发明的分离方法。

[0037] 由此，能够提供从混酸中分离、回收高纯度的氢氟酸或氟氢化铵的装置。

附图说明

[0038] 图 1 为本发明的优选实施方式所涉及的分离装置的示意图。

[0039] 图 2 为用于对本发明的优选实施方式所涉及的分离方法进行説明的示意图。

[0040] 图 3 为用于对实施例进行说明的表。

[0041] 图 4 为用于对实施例进行说明的表。

[0042] 图 5 为用于对实施例进行说明的表。

具体实施方式

[0043] 以下，基于附图所示的优选实施方式，对本发明的分离方法以及分离装置进行详细说明。

[0044] 图 1 为本发明的优选实施方式所涉及的分离装置的示意图；图 2 为用于对本发明的优选实施方式所涉及的分离方法进行説明的示意图；图 3 ～图 5 为用于对实施例进行说明的表。

[0045] 1. 分离装置

[0046] 首先，对分离装置 1 的结构进行说明。

[0047] 图 1 所示的分离装置 1 对蒸馏装置进行了例示，且以分批式的分离方法作为一个示例而进行以下说明，其中，所述分批式的分离方法为，向回收容器 300 取出从各个工序的蒸馏装置得到的馏出液，或者从蒸馏罐取出残留液，将上述馏出液以及残留液转移至下一工序的蒸馏装置的供给部。但是，也可以构成为，排列多个上述的蒸馏装置，并通过输液管对装置之间进行连接，从而通过阀门操作而以直通 (inline) 方式进行分离的分离方法。

[0048] 这种分离装置 1 为，用于从含有氢氟酸 [HF]、氟氢化铵 [$(NH_4)HF_2$]、硅 [Si] 以及水 [H_2O] 的混酸 100 中，分别以高纯度且比较高的浓度而分离、回收氢氟酸和氟氢化铵的装置（蒸馏装置）。另外，所述硅在混酸 100 内，以硅化合物、具体而言以氟硅酸铵 [$(NH_4)_2SiF_6$)] 的形式存在。

[0049] 混酸 100 例如为蚀刻废液。具体而言，例如为，通过包含氢氟酸以及氟氢化铵的蚀刻液而对包含硅的部件进行蚀刻处理之后的废液。作为包含该硅的部件，可以列举出：例如各种玻璃、水晶等。

[0050] 在这种混酸 100 中，在蚀刻处理中未反应的氢氟酸以及氟氢化铵以各自的成分而大量残留。因此，可以通过分别将它们单独回收，从而再次作为蚀刻液的成分来进行使用。

[0051] 如此，通过从蚀刻废液中分离未反应的蚀刻成分，从而能够实现蚀刻废液的再利用，且能够实现蚀刻处理的低成本化。此外，由于被废弃处理的蚀刻废液的量减少，因此能够发挥优异的环境性。

[0052] 虽然混酸 100 中的分离前的氢氟酸的浓度不被特别限定，但是例如约为 10 ～ 20wt％。此外，虽然混酸 100 中的分离前的氟氢化铵的浓度不被特别限定，但是例如约为 25 ～ 35wt％。此外，虽然混酸 100 中的分离前的硅的浓度不被特别限定，但是例如约为 0.1 ～ 1.0wt％。

[0053] 在此，混酸 100 中的氢氟酸、氟氢化铵、硅的浓度能够以如下方式来求出。

[0054] 硅的浓度测定

[0055] 使用 IPC 发射光谱装置（例如，（株）岛沣制作所制，产品名“ICPS-7510”）进行混酸 100 中所含有的金属元素的定性以及定量分析。由此，由于混酸 100 中的金属原子仅为硅，因此，能够求出混酸 100 中的硅的浓度 A(mol/l)。

[0056] 氟氢化铵的浓度测定

[0057] 使用紫外 - 可见分光光度计（例如，（株）岛沣制作所制，产品名“IUV-1240”）实施靛酚蓝吸收光度法，由此，能够求出混酸 100 中的氟氢化铵以及氟硅酸铵所具有的 (NH_4^+) 的总计浓度 B(mol/l)。如上文所述，由于混酸 100 中的硅以氟硅酸铵的形式存在，通过从总计浓度 B 减去氟硅酸铵所具有的 (NH_4^+) 浓度 2A，从而能够求出混酸 100 中的氟氢化铵的浓

度 C(mol/l)。即，C = B-2A。

[0058] 氢氟酸的浓度测定

[0059] 使用电位自动滴定装置（例如，京都电子工业（株）制，产品名“AT-510”）对混酸 100 的酸浓度进行测定。具体而言，通过利用 0.1mol/dm^3 氢氧化钠水溶液进行中和滴定，从而对混酸 100 的酸浓度进行测定。由此，能够求出混酸 100 中的氢氟酸、氟氢化铵以及氟硅酸铵所具有的总计酸浓度 D。在上文所述中，由于已知混酸 100 中的氟硅酸铵浓度 A 以及氟氢化铵浓度 B，因此通过从总计酸浓度 D 减去氟硅酸铵所具有的酸浓度 4A、氟氢化铵所具有的酸浓度 B，从而能够求出混酸 100 中的氢氟酸浓度 E(mol/l)。即，E = D-4A-B。

[0060] 以上，对混酸 100 中的氢氟酸、氟氢化铵、硅的浓度的测定方法的一个示例进行了说明。

[0061] 如图 1 所示，本实施方式的分离装置 1 具有：蒸馏罐（蒸馏容器）11；供给部 12，其向蒸馏罐 11 供给混酸 100；加热部 13，其对蒸馏罐 11 进行加热；搅拌单元 14，其对蒸馏罐 11 内的混酸 100 进行搅拌；冷却部 15，其对由蒸馏罐 11 生成的蒸气进行冷却而得到馏出液 200；回收部 16，其对馏出液 200 进行回收；废气处理单元 17。

[0062] 在构成分离装置 1 的各个部分中，能够与混酸 100 接触的部分均具有耐酸性。在本实施方式中，通过使能够与混酸 100 接触的部位由聚四氟乙烯 (PTFE) 构成，从而赋予了耐酸性。

[0063] 另外，作为赋予耐酸性的方法并不限定于上述方法，例如也可以采用，使能够与混酸 100 接触的部位由氯乙烯树脂、丙烯酸树脂等的耐酸性塑料构成的方法、或者在由金属材料构成的主体的表面上涂敷氟类树脂而构成的方法。由于这些金属与耐酸性树脂的混合材料的导热性良好，因此通过来自外部的加热、冷却而进行的液温调整能够在短时间内进行，因而比较方便。

[0064] 供给部 12

[0065] 供给部 12 中贮留有混酸 100。这种供给部 12 被设置在蒸馏罐 11 的上方。在连通供给部 12 和蒸馏罐 11 的流道的中途设置有旋塞 181，通过对该旋塞 181 进行操作，从而能够向蒸馏罐 11 供给被贮留在供给部 12 中的混酸 100，或者反之停止该供给。

[0066] 蒸馏罐 11

[0067] 蒸馏罐 11 是用于对混酸 100 进行蒸馏的槽。在这种蒸馏罐 11 中，形成有将产生的蒸气向冷却部 15 引导的引导通道 111。此外，在蒸馏罐 11 内设置有，对混酸 100 的温度进行测量的温度計 191、和对流过引导通道 111 内的蒸气的温度进行测量的温度计 192。

[0068] 加热部 13

[0069] 加热部 13 具有经由蒸馏罐 11 而对混酸 100 进行加热的功能。作为加热部 13，例如可以由如本实施方式这样以覆盖蒸馏罐 11 的下侧部分的方式而设置的覆套式加热器构成。这种加热部 13 能够根据温度計 191、192 的检测结果对其驱动进行控制，以使混酸 100 以及蒸气的温度达到预定温度。

[0070] 另外，作为加热部 13，只要能够对混酸 100 进行加热，则并不限定于上述的结构。

[0071] 搅拌单元 14

[0072] 分离装置 1 优选具有搅拌单元 14。

[0073] 搅拌单元 14 具有对蒸馏罐 11 内的混酸 100 进行搅拌的功能。通过在利用搅拌单

元 14 对混酸 100 进行搅拌的同时进行蒸馏，从而在混酸 100 内使物质移动得到促进，进而能够抑制固体（固体成分）的结晶等。特别是，能够抑制由于液面或者容器的内壁附近的浓度的局部集中而引起的结晶等。

[0074] 这种搅拌单元 14 具有，被配置于蒸馏罐 11 内的搅拌棒（搅拌棒）141、和装载有蒸馏罐 11 以及加热部 13 的加热搅拌机（搅拌装置）142，并且被构成为，通过利用加热搅拌机 142 使搅拌棒 141 旋转，从而对混酸 100 进行搅拌。

[0075] 另外，也可以使用不具有加热单元的搅拌器来代替具备加热单元的加热搅拌机 142。此外，即使不具备搅拌器，也可以通过对容器的壁面施加振动等的物理方法使蒸馏罐 11 内的液体流动，从而进行搅拌。

[0076] 冷却部 15

[0077] 冷却部 15 具有，对通过加热混酸 100 而生成的蒸气进行冷却，从而得到馏出液 200 的功能。作为这种冷却部 15，通常可以使用众所周知的冷却管。即，冷却部 15 被构成为，具有内管 151 和外管 152，且蒸气流过内管 151 内，而冷却水在内管 151 和外管 152 之间流过。由此，流过内管 151 内的蒸气被冷却水冷却而进行液化，从而能够得到馏出液 200。

[0078] 另外，只要能够得到馏出液 200，则内管 151 的长度或冷却水的温度等不被特别限定。

[0079] 回收部 16

[0080] 回收部 16 与冷却部 15 连接，且具有对馏出液 200 进行回收的功能。在这种回收部 16 的底部设置有旋塞 182，通过对该旋塞 182 进行操作，从而能够将积存于回收部 16 中的馏出液 200 排出至分离装置 1 的外部（例如，图 1 所示的这种回收容器 300）。

[0081] 废气处理单元 17

[0082] 废气处理单元（气体清洗部）17 具有，对没有被冷却部 15 液化的废气进行中和处理的功能。这种废气处理单元 17 具有收纳有水或碱性清洗液 400 的容器，通过将废气引导至清洗液 400 内，从而进行废气的中和处理。

[0083] 以上，对分离装置 1 的结构进行了说明。

[0084] 2. 氢氟酸的分离方法

[0085] 接下来，对从混酸 100 中分离、回收氢氟酸的方法（本发明的分离方法）进行说明。

[0086] 在图 2 中示出了示意图的本发明的分离方法，具有第一蒸馏工序和第二蒸馏工序。以下所说明的分离方法为，在第一蒸馏工序中从混酸 100 中取出馏出液 200 后，在第二蒸馏工序中从该馏出液 200 中取出残留液 600 的分离方法。可以采用如下方式中的任一种方式，即，在第一蒸馏工序结束后，通过实施第二蒸馏工序的分批方式来进行处理的方法；将第一蒸馏工序和第二蒸馏工序中各自所使用的蒸馏装置并排设置，并通过输液管而对它们之间进行连接，从而通过阀门操作以及泵操作等进行处理的直通方式。

[0087] 第一蒸馏工序

[0088] 例如，从供给部 12 向蒸馏罐 11 供给混酸 100，并通过利用加热部 13 将混酸 100 加热至预定温度，从而在大气压下对混酸 100 进行蒸馏。此时，也可以通过搅拌单元 14 对蒸馏罐 11 内的混酸 100 进行搅拌。作为混酸 100 的加热温度（所述预定温度），虽然其不被特别限定，但例如为约 120 ～ 140℃。

[0089] 由此，从混酸 100 中主要蒸发水和氢氟酸，且这些蒸气分别经由引导通道 111 而到达冷却部 15。到达冷却部 15 的蒸气被冷却部 15 冷却而成为馏出液（第一液体）200，进而被回收至回收部 16。被回收至回收部 16 的馏出液 200 为，以水和氢氟酸为主要成分的浓度比较低的氢氟酸（氢氟酸水溶液）。

[0090] 在此，作为馏出液 200 的氢氟酸浓度，虽然其不被特别限定，但优选为，在将混酸 100 的氢氟酸浓度设为 A(wt％）时，为约 0.75A ～ 1.1A(wt％）。

[0091] 此外，作为馏出液 200 回收的氢氟酸的收率（％）、即 {（馏出液 200 中所含有的氢氟酸的量 / 混酸 100 中所含有的氢氟酸的量）×100} 优选为，约大于等于 55％。由此，能够使作为馏出液 200 回收的氢氟酸的量充足。

[0092] 此外，馏出液 200 的蒸馏量（％），即（馏出液 200 的重量 / 混酸 100 的重量）×100} 虽然不被特别限定，但优选为约 55 ～ 70％。由此，能够在确保装置的安全性的同时，得到充足的量的馏出液 200。

[0093] 通过充分地进行这种第一蒸馏工序，能够从混酸 100 中分离水和氢氟酸。

[0094] 第二蒸馏工序

[0095] 在上文所述的第一蒸馏工序完成之后，从蒸馏罐 11 中排出存在于蒸馏罐 11 中的残留液（第二液体）500，并转移至未图示的回收容器中。另外，该残留液 500 如后文所述供其他的处理使用。

[0096] 接下来，在空的蒸馏装置 1 中，从供给部 12 向蒸馏罐 11 供给上述的馏出液 200，通过利用加热部 13 而将馏出液 200 加热至预定温度，从而在大气压下对馏出液 200 进行蒸馏。此时，也可以通过搅拌单元 14 对蒸馏罐 11 内的馏出液 200 进行搅拌。作为馏出液 200 的加热温度（所述预定温度），虽然其不被特别限定，但例如为约 100 ～ 120℃。

[0097] 由此，水和少量的氢氟酸从馏出液 200 中蒸发，且其蒸气经由引导通道 111 而到达冷却部 15。到达冷却部 15 的蒸气被冷却部 15 冷却，从而浓度比较低的氢氟酸被回收至回收部 16。

[0098] 通过充分地进行这种第二蒸馏工序，从而能够从馏出液 200 中分离出与氢氟酸相比较多的水。即，能够将馏出液 200 浓缩，从而第二蒸馏工序结束而残存于蒸馏罐 11 内的残留液（第三液体）600，将成为氢氟酸浓度高于馏出液 200 的氢氟酸（氢氟酸水溶液）。

[0099] 特别是，通过与第一蒸馏工序中的混酸 100 的加热温度相比，第二蒸馏工序中的馏出液 200 的加热温度设定得较低，从而当从馏出液 200 中去除水分时，能够减少由于被混入所去除的馏出液中而与水分一同被去除的氢氟酸的量。因此，能够提高氢氟酸的收率。

[0100] 在此，作为残留液 600 的氢氟酸浓度，虽然其不被特别限定，但优选为，在将混酸 100 的氢氟酸浓度设为 A(wt％）时，为约 2.0A ～ 3.0A(wt％）。

[0101] 此外，作为残留液 600 来回收的氢氟酸的收率（％）、即 {（残留液 600 中所含有的氢氟酸的量 / 混酸 100 中所含有的氢氟酸的量）×100} 优选为，约 30％以上。由此，能够使作为残留液 600 来回收的氢氟酸的量充足。

[0102] 通过如上操作而得到的残留液 600（氢氟酸）能够再次作为蚀刻液来使用。当作为蚀刻液来进行利用时，例如可以与新的蚀刻液混合而使用。此外，还可以将残留液 600 用于，对新的蚀刻液的氢氟酸浓度进行调节的用途。

[0103] 以上，对从混酸 100 中分离出氢氟酸的方法进行了说明。

[0104] 根据这种方法，能够简单且有高效地从混酸中分离、回收浓度比较高的高纯度的氢氟酸。此外，由于通过将从蚀刻废液中分离、回收的药品进行混合，从而能够生成新的蚀刻液，因此能够实现蚀刻废液的再利用，进而能够实现蚀刻处理的低成本化。此外，由于没有进行再利用而被废气处理的蚀刻废液的量减少，因此还能够发挥优异的环境性。

[0105] 3. 氟氢化铵的分离方法

[0106] 从上文所述的氢氟酸的分离方法的中途得到的残留液 500 中，能够分离、回收氟氢化铵。以下，基于图 2 对该分离方法进行说明。

[0107] 通过冷却等，而对在上文所述的第一蒸馏工序中得到的残留液 500 进行结晶，从而析出包含氟氢化铵以及氟硅酸铵的固体。另外，根据来自混酸 100 的水的蒸发量，有时也会出现即使不进行所述冷却，也析出包含氟氢化铵以及氟硅酸铵的固体 900 的情况。

[0108] 因此，首先，从残留液 500 中分离固体 900。作为分离方法，虽然其不被特别限定，但例如可以使用一般的沉淀法。即，通过使固体 900 在残留液 500 中沉淀，从而能够从残留液 500 中分离出固体 900。

[0109] 在此，从残留液 500 中分离了固体 900 而得的液体（第四液体）700 中，残留有在第一蒸馏工序中未完全分离的氢氟酸。因此，可以使这种液体 700 返回供给部 12，并与混酸 100 一起再次通过第一蒸馏工序而进行处理。由此，能够从混酸 100 中进一步分离、回收更多的氢氟酸。另外，此处理为优选的处理，而并非必须，因此图 2 中的箭头以单点划线表示。

[0110] 接下来，在使固体 900 干燥之后，使该固体 900 完全溶解在例如水等的溶剂（约 50 ～ 70℃）中，而得到溶液（第五液体）801。以下，分两阶段对该溶液 801 进行冷却，并利用溶解度的不同，从而在各个阶段析出氟氢化铵以及氟硅酸铵的重量比不同的固体。

[0111] 首先，将溶液 801 冷却至约 35 ～ 60℃（第一结晶工序）。由此，在溶液 801 内析出固体 810。接下来，在从溶液 801 中去除固体 810 之后（将从溶液 801 中去除了固体 810 而得的溶液称为“溶液 802”），将溶液 802 冷却至约 5 ～ 20℃（第二结晶工序）。由此，在溶液 802 内析出固体 820。

[0112] 在干燥了的固体 810 中，例如，含有约 70 ～ 80wt％的氟氢化铵，且含有约 20 ～ 30wt％的氟硅酸铵。此外，在干燥了的固体 820 中，含有约 95 ～ 99wt％的氟氢化铵，且含有约 1 ～ 5wt％的氟硅酸铵。

[0113] 以此方式，通过析出固体 820，从而能够从混酸 100 中以高浓度（高纯度）分离、回收氟氢化铵。

[0114] 另外，根据求出的氟氢化铵的浓度，在第一结晶工序中就足够的情况下，也可以不进行第二结晶工序，而将所得的固体 810 作为新的蚀刻液的原料。

[0115] 在此，在从溶液 802 中去除了固体 820 而得的溶液 803 中，残留有在本工序中没有完全分离的氟氢化铵。因此，可以使这种溶液 803 返回供给部 12，并与混酸 100 一起再次通过第一蒸馏工序而进行处理。由此，能够进一步分离、回收更多的氟氢化铵。

[0116] 以上，虽然基于图示的实施方式对本发明的分离方法以及分离装置进行了说明，但本发明的分离方法以及分离装置并不限定于此，而可以附加其他的任意的结构物或工序。此外，虽然对多个蒸馏工程和结晶工程的组合进行了说明，但即使仅实施使用多个蒸馏工程而将氢氟酸分离的分离方法，也能够提供环境性良好的再生技术。

[0117] 实施例

[0118] 以下，对本发明的具体的实施例进行说明。

[0119] 实施例 1

[0120] 准备了作为蚀刻废液的混酸。另外，该混酸的分离前的氢氟酸浓度为 12.6wt％，氟氢化铵的分离前的浓度为 27.6wt％，硅的分离前的浓度为 0.4wt％，剩余几乎都为水。这些浓度的测定是使用上述的装置以及方法来进行的（关于以下所述的浓度也相同）。

[0121] 第一蒸馏工序

[0122] 将混酸 500g 投入蒸馏罐内，在大气压下，通过将混酸加热至 120℃从而进行了蒸馏。由此，得到了氢氟酸（氢氟酸水溶液）以作为馏出液 A。进行该工序直到蒸馏量达到 60％，从而得到了 297g 的馏出液 A。

[0123] 对馏出液 A 中的各个成分的浓度进行了测定的结果，氢氟酸的浓度为 10.5wt％，氟氢化铵的浓度为 0.01wt％，硅的浓度为 0.02wt％。相对于混酸的氢氟酸的收率为 49.6％。

[0124] 第二蒸馏工序

[0125] 接下来，将通过第一蒸馏工序而得到的馏出液 A 投入蒸馏罐内，在大气压下，通过将馏出液 A 加热至 120℃从而进行了蒸馏。由此，得到了浓度比较低的氢氟酸以作为馏出液 B。进行该工序直到蒸馏量达到 80％，从而得到了 223g 的馏出液 B。另外，对馏出液 B 中的各个成分的浓度进行了测定的结果，氢氟酸的浓度为 4.8wt％，氟氢化铵的浓度为 0wt％，硅的浓度为 0.008wt％。

[0126] 另一方面，从蒸馏罐中得到了 53g 的残留液 C。对残留液 C 中的各个成分的浓度进行了测定的结果，氢氟酸的浓度为 32.1wt％，氟氢化铵的浓度为 0.08wt％，硅的浓度为 0.08wt％。此外，相对于混酸的氢氟酸的收率为 27.0％。

[0127] 以此方式，作为残留液 C，实现了回收高浓度且高纯度的氢氟酸。

[0128] 分离工程

[0129] 在第一蒸馏工序中，从蒸馏罐中得到了 193g 的残留液 D。在残留液 D 中，固体（固体成分）析出，并通过沉淀法从残留液 D 中分离该固体，且进行了干燥。由此，得到了 97g 的固体 E。对固体 E 的成分进行了测定的结果，在固体 E 中含有：85.1wt％的氟氢化铵、11.0wt％的氟硅酸铵。

[0130] 接下来，将在残留液中析出的 80g 的固体（干燥前固体 E）与 50g 的蒸馏水混合，并在 50℃下使其完全溶解而得到了 130g 的溶液 F。然后，将该溶液 F 冷却至 35℃，从而使固体 G 在溶液 F 中析出。然后，通过沉淀法，从溶液 F 中分离出了固体 G，并对固体 G 进行了干燥。由此，得到了 13g 的固体 G。对固体 G 的成分进行了测定的结果，固体 G 中含有：77.7wt％的氟氢化铵、21.3wt％的氟硅酸铵。

[0131] 接下来，将 108g 的分离了固体 G 后的溶液 F 冷却至 20℃，使固体 H 在溶液 F 中析出。然后，通过沉淀法，从溶液 F 中分离出了固体 H，并对固体 H 进行了干燥。由此，得到了 14g 的固体 H。对固体 H 的成分进行了测定的结果，固体 H 中含有：96.6wt％的氟氢化铵、3.4wt％的氟硅酸铵。相对于混酸的氟氢化铵的收率为 29.1％。

[0132] 如上所述，作为固体 H，实现了回收高纯度的氟氢化铵。

[0133] 另外，将以上的结果示于图 3 以及图 4。

[0134] 实施例 2

[0135] 准备了作为蚀刻废液的混酸。另外，该混酸的氢氟酸浓度为16.8wt%，氟氢化铵的浓度为31.2wt%，硅的浓度为0.11wt%，剩余几乎都为水。

[0136] 第一蒸馏工序

[0137] 接下来，将混酸500g投入蒸馏罐内，在大气压下，通过将混酸加热至120℃从而进行蒸馏。由此，得到了氢氟酸（氢氟酸水溶液）以作为馏出液A'。进行该工序直到蒸馏量达到65%，从而得到了322g的馏出液A'。

[0138] 对馏出液A'中的各个成分的浓度进行了测定的结果，氢氟酸的浓度为18.2wt%，氟氢化铵的浓度为0.01wt%，硅的浓度为0.01wt%。相对于混酸的氢氟酸的收率为69.8%。

[0139] 第二蒸馏工序

[0140] 接下来，将通过第一蒸馏工序得到的馏出液A'投入蒸馏罐内，在大气压下，通过将馏出液A'加热至120℃从而进行了蒸馏。由此，得到了浓度比较低的氢氟酸而作为馏出液B'。进行该工序直到蒸馏量达到69%，从而得到了222g的馏出液B'。另外，对馏出液B'中的各个成分的浓度进行了测定的结果，氢氟酸的浓度为12.4wt%，氟氢化铵的浓度为0wt%，硅的浓度为0.004wt%。

[0141] 另一方面，从蒸馏罐中得到了80g的残留液C'。对残留液C'中的各个成分的浓度进行了测定的结果，氢氟酸的浓度为34.5wt%，氟氢化铵的浓度为0.23wt%，硅的浓度为0.01wt%。此外，相对于混酸的氢氟酸的收率为32.8%。

[0142] 如上所述，作为残留液C'，实现了回收高浓度且高纯度的氢氟酸。

[0143] 分离工程

[0144] 在第一蒸馏工序中，从蒸馏罐中得到了171g的残留液D'。在残留液D'中，固体（固体成分）析出，从残留液D'中分离出该固体，并进行了干燥。由此，得到了76g的固体E'。对固体E'的成分进行了测定的结果，在固体E'中含有：96.6wt%的氟氢化铵、3.0wt%的氟硅酸铵。

[0145] 进行与实施例1相同的操作，从而回收了高纯度的氟氢化铵。

[0146] 另外，将以上的结果示于图5。

[0147] 符号说明

[0148] 1····分离装置 11····蒸馏罐 111····引导通道 12····供给部 13····加热部 14····搅拌单元 141····搅拌棒 142····加热搅拌机 15····冷却部 151····内管 152····外管 16····回收部 17····废气处理单元 181····旋塞 182····旋塞 191···温度計 192····温度計 100····混酸 200····馏出液 300····回收容器 400····清洗液 500····残留液 600····残留液 700····液体 801····溶液 802····溶液 803····溶液 810····固体 820····固体 900····固体

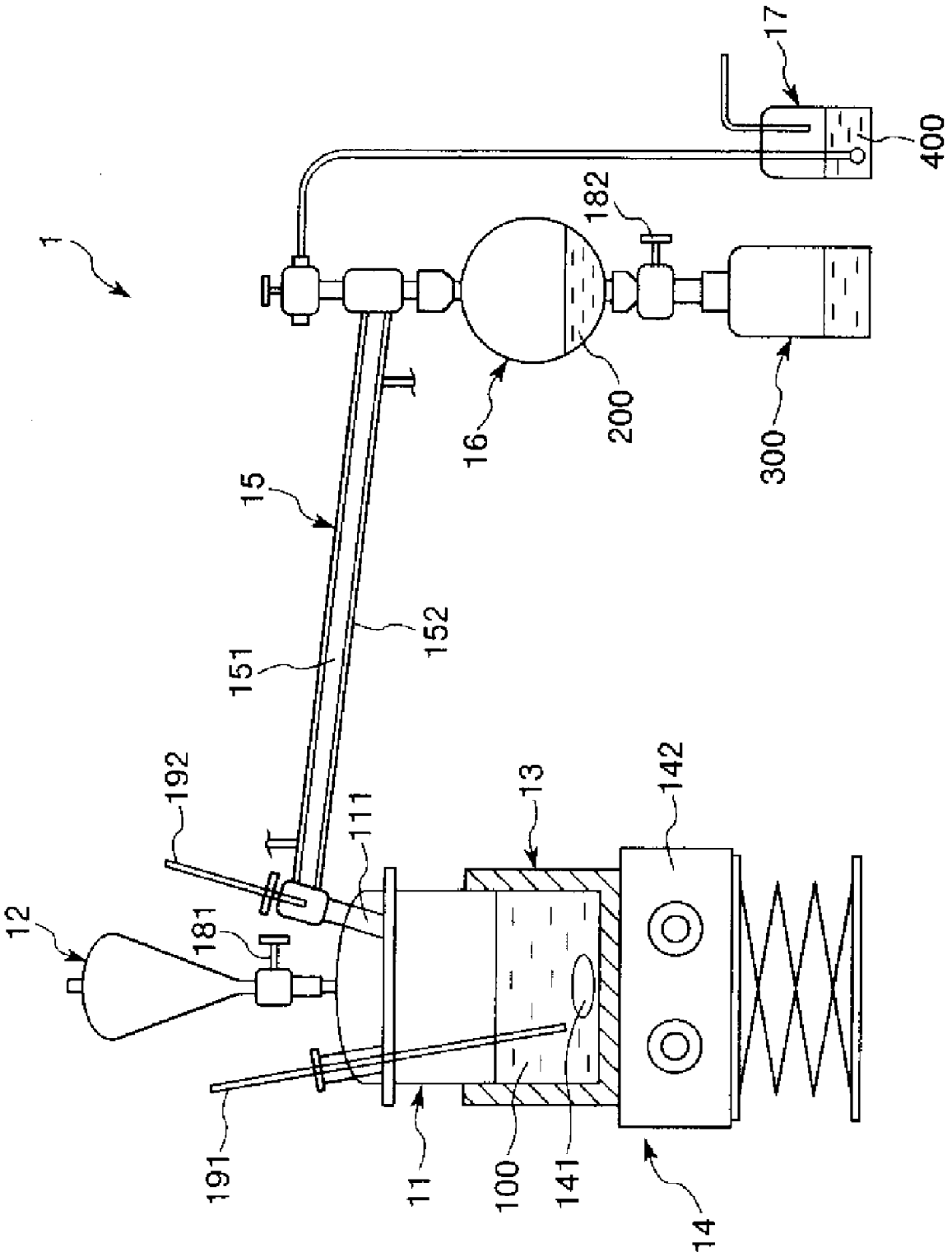

1
12
181
192
191
11
111
100
141
13
142
14
15
151
152
16
200
182
300
17
400

图 1

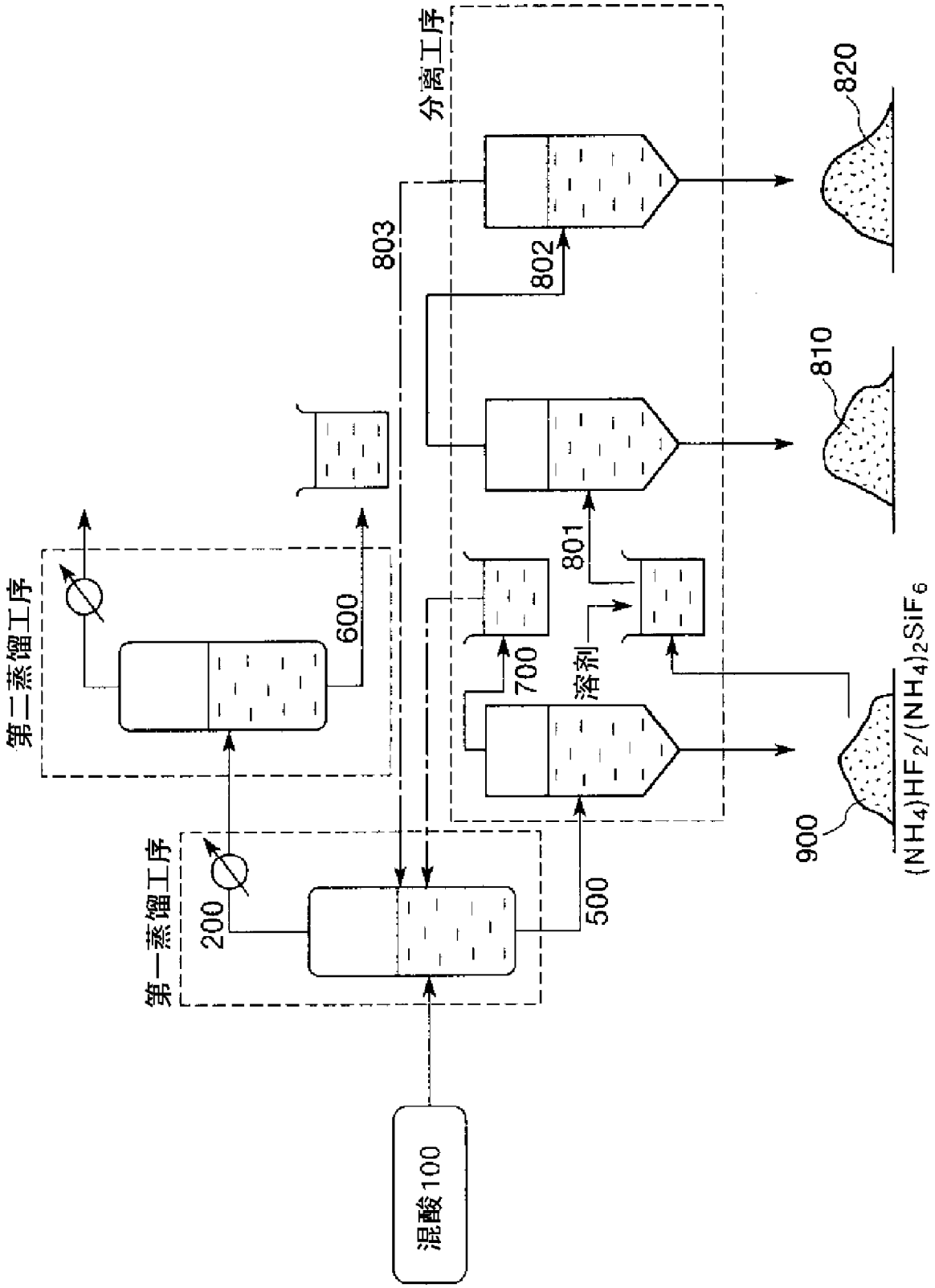

第二蒸馏工序
600
第一蒸馏工序
200
500
混酸100
分离工序
803
802
801
700
溶剂
820
810
900
$(NH_4)HF_2/(NH_4)_2SiF_6$

图 2

		重量(g)	浓度(wt%)			收率(%)	
			氢氟酸	氟氢化铵	硅	氢氟酸	氟氢化铵
	混酸	500	12.6	27.6	0.4	—	—
第一蒸馏工序	馏出液A	297	10.5	0.01	0.02	49.6	0.2
	残留液D	193	—	—	—	—	—
	固体E	97.0	—	85.1	—	—	49.0
第二蒸馏工序	馏出液B	223	4.8	0	0.008	19.5	—
	残留液C	53	32.1	0.08	0.08	27.0	—

图 3

		重量(g)	浓度(wt%)		收率(%)
			氟氢化铵	氟硅酸铵	氟氢化铵
	溶液F	130	—	—	—
分离工序	固体G	13	77.7	21.3	—
	固体H	14	96.6	3.4	29.1

图 4

		重量(g)	浓度(wt%)			收率(%)	
			氢氟酸	氟氢化铵	硅	氢氟酸	氟氢化铵
	混酸	500	16.8	31.2	0.11		
第一蒸馏工序	馏出液A'	322	18.2	0.01	0.01	69.8	0.04
	残留液D'	171	—	—	—	—	—
	固体E'	76.0	—	96.6	—	—	47.1
第二蒸馏工序	馏出液B'	222	12.4	0	0.004	32.8	—
	残留液C'	80	34.5	0.23	0.01	32.8	—

图 5