



(21)申請案號：101106790

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl. : **B01D3/00 (2006.01)****C01B7/19 (2006.01)**

(30)優先權：2011/03/03 日本

2011-046718

(71)申請人：精工愛普生股份有限公司 (日本) SEIKO EPSON CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：山本秀樹 YAMAMOTO, HIDEKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101028919A

JP 5-170435A

JP 2008-189483A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 29 頁

(54)名稱

分離方法及分離裝置

(57)摘要

本發明提供一種可自至少包含氫氟酸、氟化氫銨、矽及水之混合酸中，簡單地分離高純度之氫氟酸的分離方法及分離裝置。本發明之自至少包含氫氟酸、氟化氫銨、矽及水之混合酸 100 中分離氫氟酸的分離方法包括如下步驟：藉由蒸餾混合酸 100，而回收包含氫氟酸及水之餾出液 200，並且回收包含氟化氫銨及矽之底部殘留物 500 的第 1 蒸餾步驟；及藉由蒸餾餾出液 200，而自餾出液 200 中主要將水加以分離，並回收氫氟酸之濃度高於餾出液 200 之底部殘留物 600 的第 2 蒸餾步驟。

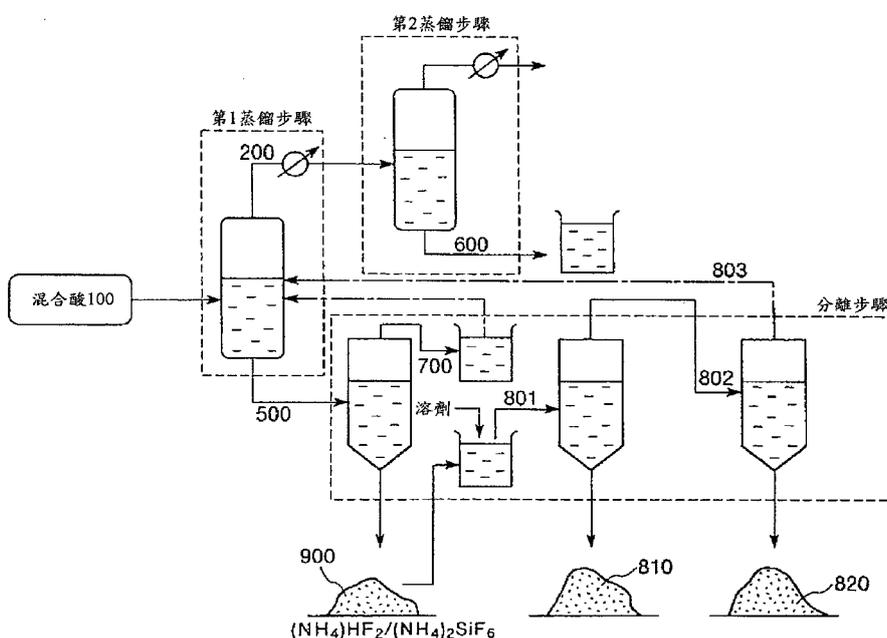


圖 2

100 . . . 混合酸

200 . . . 餾出液

500、600 . . . 底部
殘留物

700 . . . 液體

801、802、

803 . . . 溶液

810、820、

900 . . . 固體

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101106190

※申請日：101.3.1

※IPC 分類：C01F

B01D 3/00 (2006.01)

C01B 7/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

分離方法及分離裝置

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可自至少包含氫氟酸、氟化氫銨、矽及水之混合酸中，簡單地分離高純度之氫氟酸的分離方法及分離裝置。本發明之自至少包含氫氟酸、氟化氫銨、矽及水之混合酸100中分離氫氟酸的分離方法包括如下步驟：藉由蒸餾混合酸100，而回收包含氫氟酸及水之餾出液200，並且回收包含氟化氫銨及矽之底部殘留物500的第1蒸餾步驟；及藉由蒸餾餾出液200，而自餾出液200中主要將水加以分離，並回收氫氟酸之濃度高於餾出液200之底部殘留物600的第2蒸餾步驟。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	混合酸
200	餾出液
500、600	底部殘留物
700	液體
801、802、803	溶液
810、820、900	固體

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種分離方法及分離裝置。

【先前技術】

自先前以來，作為蝕刻液，已知有包含氫氟酸與氟化銨者。又，自此種蝕刻液且供用於蝕刻之後之蝕刻廢液中回收氫氟酸(氟)的技術亦廣為人知(例如參照專利文獻1)。

於專利文獻1中，記載有藉由使碳酸鈣於包含氫氟酸與氟化銨之蝕刻液中進行反應，而將氟製成二氧化矽之含有率較少之高純度氟化鈣並進行回收，從而由所回收之氟化鈣再次製造蝕刻液用之氫氟酸的方法。

然而，於此種方法中，無法自蝕刻液中直接分離、回收氫氟酸。即，於製成氟化鈣並進行回收之後，需要將該氟化鈣製成氫氟酸之製程，而無法進行有效之回收。又，由蝕刻廢液直至製造新的蝕刻液(氫氟酸)中之製程較多，於其中途大量地產生二次廢液。因此，亦有環境保護性較差之問題。又，由於製程較多，故而亦有裝置構成大型化、複雜化之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平5-170435

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種可自至少包含氫氟酸、氟化

氫銨、矽及水之混合酸中，簡單地分離高純度之氫氟酸的分離方法及分離裝置。

[解決問題之技術手段]

本發明係為了解決上述課題之至少一部分而成者，可藉由以下之形態或應用例之形式而實現。

[應用例1]

本發明之分離方法係自至少包含氫氟酸、氟化氫銨、矽及水之混合酸中分離上述氫氟酸者，

其特徵在於：包括如下步驟：藉由蒸餾上述混合酸，而回收作為餾出液之包含上述氫氟酸及水之第1液體，並且回收作為底部殘留物之包含上述氟化氫銨及上述矽之第2液體的第1蒸餾步驟；及

藉由蒸餾上述第1液體，而自上述第1液體中主要將上述水加以分離，並回收作為底部殘留物之上述氫氟酸之濃度高於上述第1液體之第3液體的第2蒸餾步驟。

藉此，可自混合酸中以相對較高之濃度簡單地分離、回收高純度之氫氟酸。

[應用例2]

於本發明之分離方法中，較佳為使上述第2蒸餾步驟中之上述第1液體之加熱溫度為低於上述第1蒸餾步驟中的上述混合酸之加熱溫度之設定溫度。

藉此，於自第1液體中去除水分之情形時，可減少混入至經去除之餾出液中而與水分一併去除之氫氟酸的量。因此，可提高氫氟酸之產率。

[應用例3]

於本發明之分離方法中，較佳為自上述第2液體中使包含上述氟化氫銨及上述矽之固體晶析，且

藉由上述第1步驟，再次將自上述第2液體中分離上述固體之第4液體與上述混合酸一併進行處理。

藉此，可自混合酸中分離、回收更多之氫氟酸。

[應用例4]

於本發明之分離方法中，較佳為一面攪拌上述混合酸，一面進行上述第1蒸餾步驟。

藉此，抑制於蒸餾罐內之晶析。

[應用例5]

於本發明之分離方法中，較佳為包括自上述固體中分離上述氟化氫銨之分離步驟。

藉此，可進一步自混合酸中分離、回收氟化氫銨。

[應用例6]

於本發明之分離方法中，較佳為於上述分離步驟中，利用晶析法自上述固體中分離上述氟化氫銨。

藉此，可簡單地進行氟化氫銨之分離。

[應用例7]

於本發明之分離方法中，較佳為於上述分離步驟中，包括如下步驟：準備溶解有上述固體之溶液，並將上述溶液冷卻至特定溫度而進行之第1晶析步驟；及於低於上述第1晶析溫度之溫度下進行之第2晶析步驟。

藉此，可分離、回收更高純度之氟化銨。

[應用例8]

於本發明之分離方法中，較佳為上述混合酸係藉由對包含矽之材料進行蝕刻處理而產生之蝕刻廢液。

藉此，可再利用蝕刻廢液，並可實現蝕刻處理之低成本化。又，因可減少廢棄之廢液之量，故而於環境方面較優異。

[應用例9]

本發明之分離裝置之特徵在於：其具有本發明之分離方法。

藉此，可提供一種自混合酸中分離、回收高純度之氫氟酸或氟化氫銨之裝置。

【實施方式】

以下，基於隨附圖式所示之較佳實施形態，詳細地說明本發明之分離方法及分離裝置。

圖1係本發明之較佳實施形態之分離裝置的概略圖，圖2係用以說明本發明之較佳實施形態之分離方法的概略圖，圖3~圖5係用以說明實施例之表。

1. 分離裝置

首先，對分離裝置1之構成進行說明。

圖1所示之分離裝置1例示有蒸餾裝置，以自各個步驟之蒸餾裝置中獲得之餾出液提取至回收容器300中，或自蒸餾罐中提取底部殘留物，並將該等餾出液及底部殘留物移至下一步驟之蒸餾裝置的供給部中之分批式分離方法作為一例而說明如下。其中，亦可構成如下之分離方法：排列

複數台該等蒸餾裝置，於裝置間以輸液管進行連接，並藉由閥操作以線內方式進行分離。

此種分離裝置係用以自包含氫氟酸[HF]、氟化氫銨 $[(\text{NH}_4)\text{HF}_2]$ 、矽[Si]及水 $[\text{H}_2\text{O}]$ 之混合酸100中，分別以高純度且相對較高之濃度分離、回收氫氟酸與氟化氫銨之裝置(蒸餾裝置)。再者，上述矽係於混合酸100內以矽化合物，具體而言，氟矽酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$ 之形式而存在者。

混合酸100例如為蝕刻廢液。具體而言，例如為利用包含氫氟酸及氟化氫銨之蝕刻液，對包含矽之構件進行蝕刻處理後之廢液。作為該包含矽之構件，例如可列舉各種玻璃或水晶等。

於此種混合酸100中，於蝕刻處理中未反應之氫氟酸及氟化氫銨殘留有相當量之各自之成分。因此，可藉由分別回收該等，而再次用作蝕刻液之成分。

如此，可藉由自蝕刻廢液中分離未反應之蝕刻成分，而實現蝕刻廢液之再利用，並可實現蝕刻處理之低成本化。又，因經廢棄處理之蝕刻廢液之量減少，故而亦可發揮優異之環境保護性。

混合酸100中之分離前之氫氟酸的濃度並無特別限定，例如為10~20 wt%左右。又，混合酸100中之分離前之氟化氫銨之濃度並無特別限定，例如為25~35 wt%左右。又，混合酸100中之分離前之矽之濃度並無特別限定，例如為0.1~1.0 wt%左右。

此處，混合酸100中之氫氟酸、氟化氫銨、矽之濃度可

以如下之方式求出。

(矽之濃度測定)

使用 ICP 發光分析裝置 (Inductive Coupled Plasma Spectrometer, 電感耦合電漿光譜儀)(例如, 島津製作所股份有限公司製造, 製品名「ICPS-7510」), 進行混合酸 100 中所含之金屬元素之定性及定量分析。藉此, 由於混合酸 100 中之金屬原子僅為矽, 故而藉此可求出混合酸 100 中之矽之濃度 $A(\text{mol/l})$ 。

(氟化氫銨之濃度測定)

使用紫外可見分光光度計(例如, 島津製作所股份有限公司製造, 製品名「IUV-1240」), 實施靛酚藍(indophenol blue)吸光光度法, 藉此, 可求出混合酸 100 中之氟化氫銨及氟矽酸銨所具有之 (NH_4^+) 的合計濃度 $B(\text{mol/l})$ 。如上所述, 因混合酸 100 中之矽係以氟矽酸銨之形式而存在, 故而可藉由自合計濃度 B 中減去氟矽酸銨所具有之 (NH_4^+) 濃度 $2A$, 而求出混合酸 100 中之氟化氫銨之濃度 $C(\text{mol/l})$ 。即 $C=B-2A$ 。

(氫氟酸之濃度測定)

使用電位差自動滴定裝置(例如, 京都電子工業股份有限公司製造, 製品名「AT-510」), 測定混合酸 100 之酸濃度。具體而言, 藉由利用 0.1 mol/dm^3 之氫氧化鈉水溶液進行中和滴定, 而測定混合酸 100 之酸濃度。藉此, 可求出混合酸 100 中之氫氟酸、氟化氫銨及氟矽酸銨所具有之合計酸濃度 D 。因於上文中, 已知混合酸 100 中之氟矽酸銨濃

度A及氟化氫銨濃度B，故而可藉由自合計酸濃度D中減去氟矽酸銨所具有之酸濃度4A、氟化氫銨所具有之酸濃度B，而求出混合酸100中之氫氟酸濃度E(mol/l)。即 $E=D-4A-B$ 。

以上，對混合酸100中之氫氟酸、氟化氫銨、矽之濃度之測定方法之一例進行說明。

如圖1所示，本實施形態之分離裝置1含有：蒸餾罐(蒸餾容器)11、對蒸餾罐11供給混合酸100之供給部12、加熱蒸餾罐11之加熱部13、攪拌蒸餾罐11內之混合酸100之攪拌機構14、冷卻由蒸餾罐11所產生之蒸氣而獲得餾出液200之冷卻部15、回收餾出液200之回收部16、及排氣處理機構17。

於構成分離裝置1之各部分中，可與混合酸100接觸者分別具有耐酸性。於本實施形態中，藉由以聚四氟乙烯(PTFE, Polytetrafluoroethene)構成可與混合酸100接觸之部位而賦予耐酸性。

再者，作為賦予耐酸性之方法，並不限定於此，例如亦可為以氟乙烯樹脂、丙烯酸樹脂等耐酸性塑膠構成可與混合酸100接觸之部位之方法，或以於利用金屬材料構成之本體之表面上塗佈氟系樹脂者構成可與混合酸100接觸之部位的方法。因該等金屬與耐酸性樹脂之混合材料的熱導性較佳，故而可於短時間內藉由自外部加溫、冷卻而進行液溫調整，因此較合適。

(供給部12)

於供給部12中蓄積有混合酸100。此種供給部12係設置於蒸餾罐11之上方。於連通供給部12與蒸餾罐11之流路之中途設置有旋塞181，可藉由對該旋塞181進行操作，而將蓄積於供給部12中之混合酸100供給至蒸餾罐11，或相反地停止該供給。

(蒸餾罐11)

蒸餾罐11係用以蒸餾混合酸100之槽。於此種蒸餾罐11中，形成有將所產生之蒸氣誘導至冷卻部15之誘導管路111。又，於蒸餾罐11內設置有測量混合酸100之溫度之溫度計191、及測量於誘導管路111內流動之蒸氣之溫度的溫度計192。

(加熱部13)

加熱部13具有經由蒸餾罐11而加熱混合酸100之功能。作為加熱部13，例如，如本實施形態所示，可包括以包覆蒸餾罐11之下側部分之方式設置的加熱套。此種加熱部13可以基於溫度計191、192之感測結果，而使混合酸100及蒸氣之溫度成為特定溫度之方式而控制其驅動。

再者，作為加熱部13，只要可加熱混合酸100，則並不限定於上述之構成。

(攪拌機構14)

分離裝置1較佳為含有攪拌機構14。

攪拌機構14具有攪拌蒸餾罐11內之混合酸100之功能。可藉由一面利用攪拌機構14攪拌混合酸100，一面進行蒸餾，而於混合酸100內促進物質移動，並抑制固體(固形物)

之晶析等。尤其可抑制於液面或容器之內壁之附近的因濃度之定域而引起之晶析等。

此種攪拌機構14構成為含有配置於蒸餾罐11內之攪拌棒(Stir bar)141、載置有蒸餾罐11及加熱部13之熱攪拌器(攪拌裝置)142，並利用熱攪拌器142使攪拌棒141旋轉，而攪拌混合酸100。

再者，亦可使用不具有加熱機構之攪拌器，代替具備加熱機構之熱攪拌器142。又，即便不具備攪拌器，亦可以利用於容器之壁面上施加振動等物理方法，使蒸餾罐11內之液體流動之方式進行攪拌。

(冷卻部15)

冷卻部15具有冷卻因加熱混合酸100而產生之蒸氣，而獲得餾出液200之功能。作為此種冷卻部15，可使用通常已知之冷卻管。即，冷卻部15構成為含有內管151、外管152，蒸氣於內管151內流動，且冷卻水於內管151與外管152之間流動。藉此，利用冷卻水使於內管151內流動之蒸氣冷卻而液化，從而獲得餾出液200。

再者，只要可獲得餾出液200，則內管151之長度或冷卻水之溫度等並無特別限定。

(回收部16)

回收部16係與冷卻部15連結，具有回收餾出液200之功能。於此種回收部16之底部設置有旋塞182，可藉由對該旋塞182進行操作，而將積存於回收部16中之餾出液200排出至分離裝置1之外部(例如，如圖1所示之回收容器300)。

(排氣處理機構17)

排氣處理機構(氣體清洗部)17具有對未由冷卻部15而液化之排氣進行中和處理之功能。此種排氣處理機構17含有儲存水或鹼性清洗液400之容器，並藉由在清洗液400內誘導排氣而進行排氣之中和處理。

以上，對分離裝置1之構成進行說明。

2. 氫氟酸之分離方法

繼而，對自混合酸100中分離、回收氫氟酸之方法(本發明之分離方法)進行說明。

將概略圖示於圖2之本發明之分離方法包括：第1蒸餾步驟、及第2蒸餾步驟。以下所說明之分離方法係於第1蒸餾步驟中自混合酸100中提取餾出液200後，於第2蒸餾步驟中自該餾出液200中提取底部殘留物600者。亦可為以於第1蒸餾步驟結束後，實施第2蒸餾步驟之分批方式進行處理之方法；及將於第1蒸餾步驟與第2蒸餾步驟中分別使用之蒸餾裝置排列設置，將該等之間以輸液管連接，並藉由閥操作及泵操作等進行處理之線內方式中之任一種方式。

(第1蒸餾步驟)

例如，自供給部12對蒸餾罐11供給混合酸100，並利用加熱部13將混合酸100加熱至特定溫度，藉此於大氣壓下蒸餾混合酸100。此時，亦可利用攪拌機構14攪拌蒸餾罐11內之混合酸100。作為混合酸100之加熱溫度(上述特定溫度)，並無特別限定，例如為120~140°C左右。

藉此，自混合酸100中主要將水與氫氟酸蒸發，該等蒸

氣分別經由誘導管路111而到達冷卻部15。到達冷卻部15之蒸氣由冷卻部15冷卻，而成為餾出液(第1液體)200，並回收至回收部16。回收至回收部16之餾出液200係以水與氫氟酸作為主成分之濃度相對較低的氟化氫酸(氫氟酸水溶液)。

此處，作為餾出液200之氫氟酸濃度，並無特別限定，於將混合酸100之氫氟酸濃度設為A(wt%)時，較佳為0.75A~1.1A(wt%)左右。

又，作為餾出液200而回收之氫氟酸之產率(%), 即 $\{(餾出液200中所含之氫氟酸之量/混合酸100中所含之氫氟酸之量)\times 100\}$ 較佳為55%以上左右。藉此，可使作為餾出液200而回收之氫氟酸之量充分。

又，餾出液200之餾出量(%), 即 $\{(餾出液200之重量/混合酸100之重量)\times 100\}$ 並無特別限定，較佳為55~70%左右。藉此，可確保裝置之安全性，且可獲得充分量之餾出液200。

可藉由充分地實施此種第1蒸餾步驟，而自混合酸100中分離水與氫氟酸。

(第2蒸餾步驟)

於結束上述第1蒸餾步驟後，將存在於蒸餾罐11中之底部殘留物(第2液體)500自蒸餾罐11中排出，並移至未圖示之回收容器中。再者，該底部殘留物500係以如下所述之方式供給至其他處理。

繼而，於空蒸餾裝置1中，自供給部12對蒸餾罐11供給

上述餾出液200，並利用加熱部13將餾出液200加熱至特定溫度，藉此於大氣壓下蒸餾餾出液200。此時，亦可利用攪拌機構14攪拌蒸餾罐11內之餾出液200。作為餾出液200之加熱溫度(上述特定溫度)，並無特別限定，例如為100~120°C左右。

藉此，自餾出液200中使水與少量之氫氟酸蒸發，其蒸氣經由誘導管路111而到達冷卻部15。利用冷卻部15冷卻到達冷卻部15之蒸氣，而於回收部16中回收濃度相對較低之氟化氫酸。

可藉由充分地實施此種第2蒸餾步驟，而自餾出液200中分離多於氫氟酸之水。即，可濃縮餾出液200，且於結束第2蒸餾步驟後，使殘留於蒸餾罐11內之底部殘留物(第3液體)600成為氫氟酸濃度高於餾出液200之氟化氫酸(氫氟酸水溶液)。

尤其可藉由將第2蒸餾步驟中之餾出液200之加熱溫度設定為低於第1蒸餾步驟中的混合酸100之加熱溫度，而於自餾出液200中去除水分時，減少混入至經去除之餾出液中而與水分一併去除之氫氟酸的量。因此，可提高氫氟酸之產率。

此處，作為底部殘留物600之氫氟酸濃度，並無特別限定，於將混合酸100之氫氟酸濃度設為A(wt%)時，較佳為2.0A~3.0A(wt%)左右。

又，作為底部殘留物600而回收之氫氟酸之產率(%), 即
{(底部殘留物600中所含之氫氟酸之量/混合酸100中所含之

氫氟酸之量) $\times 100$ }較佳為30%以上左右。藉此，可使作為底部殘留物600而回收之氫氟酸之量充分。

以如此方式而獲得之底部殘留物600(氟化氫酸)可再次用作蝕刻液。於用作蝕刻液之時，例如，亦可與新的蝕刻液混合使用。又，亦可將底部殘留物600用於用以調節新的蝕刻液之氫氟酸濃度的用途中。

以上，對自混合酸100中分離氫氟酸之方法進行說明。

根據此種方法，可簡單且有效地自混合酸中分離、回收濃度相對較高之高純度之氫氟酸。又，因可藉由將自蝕刻廢液中分離、回收之化學品混合而生成新的蝕刻液，故可實現蝕刻廢液之再利用，並可實現蝕刻處理之低成本化。又，由於可減少不被再利用而廢棄處理之蝕刻廢液之量，故亦可發揮優異之環境保護性。

3. 氟化氫銨之分離方法

可自於上述氫氟酸之分離方法之中途獲得之底部殘留物500中分離、回收氟化氫銨。以下，基於圖2對該分離方法進行說明。

藉由冷卻等使於上述第1蒸餾步驟中獲得之底部殘留物500晶析，而析出包含氟化氫銨及氟矽酸銨之固體。再者，根據來自混合酸100之水之蒸發量，亦有即便不進行上述冷卻，亦析出包含氟化氫銨及氟矽酸銨之固體900之情形。

因此，首先，自底部殘留物500中分離固體900。作為分離方法，並無特別限定，例如可使用通常之沈澱法。即，

可藉由於底部殘留物500中使固體900沈澱，而自底部殘留物500中分離固體900。

此處，於自底部殘留物500中分離出固體900之液體(第4液體)700中，殘留有第1蒸餾步驟中未能完全分離之氫氟酸。因此，亦可使此種液體700回到供給部12中，並與混合酸100一併再次藉由第1蒸餾步驟進行處理。藉此，可自混合酸100中分離、回收更多之氫氟酸。再者，因該處理較佳，且並非必需，故而圖2中之箭頭係以點虛線表示。

繼而，於使固體900乾燥後，使該固體900完全溶解於例如水等溶劑(50~70°C左右)中而獲得溶液(第5液體)801。以下，分成2個階段冷卻該溶液801，利用溶解度之不同而於各階段中析出氟化氫銨及氟矽酸銨之重量比不同的固體。

首先，將溶液801冷卻至35~60°C左右(第1晶析步驟)。藉此，於溶液801內析出固體810。繼而，於自溶液801中去除固體810後(將自溶液801中去除固體810之溶液稱作「溶液802」)，將溶液802冷卻至5~20°C左右(第2晶析步驟)。藉此，於溶液802內析出固體820。

於經乾燥之固體810中，例如含有70~80 wt%左右之氟化氫銨，含有20~30 wt%左右之氟矽酸銨。又，於經乾燥之固體820中，含有95~99 wt%左右之氟化氫銨，含有1~5 wt%左右之氟矽酸銨。

如此，可藉由析出固體820，而自混合酸100中以高濃度(高純度)分離、回收氟化氫銨。

再者，根據所求出之氟化氫銨之濃度，於第1晶析步驟

中充分之情形時，亦可不進行第2晶析步驟，並將所獲得之固體810作為新的蝕刻液的原料。

此處，於自溶液802中去除固體820之溶液803中，殘留有本步驟中未能完全分離之氟化氫銨。因此，亦可使此種溶液803回到供給部12中，並與混合酸100一併再次藉由第1蒸餾步驟而進行處理。藉此，可分離、回收更多之氟化氫銨。

以上，基於圖示之實施形態，對本發明之分離方法及分離裝置進行說明，但本發明之分離方法及分離裝置並非限定於該等者，亦可添加其他任意之構成物或步驟。又，已對複數個蒸餾步驟與晶析步驟之組合進行說明，但即便僅實施利用複數個蒸餾步驟對氫氟酸進行分離之分離方法，亦可提供環境保護性良好之再生技術。

[實施例]

以下，對本發明之具體實施例進行說明。

(實施例1)

準備作為蝕刻廢液之混合酸。再者，該混合酸之分離前之氫氟酸濃度為12.6 wt%，氟化氫銨之分離前之濃度為27.6 wt%，矽之分離前之濃度為0.4 wt%，剩餘部分大致為水。該等濃度之測定係使用上述裝置及方法而進行(關於以下所述之濃度亦相同)。

[第1蒸餾步驟]

將混合酸500 g投入至蒸餾罐內，並於大氣壓下，將混合酸加熱至120°C，藉此進行蒸餾。藉此，獲得作為餾出

液A之氟化氫酸(氫氟酸水溶液)。實施該步驟直至餾出量達到60%，從而獲得297 g餾出液A。

測定餾出液A中之各成分之濃度，結果氫氟酸之濃度為10.5 wt%，氟化氫銨之濃度為0.01 wt%，矽之濃度為0.02 wt%。氫氟酸相對於混合酸之產率為49.6%。

[第2蒸餾步驟]

繼而，將於第1蒸餾步驟中獲得之餾出液A投入至蒸餾罐內，並於大氣壓下，將餾出液A加熱至120°C，藉此進行蒸餾。藉此，獲得作為餾出液B之相對較低濃度之氟化氫酸。實施該步驟直至餾出量達到80%，從而獲得223 g餾出液B。再者，測定餾出液B中之各成分之濃度，結果氫氟酸之濃度為4.8 wt%，氟化氫銨之濃度為0 wt%，矽之濃度為0.008 wt%。

另一方面，自蒸餾罐中獲得53 g底部殘留物C。測定底部殘留物C中之各成分之濃度，結果氫氟酸之濃度為32.1 wt%，氟化氫銨之濃度為0.08 wt%，矽之濃度為0.08 wt%。又，氫氟酸相對於混合酸之產率為27.0%。

如此，可回收作為底部殘留物C之高濃度且高純度之氫氟酸。

[分離步驟]

利用第1蒸餾步驟，自蒸餾罐中獲得193 g底部殘留物D。於底部殘留物D中，析出固體(固形物成分)，利用沈澱法使該固體自底部殘留物D中分離，並進行乾燥。藉此獲得97 g固體E。測定固體E之成分，結果於固體E中含有氟

化氫銨 85.1 wt%、氟矽酸銨 11.0 wt%。

繼而，於 50 g 蒸餾水中混合於底部殘留物中析出之固體 (乾燥前固體 E) 80 g，並於 50°C 下使其完全溶解而獲得 130 g 溶液 F。繼而，將該溶液 F 冷卻至 35°C，並於溶液 F 中析出固體 G。繼而，利用沈澱法，自溶液 F 中分離固體 G，並乾燥固體 G。藉此獲得 13 g 固體 G。測定固體 G 之成分，結果於固體 G 中含有氟化氫銨 77.7 wt%、氟矽酸銨 21.3 wt%。

繼而，將 108 g 分離固體 G 之溶液 F 冷卻至 20°C，並於溶液 F 中析出固體 H。繼而，利用沈澱法，自溶液 F 中分離固體 H，並乾燥固體 H。藉此獲得 14 g 固體 H。測定固體 H 之成分，結果於固體 H 中，包含氟化氫銨 96.6 wt%、氟矽酸銨 3.4 wt%。氟化氫銨相對於混合酸之產率為 29.1%。

如此，可回收作為固體 H 之高純度之氟化氫銨。

再者，以上之結果示於圖 3 及圖 4。

(實施例 2)

準備作為蝕刻廢液之混合酸。再者，該混合酸之氫氟酸濃度為 16.8 wt%，氟化氫銨之濃度為 31.2 wt%，矽之濃度為 0.11 wt%，剩餘部分大致為水。

[第 1 蒸餾步驟]

繼而，將混合酸 500 g 投入至蒸餾罐內，並於大氣壓下，將混合酸加熱至 120°C，藉此進行蒸餾。藉此，獲得作為餾出液 A' 之氟化氫酸 (氫氟酸水溶液)。實施該步驟直至餾出量達到 65%，從而獲得 322 g 餾出液 A'。

測定餾出液 A' 中之各成分之濃度，結果氫氟酸之濃度為

18.2 wt%，氟化氫銨之濃度為0.01 wt%，矽之濃度為0.01 wt%。氫氟酸相對於混合酸之產率為69.8%。

[第2蒸餾步驟]

繼而，將於第1蒸餾步驟中獲得之餾出液A'投入至蒸餾罐內，並於大氣壓下，將餾出液A'加熱至120°C，藉此進行蒸餾。藉此，獲得作為餾出液B'之相對較低濃度之氟化氫酸。實施該步驟直至餾出量達到69%，從而獲得222 g餾出液B'。再者，測定餾出液B'中之各成分之濃度，結果氫氟酸之濃度為12.4 wt%，氟化氫銨之濃度為0 wt%，矽之濃度為0.004 wt%。

另一方面，自蒸餾罐中獲得80 g底部殘留物C'。測定底部殘留物C'中之各成分之濃度，結果氫氟酸之濃度為34.5 wt%，氟化氫銨之濃度為0.23 wt%，矽之濃度為0.01 wt%。又，氫氟酸相對於混合酸之產率為32.8%。

如此，可回收作為底部殘留物C'之高濃度且高純度之氫氟酸。

[分離步驟]

利用第1蒸餾步驟，自蒸餾罐中獲得171 g底部殘留物D'。於底部殘留物D'中，析出固體(固形物成分)，將該固體自底部殘留物D'中分離，並進行乾燥。藉此獲得76 g固體E'。測定固體E'之成分，結果於固體E'中含有氟化氫銨96.6 wt%、氟矽酸銨3.0 wt%。

進行與實施例1相同之操作而回收高純度之氟化氫銨。

再者，以上之結果示於圖5。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之較佳實施形態之分離裝置的概略圖。

圖2係用以說明本發明之較佳實施形態之分離方法的概略圖。

圖3係用以說明實施例之表。

圖4係用以說明實施例之表。

圖5係用以說明實施例之表。

【主要元件符號說明】

- 1 分離裝置
- 11 蒸餾罐
- 12 供給部
- 13 加熱部
- 14 攪拌機構
- 15 冷卻部
- 16 回收部
- 17 排氣處理機構
- 100 混合酸
- 111 誘導管路
- 141 攪拌棒
- 142 熱攪拌器
- 151 內管
- 152 外管
- 181 旋塞
- 182 旋塞

- 191 溫度計
- 192 溫度計
- 200 餾出液
- 300 回收容器
- 400 清洗液
- 500 底部殘留物
- 600 底部殘留物
- 700 液體
- 801 溶液
- 802 溶液
- 803 溶液
- 810 固體
- 820 固體
- 900 固體

103年5月9日修正本

第101106790號專利申請案 P1~2
中文申請專利範圍替換本(103年5月)

七、申請專利範圍：

1. 一種分離方法，其係自至少包含氫氟酸、氟化氫銨、矽化合物及水之混合酸中分離上述氫氟酸者，

該分離方法之特徵在於包括：

第1蒸餾步驟，藉由蒸餾上述混合酸，而回收作為餾出液之包含上述氫氟酸及水之第1液體，並且回收作為底部殘留物之包含上述氟化氫銨及上述矽化合物之第2液體；及

第2蒸餾步驟，藉由蒸餾上述第1液體，而自上述第1液體中主要將上述水加以分離，並回收作為底部殘留物之上述氫氟酸之濃度高於上述第1液體之第3液體。

2. 如請求項1之分離方法，其中使上述第2蒸餾步驟中之上述第1液體之加熱溫度為低於上述第1蒸餾步驟中之上述混合酸之加熱溫度之設定溫度。

3. 如請求項1或2之分離方法，其中自上述第2液體中使包含上述氟化氫銨及上述矽化合物之固體晶析，

再次藉由上述第1步驟，將自上述第2液體中分離上述固體後之第4液體與上述混合酸一併處理。

4. 如請求項1或2之分離方法，其中一面攪拌上述混合酸，一面進行上述第1蒸餾步驟。

5. 如請求項1之分離方法，其包括分離步驟，自包含上述氟化氫銨及上述矽化合物，且自上述第2液體中晶析之固體中分離上述氟化氫銨。

6. 如請求項5之分離方法，其中於上述分離步驟中，利用

晶析法自上述固體中分離上述氟化氫銨。

7. 如請求項5之分離方法，其中於上述分離步驟中，包括如下步驟：準備溶解有上述固體之溶液，並將上述溶液冷卻至特定溫度而進行之第1晶析步驟；及於低於上述第1晶析溫度之溫度下進行之第2晶析步驟。
8. 如請求項1或2之分離方法，其中上述混合酸係藉由對包含矽之材料進行蝕刻處理而產生之蝕刻廢液。
9. 一種分離裝置，其包括：蒸餾罐；供給部，對上述蒸餾罐供給至少包含氫氟酸、氟化氫銨、矽化合物及水之混合酸；加熱部，加熱上述蒸餾罐；攪拌機構，攪拌上述蒸餾罐之上述混合酸；冷卻部，冷卻由上述蒸餾罐所產生之蒸氣而獲得氫氟酸與水之餾出液；回收部，回收上述餾出液；及排氣處理機構，對上述冷卻部無法液化之排氣進行中和處理。

八、圖式：

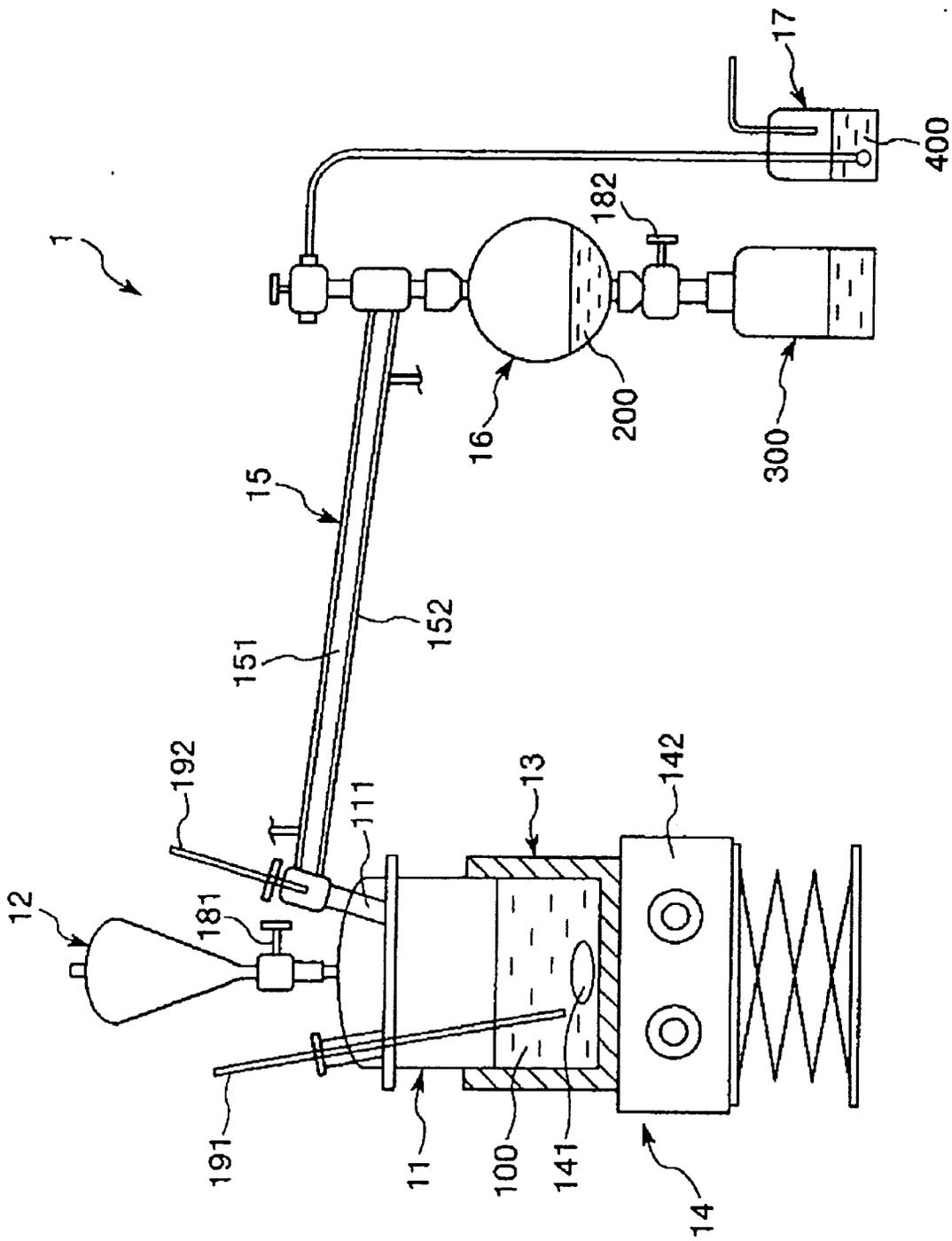


圖1

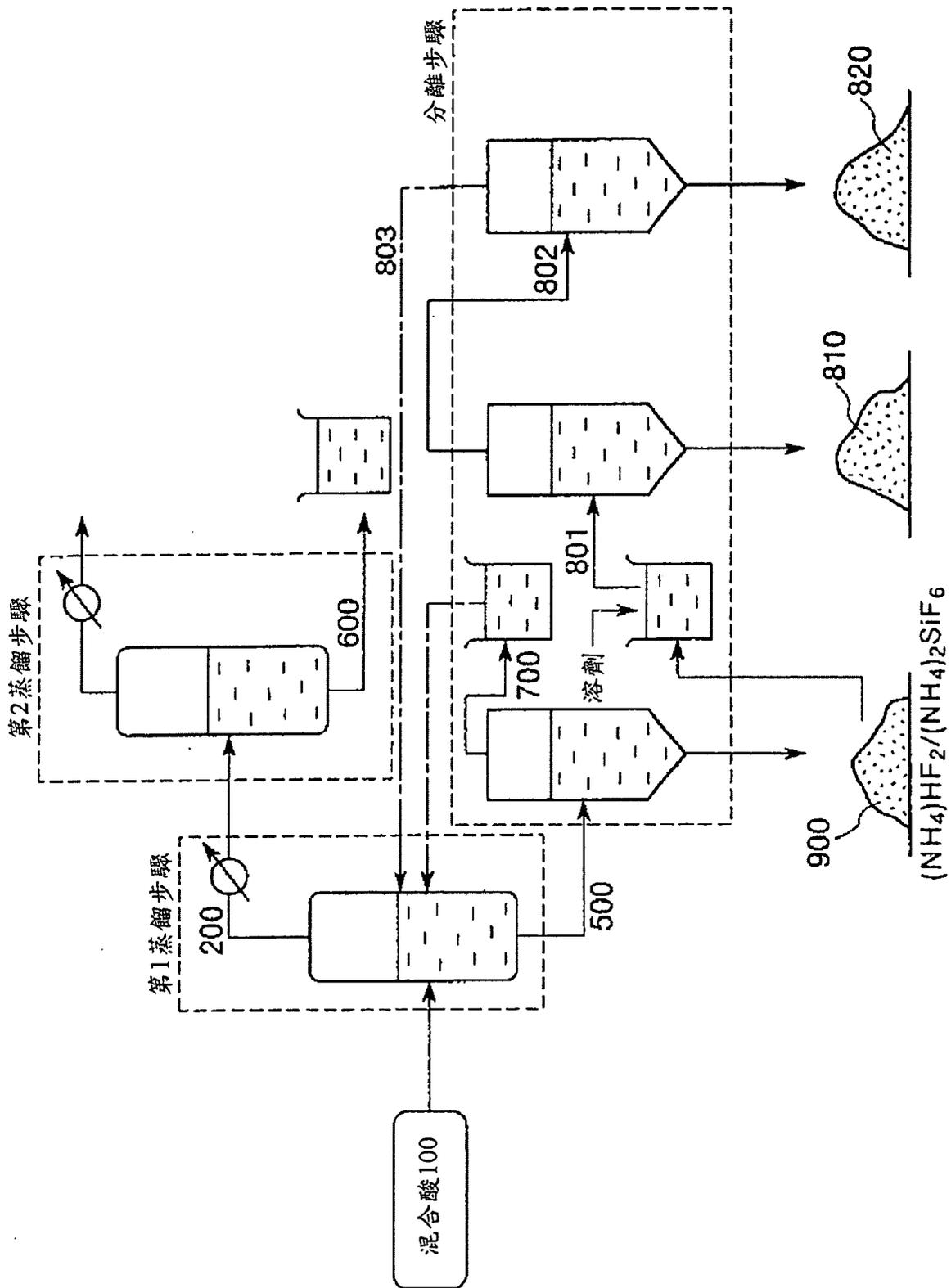


圖 2

	重量 (g)	濃度 (wt%)				產率 (%)	
		氫氟酸	氟化氫銨	矽	氫氟酸	氟化氫銨	
混合酸	500	12.6	27.6	0.4	—	—	
餾出液A	297	10.5	0.01	0.02	49.6	0.2	
第1蒸餾步驟 底部殘留物D	193	—	—	—	—	—	
固體E	97.0	—	85.1	—	—	49.0	
餾出液B	223	4.8	0	0.008	19.5	—	
第2蒸餾步驟 底部殘留物C	53	32.1	0.08	0.08	27.0	—	

圖3

分離步驟	重量(g)	濃度(wt%)		回收率(%)	
		氟化氫銨	氟矽酸銨	氟化氫銨	氟化氫銨
溶液 F	130	—	—	—	—
固體 G	13	77.7	21.3	—	—
固體 H	14	96.6	3.4	29.1	—

圖 4

	重量 (g)	濃度 (wt%)				產率 (%)	
		氫氟酸	氟化氫銨	矽	氫氟酸	氟化氫銨	
混合酸	500	16.8	31.2	0.11			
餾出液 A'	322	18.2	0.01	0.01	69.8	0.04	
第 1 蒸餾步驟 底部殘留物 D'	171	—	—	—	—	—	
固體 E'	76.0	—	96.6	—	—	47.1	
餾出液 B'	222	12.4	0	0.004	32.8	—	
第 2 蒸餾步驟 底部殘留物 C'	80	34.5	0.23	0.01	32.8	—	

圖 5