

平成28年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「フッ素を廃棄しない エッチング薬液再生装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成29年5月

担当局 九州経済産業局
補助事業者 公益財団法人くまもと産業支援財団

目 次

目 次	2
1 研究開発の概要	3
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	3
1-1-1 研究開発の背景・目的	3
1-1-2 研究開発概要	6
1-2 研究体制	8
1-3 成果概要	10
1-4 当該研究開発の連絡窓口	11
2 本論	12
2-1 廃酸再生のためのケイフッ化水素酸の除去工程の確立	12
2-2 除去剤の再生とフッ素回収工程の構築	17
2-3 フッ酸の再生工程	21
2-4 装置設計	27
2-5 パイロット運転	28
2-6 ガラスエッチング廃液以外フッ酸廃液再生プロセスの検討	30
最終章 全体総括	31

1 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景・目的

① 川下製造業者等の課題及びニーズ

ソーダ石灰ガラス表面の洗浄液あるいはエッチング加工液としてフッ硫酸（混酸）が使用されている。

ガラス表面の洗浄あるいはエッチング中にガラス表面のケイ素（ SiO_2 ）とフッ酸（ HF ）が結合して消費されてケイフッ化水素酸（ H_2SiF_6 ）が発生する。ケイフッ化水素酸が蓄積してくると、フッ酸濃度が 25w%以上でもエッチングレートが低下するために、フッ酸中のフッ素を完全に消費する前に廃棄される。フッ硫酸中に含まれる硫酸は、エッチングの促進剤として機能するが、エッチング時に消費されることはない。この硫酸は消費されないにも係わらずフッ酸の廃棄と同時に廃棄されている。またフッ酸の原料の蛍石は貴重な資源であり、産地がかぎられることなどの理由でフッ酸価格の上昇を招いている。

フッ硫酸を廃棄する際には、中和処理を行う。従来の技術では水酸化カルシウムによる中和、その後、発生する固体廃棄物と廃水の処理工程が必要である。廃水中のフッ素の排出規制濃度は 8mg/L 以下で、その基準を守るために処理水は、最終的に 10 倍以上に希釈、投棄される。中和処理時に発生する固体はフッ化カルシウムである。排水中より濾別するために高価な高分子凝集剤と、無機凝集剤を必要とする。そのランニングコストも利益を圧迫している。またこれらの処理を行うための設備も 5,000 万円以上になる。

処理工程で発生するフッ化カルシウムは、フッ酸の原料であるが、再生プラントで要求される純度等の管理基準からリサイクルされていない。

廃酸 100kg/day に対して、水酸カルシウム 100kg/day と凝集剤 50kg/day を消費し、固体廃棄 140kg/day、最終廃水が約 5000kg/day 発生する。それに対する処理費用は約 5 万円/day に達する。

川下企業では上記のような経費上昇や環境基準の高まりにより、省資源化、省コスト化に向けて酸の消費を抑えたいという要求が高まっている。

② 研究開発の技術背景

フッ酸を含むエッチング液は、本件の川下ユーザーであるソーダ石灰ガラス加工に加えて、結晶性太陽電池製造プロセスにおけるシリコン表面の二酸化ケイ素の除去、小型液晶用ガラス基板のエッチング、半導体製造プロセスでの SiO₂ 絶縁膜の剥離工程において使用されている。このエッチング工程では、 $6\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ とエッチングが進むにつれて HF が消費され、H₂SiF₆ が蓄積する。その結果おこるエッチングレートの低下によって酸の廃棄が必要になりエッチング工程に対して過剰な酸が廃棄されている。

そこで本件では、従来の処理であった中和処理工程を以下の工程に置き換えることでフッ素を完全にリサイクルするプロセスを開発する。

- a) 『廃酸再生』：消費されていないフッ硫酸をエッチング工程に戻す。フッ化物には、後の工程を鑑みて NaF(フッ化ナトリウム)を選択した。



- b) 『Si 排出、フッ素回収』：安価な水酸化ナトリウムを出発物質として、エッチング工程で生成した H₂SiF₆ から Si の排出と、同時に、『廃酸再生』で用いたフッ化ナトリウムの再生とエッチングで消費されたフッ素の回収を行う。



- c) 『フッ酸再生』で、回収したフッ素をフッ酸に戻し、エッチングで消費されたフッ素の完全リサイクルプロセスを構築する。



以上のプロセスによって、エッチングレートの低下した廃酸のリユース、並びに消費されたフッ酸のリサイクル、さらには廃酸ゼロ化によるフッ酸と硫酸のリデュースを実現することが可能となり、川下ユーザーが望む酸消費量の削減と廃棄物コストの削減を達成することができる。

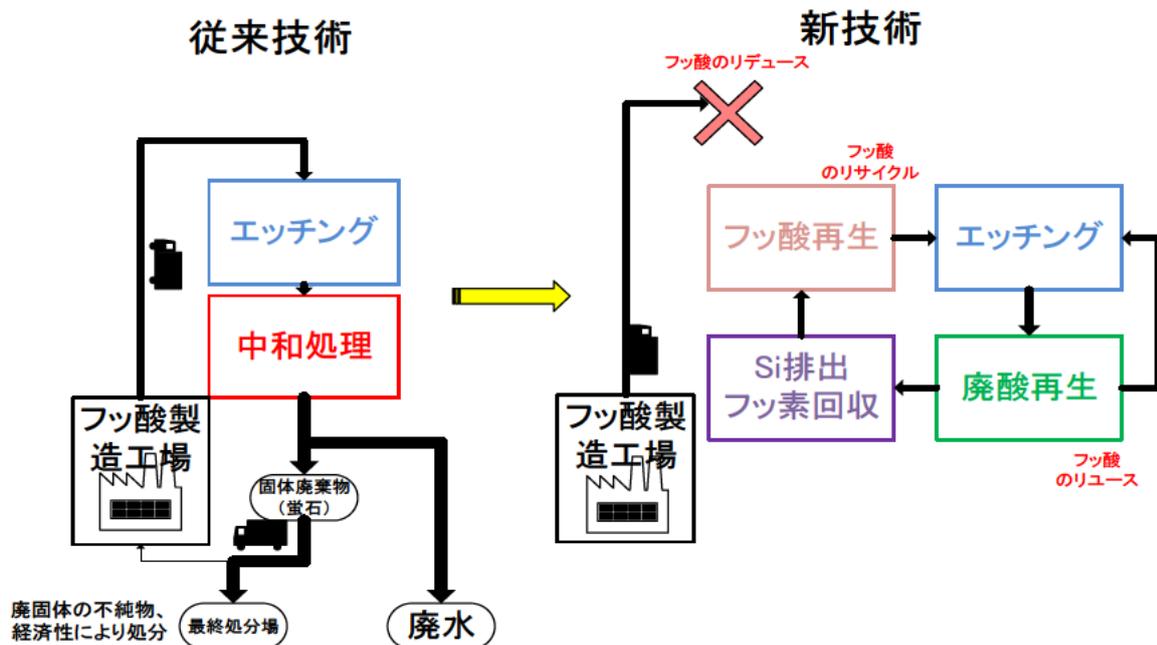


図1 従来技術と新技術のフローの対比

従来技術	新技術
<ul style="list-style-type: none"> ○ エッチングレートの低下等の理由で、<u>濃度の高いフッ酸を廃棄している。</u> ○ 中和剤(水酸化カルシウム)による中和処理を行うため、<u>廃酸と同量の中和剤が必要になる。</u> ○ 中和処理後、<u>廃酸と同重量の固体廃棄物が廃棄される。</u>フッ酸製造工場で再生技術があるが、<u>経済性、純度の理由でフッ素のリサイクルは進んでいない。</u> ○ 中和後の最終廃水はフッ素濃度を 8mg/L 以下にする必要があるため希釈に多量の水を必要とする。中和後廃酸:水=1:10 以上 ○ 中和処理装置は、装置価格が約 5000 万円と高く、導入コストが企業の負担となっている。 	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>フッ酸を廃棄せず完全リサイクルする。</u> ○ 中和処理を行わないので<u>廃棄物をほぼゼロにすることができる。</u> ○ エッチング装置に合わせた再生装置とすることで、<u>輸送エネルギーをゼロにできる。</u>再生にかかるエネルギーとあわせると従来比約 <u>80%のエネルギー削減</u>ができる。 ○ エッチング仕様に合わせて過剰な再生はさけることで<u>フッ素リサイクルを促進</u>できる。 ○ <u>廃水量が 1/10 以下になる</u> ○ フッ酸消費量の削減、廃棄物の削減により、100kg/day のフッ酸を消費している場合には、<u>約 1600 万円/年の経費削減</u>が見込まれる。 ○ 経費削減効果に対する<u>装置回収年限は約 1.9 年</u>を目標とした。

③ 研究開発の高度化目標及び技術的目標値

研究開発の高度化目標

- ・フッ酸の処理プロセスを完全リサイクル化することでフッ素排出量ゼロ化をめざす。
- ・フッ素のリサイクルを進めることで、酸消費量を抑えエッチング液の原材料費と廃酸処理にかかっていた薬剤、エネルギーの消費を抑える。
- ・フッ素の消費場所に設置可能な設備とすることで、フッ酸及び廃棄物の移動を極力減らしリサイクルに必要なエネルギーの削減をはかる。

1-1-2 研究開発概要

① 廃酸再生のためのケイフッ化水素酸の除去工程の確立

発生した廃酸に、 NaF （ Si 除去剤）を加えて、 H_2SiF_6 と反応をさせ、 Na_2SiF_6 として沈殿させて、 Si の除去、廃酸の再生を行う。エッチング工程に対して最適と考えられる再生度の決定をする。

NaF と H_2SiF_6 の反応試験を行い反応速度解析を行い適切な反応操作を確立する。

沈殿物としてえられる Na_2SiF_6 の濾過分離速度解析を行い適切な濾過装置サイズを検討する。

② 除去剤の再生とフッ素回収工程の構築

回収した Na_2SiF_6 を NaF に戻す工程を開発する。

NaOH 等のアルカリ剤を用いて、得られた固体から NaF への再生と Si 除去を検討する。反応速度解析を行い処理工程の確立と適切な装置サイズの検討を行う。これによってフッ素の環境への排出総量を従来技術より、99%削減することをめざす。

③ フッ酸の再生工程

回収した NaF の一部は、廃酸からの Si を除去するための薬剤として使用可能であるが、 NaF の回収量は、その必要量よりも上回る回収量が見込まれる。 NaF をエッチング薬液の主原料である HF へ戻す工程を検討する。

操作温度を 90°C 以下での操作と未反応 NaF を1%以下に抑える。装置化について実現性を検討する。

④ 装置設計

装置設計を行い試作機の製作と試運転を行う。

⑤ パイロット運転

実際の廃酸で運転を行いエッチング工程も含めた評価を行う。

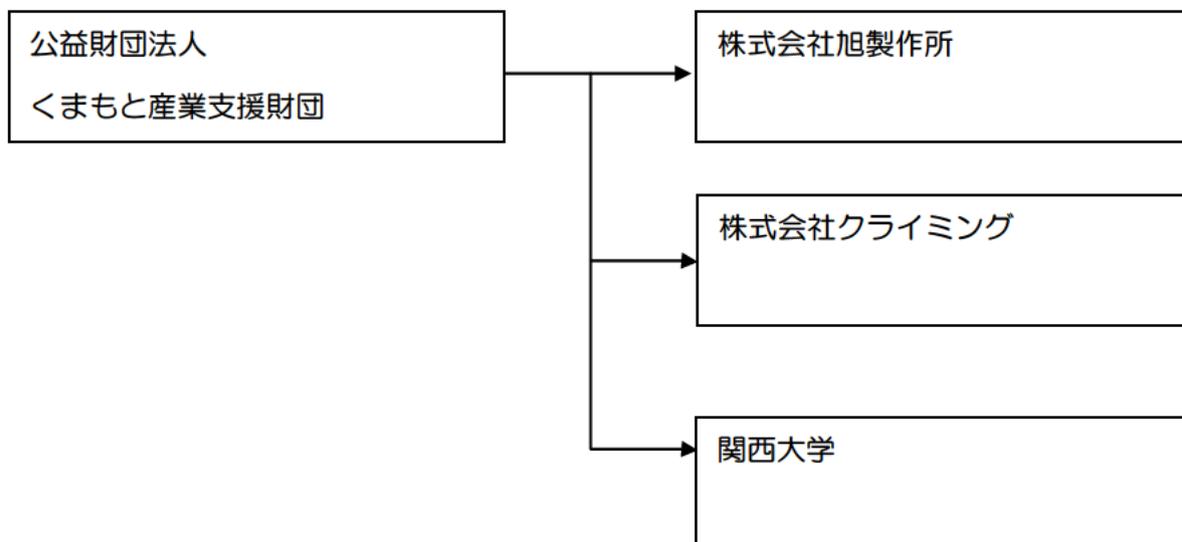
⑥ ガラスエッチング廃液以外フッ酸廃液再生プロセスの検討

ガラスエッチング廃液以外のフッ酸廃液の再生を検討するため、フッ酸廃液を蒸留法による再生検討を行う。

1-2 研究体制

1-2-1 研究組織及び管理体制

(1) 研究組織（全体）



アドバイザー
大同ケミカルエンジニアリング株式会社

総括研究代表者名（PL）
株式会社旭製作所
渡部 芳英

副総括研究代表者名（SL）
関西大学 教授
山本 秀樹

(2) 管理体制

事業管理者

[公益財団法人くまもと産業支援財団]

氏名	所属・役職
井手 方史	企業支援部 産学連携推進室 室長
田口 裕美	企業支援部 産学連携推進室

研究実施先

株式会社旭製作所

氏名	所属・役職
渡部 芳英	経営企画推進室 新規事業開発Gr.GL
畑中 孝文	経営企画推進室 新規事業開発Gr
田村 有二	経営企画推進室 新規事業開発Gr
角田 翔生	経営企画推進室 新規事業開発Gr

株式会社クライミング

氏名	所属・役職
穴見 智和	製造部 新宮事業所 電子硝子加工課 主任
西 直人	製造部 新宮事業所 電子硝子加工課 新製品技術開発担当 兼 薬品製造課品質保証担当
竹森 淳	製造部 新宮事業所 電子硝子加工課

関西大学

氏名	所属・役職
山本 秀樹	環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授
荒木 貞夫	環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 助教

(3) その他（指導、協力者及び指導・協力事項）

① アドバイザー

氏名	所属	指導、協力
吉越 昭雄	大同ケミカルエンジニアリング株式会社 取締役	フッ酸の蒸留器、プロセス、設備についてアドバイス

1-3 成果概要

本研究の成果概要を以下に示す。

① 廃酸再生のためのケイフッ化水素酸の除去工程の確立

ラボ実験による反応の解析を行った。反応速度は十分に早く、また反応熱も少なく最も簡便な反応装置で問題ないことを確認できた。この結果をもとにスケールアップした装置のフィージビリティスタディを行い、経済性があるプロセスにできることを確認した。

2 Lスケールの試験装置で行い、反応、濾過操作が十分な速度で実施できることを確認した。酸の回収率は、90%であった。濾過工程において、 Na_2SiF_6 ケーキ中に保持されるためである。

② 除去剤の再生とフッ素回収工程の構築

Na_2SiF_6 と NaOH 水溶液を反応させて NaF に戻す試験を行った。反応開始温度は60℃で、反応熱により反応粗液は80℃まで上がった。反応時間は10分未満で十分に早いことがわかった。

ガラスエッチング工場のスケールアップした装置のフィージビリティスタディを行った結果、ガラスエッチング工場1社での消費量では、この設備は償却することが難しいことがわかった。この工程については、1000 kg/day以上の廃酸、例えば、複数社から集めて処理するなどの規模を大きくする必要がある。

③ フッ酸の再生工程

未反応のフッ化ナトリウムの割合を1%以下に抑えることができるレシピが発見できた。また反応温度を100℃以下で実施することが可能性も検討できた。

経済性の観点からは、廃酸中のフッ酸の90%以上は、廃酸再生工程で回収されるため、1社での消費量で本設備を導入しても経済的なメリットはでないと判断した。複数社から出される再生 NaF を集約的に処理することで経済的メリットがでてくる。

④ 装置設計

実際の規模に即した装置設計を行った。同時にパイロット運転用の装置構成の検討を行った。パイロット装置構成としては、模擬エッチング槽として140L、廃酸再生を行う反応濾過

器としては、15Lとした。パイロット運転としては、廃酸再生工程のみで経済性が達成されるため、この工程のみを備えた。

除去剤の再生とフッ素回収工程、フッ酸の再生工程の実装は行わなかった。

⑤ パイロット運転

実際の廃酸で運転を行いエッチング工程も含めた評価を行った。

エッチングも問題なく行えた。

再生酸を加速的に消費し、再度、再生し、エッチング液の調整したもので問題なくエッチングが行えた。

⑥ ガラスエッチング廃液以外フッ酸廃液再生プロセスの検討

太陽光パネル製造業界、半導体業界から出てくるフッ酸をモデル廃液として蒸留再生法を検討した。

蒸留法ではSi濃度としては、10ppbオーダーに抑えることができた。また他の酸が配合されており、混酸の状態では再生する必要がある。

また装置構成については、大同ケミカルエンジニアリングの指導を仰ぎ、装置耐用年数としては、標準的には5年であった。実稼働している装置としては、6年目に入っているとのことであった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社旭製作所 経営企画推進室 角田 翔生

TEL：0968-68-2121 FAX：0968-68-2125

shousei.tsunoda@agi.co.jp

2本論

2-1 廃酸再生のためのケイフッ化水素酸の除去工程の確立

2-1-1 緒言

ガラスエッチング工場からの廃液にはフッ酸、硫酸が主成分として含まれている。そこからケイフッ化水素酸（フルオロケイ酸）を除去することで廃酸の再生を行う。

除去方法としては、フッ化物を添加することで、フルオロケイ酸塩として沈殿させる。フッ化物はNaFを用いた。

フッ化物由来の金属イオンがエッチング液中に残ってしまうことが予想され、エッチングガラス製品に白点と呼ばれる汚濁を残す可能性がある。Si除去量とNaイオンの溶出量の確認を行った。またガラスエッチングテストを行いエッチング能力の回復と、汚濁しない再生度合いの確認をする。

Si除去反応と、濾過による分離操作を2Lスケールで実施した。

装置材料としては、ポリプロピレン（以下、PP）を検討した。

2-1-1-1 実験①

ガラスエッチングを行ったフッ酸廃液に対して、溶存しているSi物質質量に対して所定の物質質量比のNaFを添加、その時のSi、Na濃度を分析した。

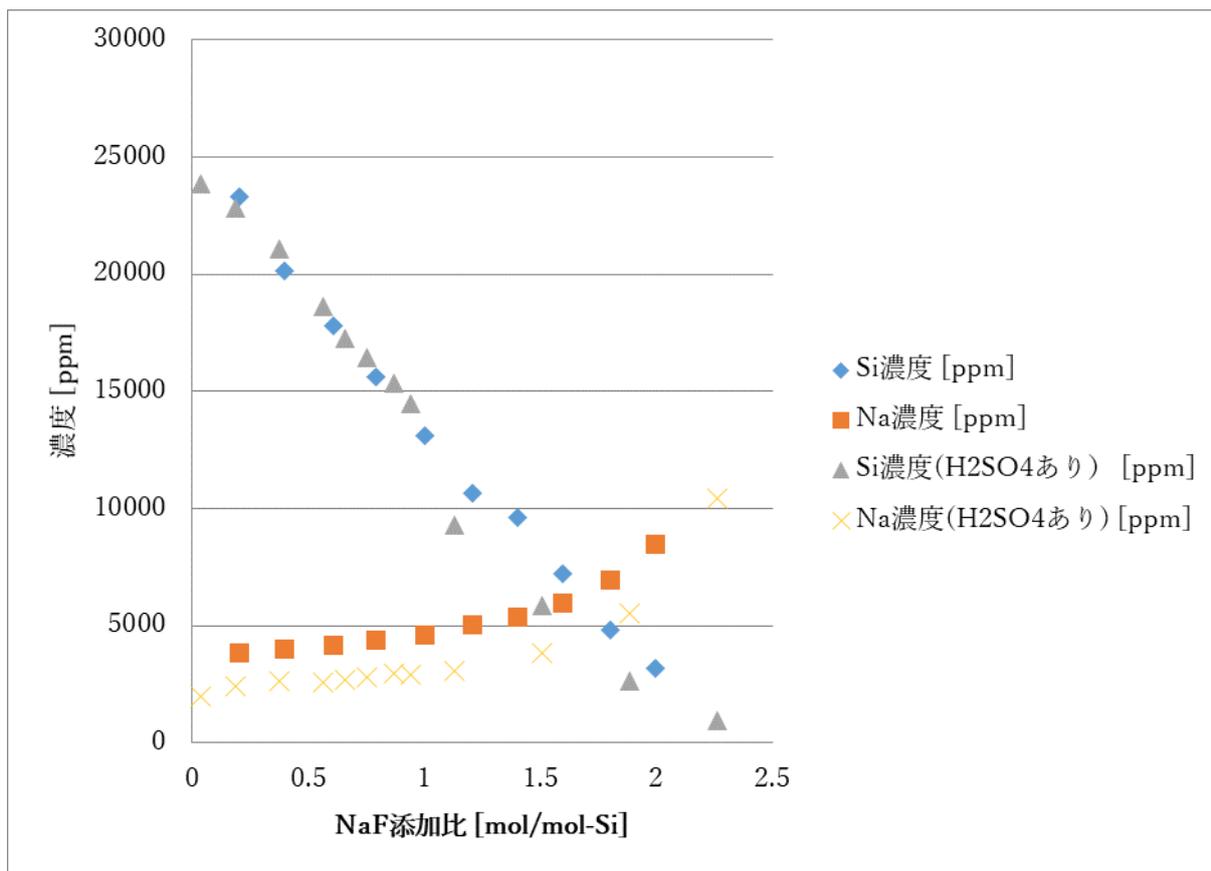
廃酸の組成は、フッ酸 30%、硫酸あり（30%）の場合と、硫酸が含まれない場合でのエッチング廃液で行った。

濾過膜には、PTFEメンブレンフィルター1 μ mを使用した。

※ 廃酸の組成は、日々変化しているため代表値で記載している。

また各添加量でエッチングの確認試験を行い、適当と考えられる再生度の検討を行った。

2-1-1-2 結果①



エッチングテストを行った結果、Si濃度 0.8wt%以下のときガラス製品を汚染することなくエッチングできることがわかった。NaFの添加比としては、1.3 [mol/mol-Si]を再生レシピの基準とした。

本試験方法は少量で確認することができ、各社廃液の組成が異なると考えられるが、このテストを実施することでフィージビリティスタディを行うことができる。

2-1-1-3実験②

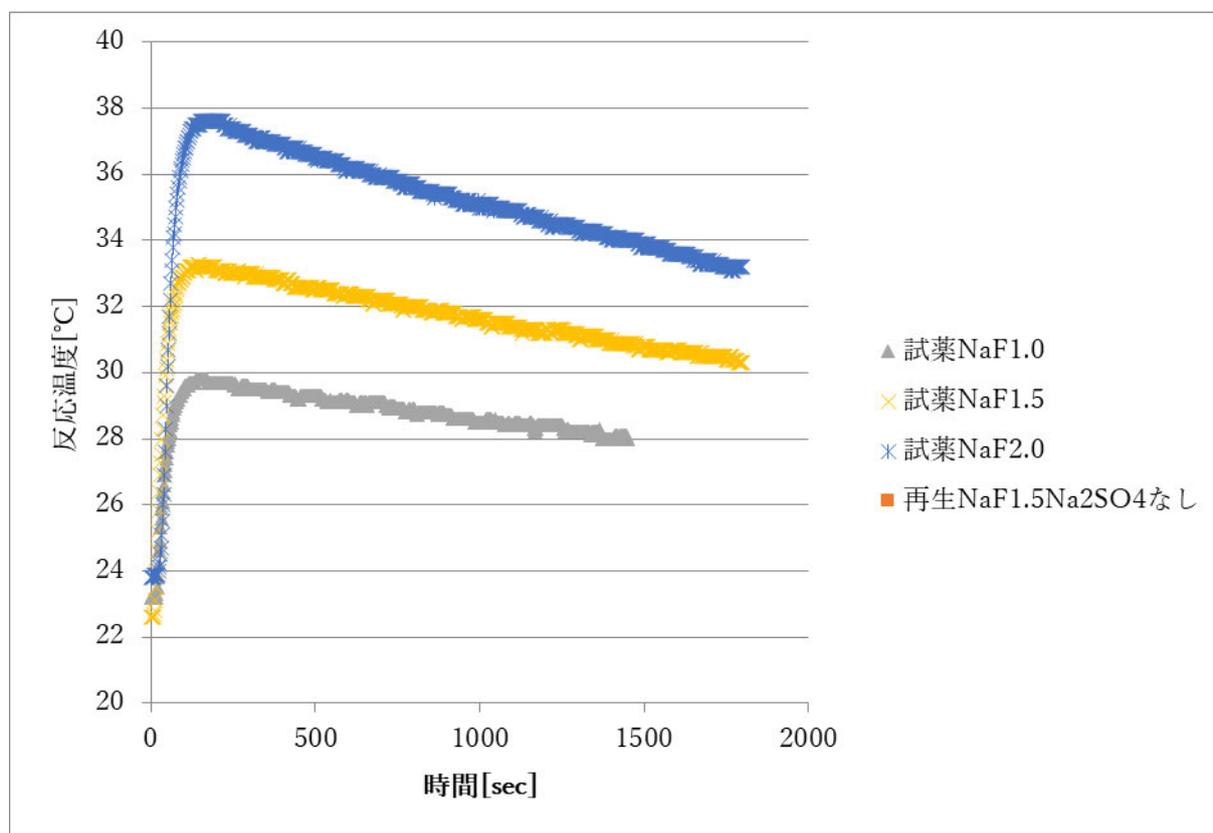
反応速度、反応熱の解析を行い、反応の安全性の確認を行った。

本反応系についての熱力学データが十分でないため、小スケールでのバッチ反応試験で温度変化のトレンドをとることで確認を行った。

装置は、PTFE製の100ccフラスコに、廃酸を50cc仕込、所定量のNaFを一気に投入して、内部の温度を測定した。実験の安全性を鑑み反応容器の保温は行わなかった。

2-1-1-4結果②

温度上昇は室温24℃から38℃であった。環境への温度漏れの補正を行い反応熱としては、43kJ/mol-NaFとした。スケールアップした際には、25℃から50℃までは上昇するとして装置設計指針を決定した。

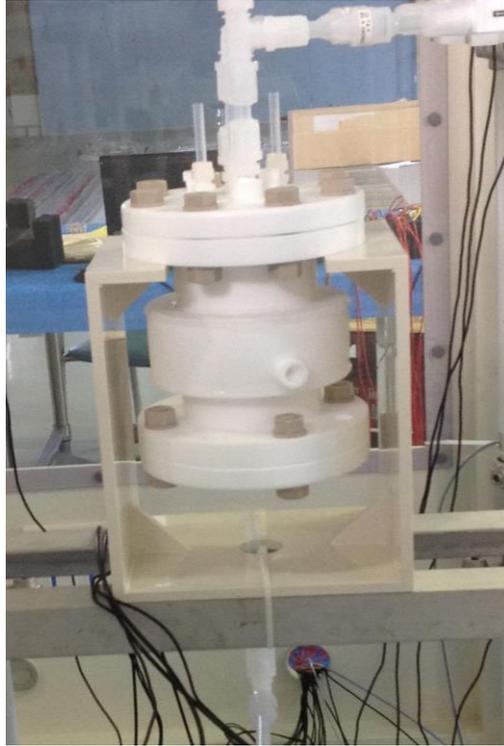


2-1-1-5実験③

再生反応で発生した Na_2SiF_6 の再生酸との分離濾過工程と、ケーキ水栓後の濾過性能について確認試験を行った。

NaF の添加量は、1.3 [mol/mol-Si]とした。反応の進行は速やかに起こることを確認したので、攪拌機を用いず、空気でのバブリングでの弱攪拌とした。

装置は、PTFE製2L反応濾過装置、濾過部は中尾フィルターPP製綾織濾布 (PP9F、 $\phi 128$ 、通気度 $4\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$) を用いた。



反応濾過機

2-1-1-6結果③

反応濾過機で、再生反応を行い、続けて行った濾過試験を行い結果を得た。

再生酸での濾過難度を示す平均ケーキ比抵抗は、 4.98×10^9 。

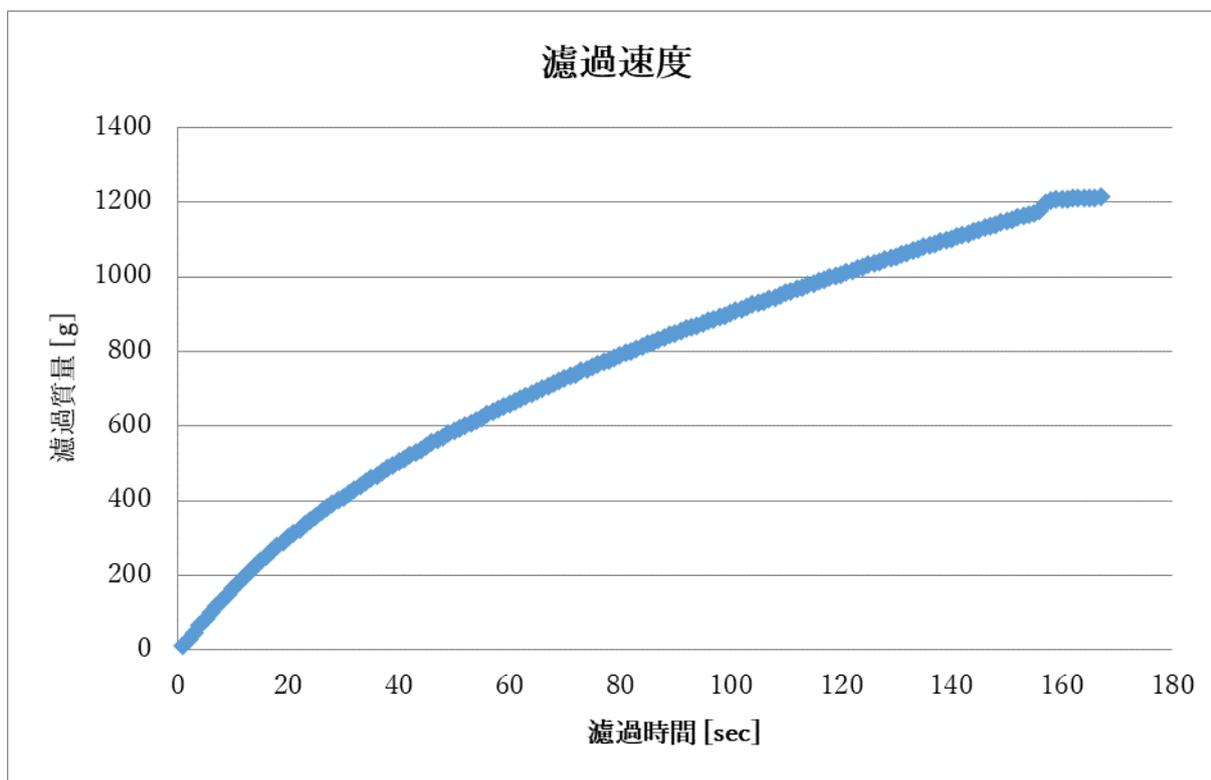
洗浄水での濾過速度は十分に早く、比抵抗が観察でない十分な速度であった。

装置のスケールアップ指針、フィージビリティスタディに利用できるデータを得た。

反応工程は、同じく温度の計測と生成物を分析し、反応が進んでいることを確認した。

再生液の分析と、簡易エッチングテストも行い再生されていることを確認した。

メンブレンフィルター $1 \mu\text{m}$ よりも目の粗い膜でも十分に濾別可能であることを確認できたが、実装置構成としては、PP製綾織濾布（PP9F、 $\phi 128$ 、通気度 $4\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$ ）での濾過後に、メンブレンフィルター $1 \mu\text{m}$ で再度濾過する構成とした。この時のメンブレンフィルターにはほぼケーキは発生しない状況であった。



2-1-1-7 実験④

今回採用を検討している装置材料の耐酸性の性能について確認試験を行った。

メイン材料としてはPP，シール材としてのFFKMを対象に行った。PFA配管などは実績がある材料のため割愛した。

確認方法は、廃液に設定した期間浸した。温度は環境温度とした。膨潤塔の確認のための寸法検査、SEMでの表面の確認、引張試験を行った。

2-1-1-8 結果④

180日間の浸漬テストの結果、両材質とも変化は見られなかった。

2-1-2 まとめ

装置設計において必要なデータの収集を行った。

得られた設計データをもとに、株式会社クライミングの廃液をモデルケースとしてフイージビリティスタディした場合には、現行の中和処理に対して90%の酸をリユースすることが達成できる見通しとなった。

廃酸の再生剤であるNaFについては、570円/kg（25kg単位）で調達できることが分かった。このNaFを用いての再生でも問題なかった。このNaFを用いることで、本工程のみの導入でも経済性が出せることがわかった。

廃酸の組成として、フッ酸濃度が10%を切ると再生コストが高くなり装置導入のメリットがなくなる。

2-2 除去剤の再生とフッ素回収工程の構築

2-2-1 緒言

廃酸再生工程で得られる副生物は、 Na_2SiF_6 である。この副生物を廃酸の再生剤であるNaFへ戻すことでフッ素系廃棄物の削減を達成する。

再生方法としては、 Na_2SiF_6 をNaOHでNaFに戻すと同時に、Siを系外へ排出するためにさらに追加のNaOHで溶解する Na_2SiO_3 とする。処理方法の最適なレシピの探索と装置設計データを得ることを目的として実験を行った。

操作方式としては、廃酸再生工程と同様の反応濾過器で行うこととした。

2-2-2 実験

2-2-2-1 実験①

廃酸再生工程で得られた Na_2SiF_6 を所定量の蒸留水にいれ、そこにNaOH水溶液を入れて、加熱して反応を開始させる。

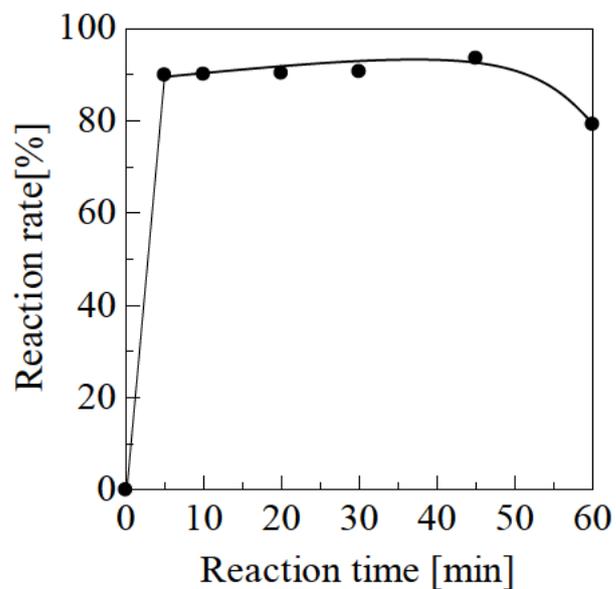
反応に必要な時間と転化率を確認した。反応生成物をXRDで確認した。

2-2-2-2 結果①

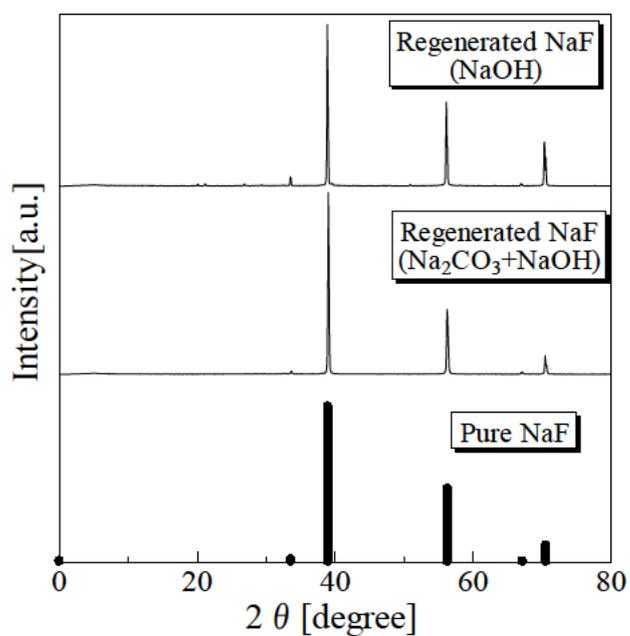
アルカリ水溶液としては、NaOH 20%水溶液とした。溶液のバランスとしては、 Na_2SiF_6 100gに対して、NaOH 20%水溶液量は、625gが最適であった。操作温度は60℃とした。反応の転化率や、溶液粘度などハンドリング性と、装置材料耐性を鑑み上記条件を決定した。

反応は5分ほどで完了した。転化率は90%程度であった。残存するSiについては、同量のアルカリ溶液を2回にわけて追加反応、アルカリ水溶液への溶出処理操作を行うことで

ほぼ 100%の反応まで達成することができる。



Reaction rate to reaction time
by regeneration of NaF with NaOH



X-ray diffraction pattern of
regenerated NaF from mixed acid waste

2-2-2-3 実験②

アルカリ剤を初期の NaF への反応を Na_2CO_3 で行い、また Si を溶解除去する工程を NaOH 水溶液とすることを検討した。この理由は Na_2CO_3 の価格面で有利であること、NaOH は、強アルカリであり危険性が高いこと、潮解性が高いため保管方法にも注意が必要なため使用量を減らすことを検討した。

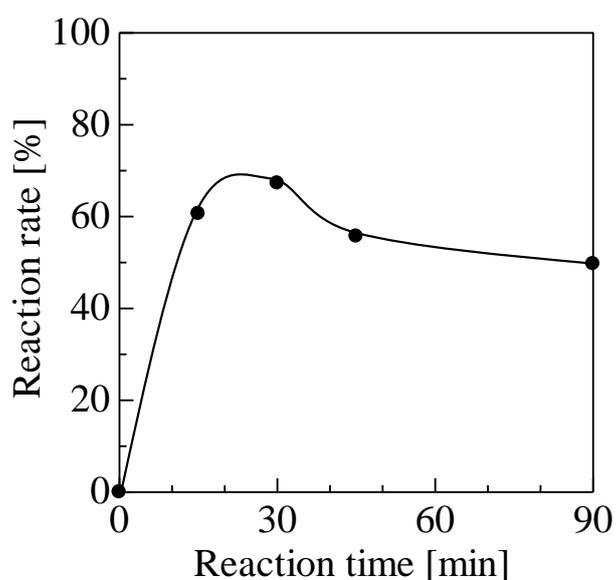
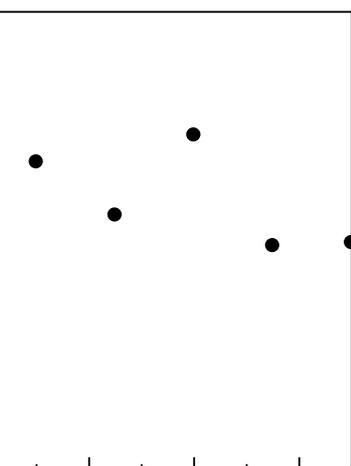
2-2-2-4 結果②

反応のレシピとしては、 Na_2SiF_6 100g に対して、 Na_2SiO_3 は、13%水溶液として、862, 5g のバランスが最適であった。量論関係からは NaOH に比べて 2 倍程度の水量がある状態なので反応にする必要があった。理由としては、反応初期に CO_2 発生の突沸が起こりやすいことと、初期に発生する SiO_2 が一部溶解も進み、粘性が上がってしまうことがあげられる。

NaF への反応は、反応時間としては、6 倍かかり、最大の転化率は約 70%であった。

反応を完了さ

がる。



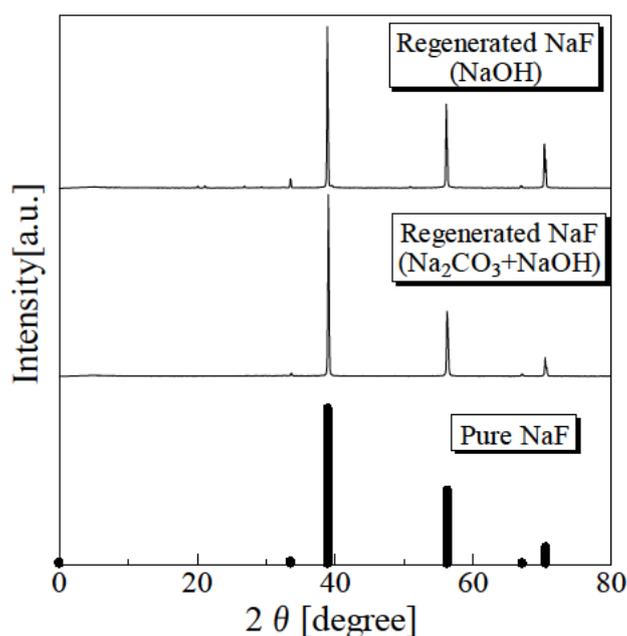
Reaction rate to reaction time
by regeneration of NaF
with Na_2CO_3 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$)

2-2-2-5 実験③

各反応で得られた NaF について、生成がされているか確認試験を行った。
XRD での分析と、廃酸の再生で確認を行った。

2-2-2-6 結果③

各試験で得られた NaF の XRD の分析結果は以下の図の通りであった。



X-ray diffraction pattern of
regenerated NaF from mixed acid waste

再生 NaF による廃酸の再生試験を行い、廃酸再生工程で利用可能なことも確認した。

2-2-3 結論

NaF への再生は可能であることを確認した。

廃酸再生への利用も可能であることを確認した。

経済性については、ガラスエッチング加工業では、80%以上の酸が廃酸再生工程で回収できる。NaF 再生へまわるのは20%程度である。今回ターゲットにしている規模のガラスエッチング加工会社1社単独での循環でみると NaF 再生を行うよりは、NaF を購入したほうがトータルコストを抑えられる試算結果となった。ガラスエッチング加工の規模が大きくなり廃酸が1,000kg/day 近くになると、1社でも装置を持って再生サイクルを行う

メリットがでてくる。

装置構成はオプションとして、利益が最大になる装置として組み替えられる対応がよいと判断した。

2-3 フッ酸の再生工程

2-3-1 諸言

NaF として回収したフッ素分のうち、1/3 は廃酸再生工程に利用すること出来る。プロセスを動かし続けると、NaF が蓄積することになる。その NaF を有効利用する方法として HF に戻す工程を検討する。

方法としては、NaF を硫酸、または硝酸で処理することを検討した。



Simple distillation apparatus made of PTFE

2-3-2 実験

2-3-2-1 実験①

硝酸による NaF から HF の生成実験を行った。NaF は再生試験から得られたものを用いている。NaF をフッ酸にするために必要な酸量を確認するために、 HNO_3/NaF のモル比を 1.1 - 2.5 に振って、留出成分の確認を行った。

2-3-2-2 結果①

HF の回収率は以下の図の通りであった。1.1 倍の HNO_3 量でも 90%以上の収率であった。2.5 倍の場合は、99%以上の回収率を得た。

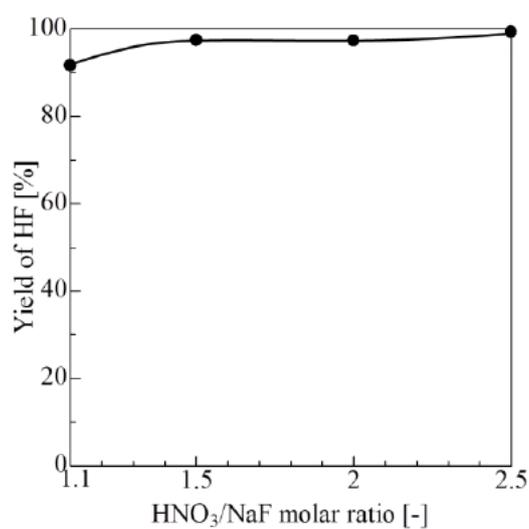


Fig. 10 Yield of HF with HNO_3

蒸留釜内の液を80%まで炊き上げたときのフッ酸の濃度は以下の通りであった。

回収フッ酸の濃度は、 HNO_3/NaF の値によらず、終点は、約5%であった。

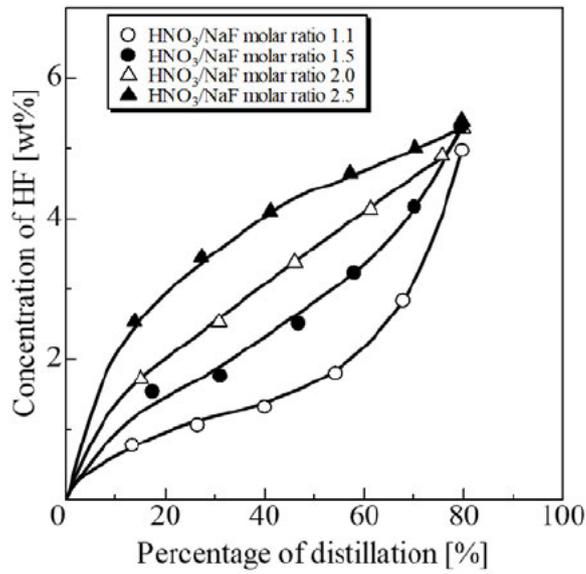
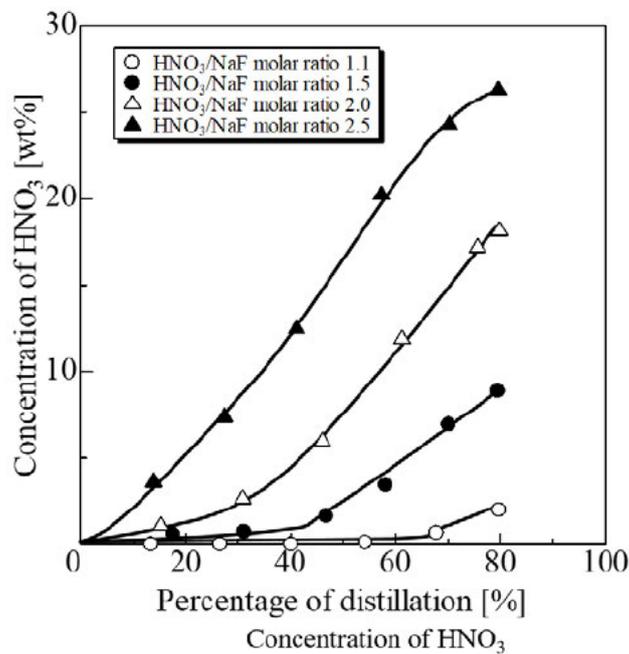


Fig. 7 Concentration of produced HF with HNO₃

蒸発釜内の各炊き上げ量に対し、留出側のHNO₃濃度を測定した。結果は以下の通りであった。HNO₃/NaF比を増やしていくとNaFとの反応には寄与しないHNO₃が増える。



ナトリウム分の留出がなかった確認を行った。

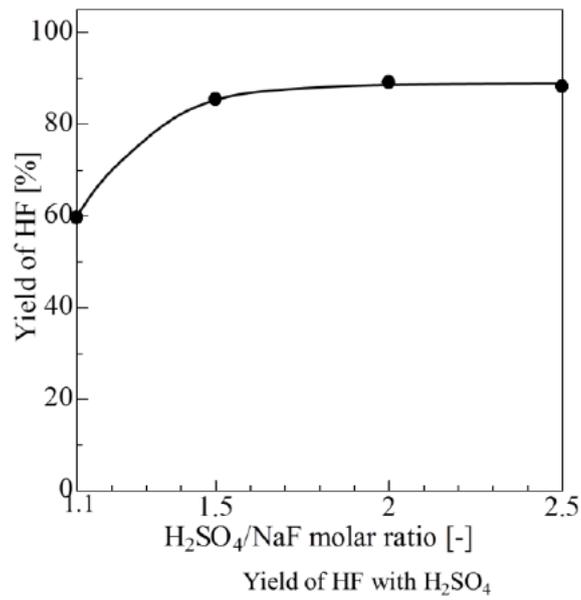
HNO ₃ /NaF molar ratio [-]	Concentration of Na ⁺ [wt%]
1.1	0
1.5	0
2.0	0
2.5	0

2-3-2-3 実験②

硫酸による NaF から HF の生成実験を行った。NaF は再生試験から得られたものを用いている。NaF をフッ酸にするために必要な酸量を確認するために、H₂SO₄/NaF のモル比を 1.1 - 2.5 の間で実験を行った。各操作比における HF 回収率、得られたフッ酸濃度と、フッ酸に対する不純物として、H₂SO₄、Na 濃度を確認した。

2-3-2-4 結果②

HF の回収率は以下の通りであった。硫酸 / NaF の比率が 1.1 時には、HF の回収率は 60% 程度であった。これは、Na₃FSO₄ が発生したためと考えられる。1.5 以上では約 90% 近く以上の回収率を得ることができた。



炊き上げ量によるHFの濃度の違いについては以下の通りであった。

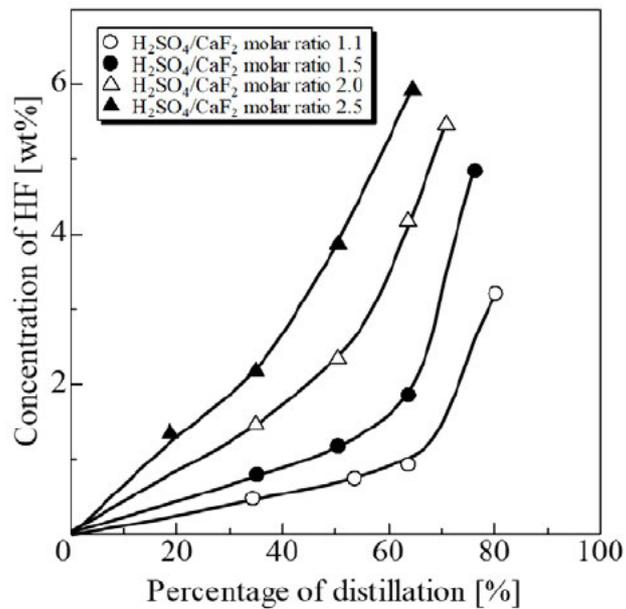


Fig. 12 Concentration of produced HF with H₂SO₄

各H₂SO₄/NaFの値に対する最終的に得られた回収フッ酸の濃度は以下の通りであった。

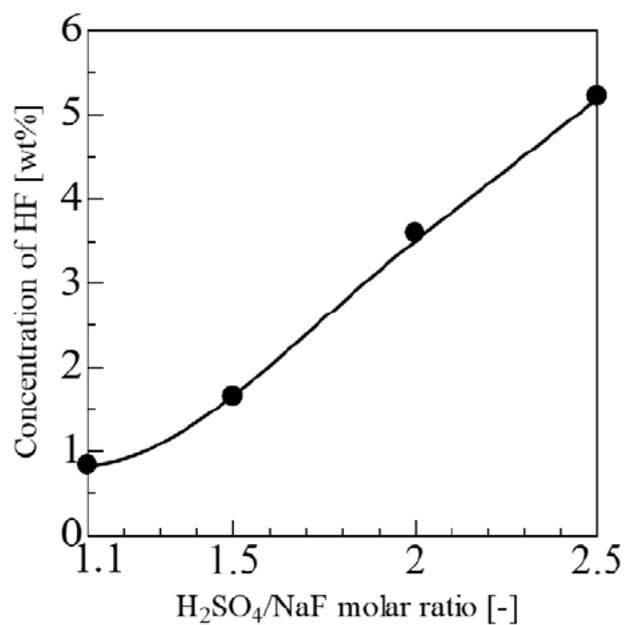


Fig. 13 Concentration of produced HF with H₂SO₄ at percentage of distillation 60 %

回収フッ酸には、硫酸は含まれていなかった。

Concentration of H ₂ SO ₄	
H ₂ SO ₄ /NaF molar ratio [-]	Concentration of H ₂ SO ₄ [wt%]
1.1	0
1.5	0
2.0	0
2.5	0.010

回収フッ酸中にはNaは含まれていなかった。

Concentration of Na ⁺ with H ₂ SO ₄	
H ₂ SO ₄ /NaF molar ratio [-]	Concentration of Na ⁺ [wt%]
1.1	0
1.5	0
2.0	0
2.5	0

2-3-3 結論

回収したNaFから、フッ酸の再生を検討する試験を行った。

硝酸によるとFの回収率は高く、経済性の観点からは、HNO₃ / NaF = 1.5 付近が適当である。硝酸での再生した場合の利点には、回収率が良好であることと操作温度を高く上げる必要がない（高くとも110℃）ことである。HNO₃が不純物として混入する。これは、蒸留によって容易に分離が可能である。ガラスのエッチング加工においては影響は少ないと予想しているが、エッチング評価は必要である。

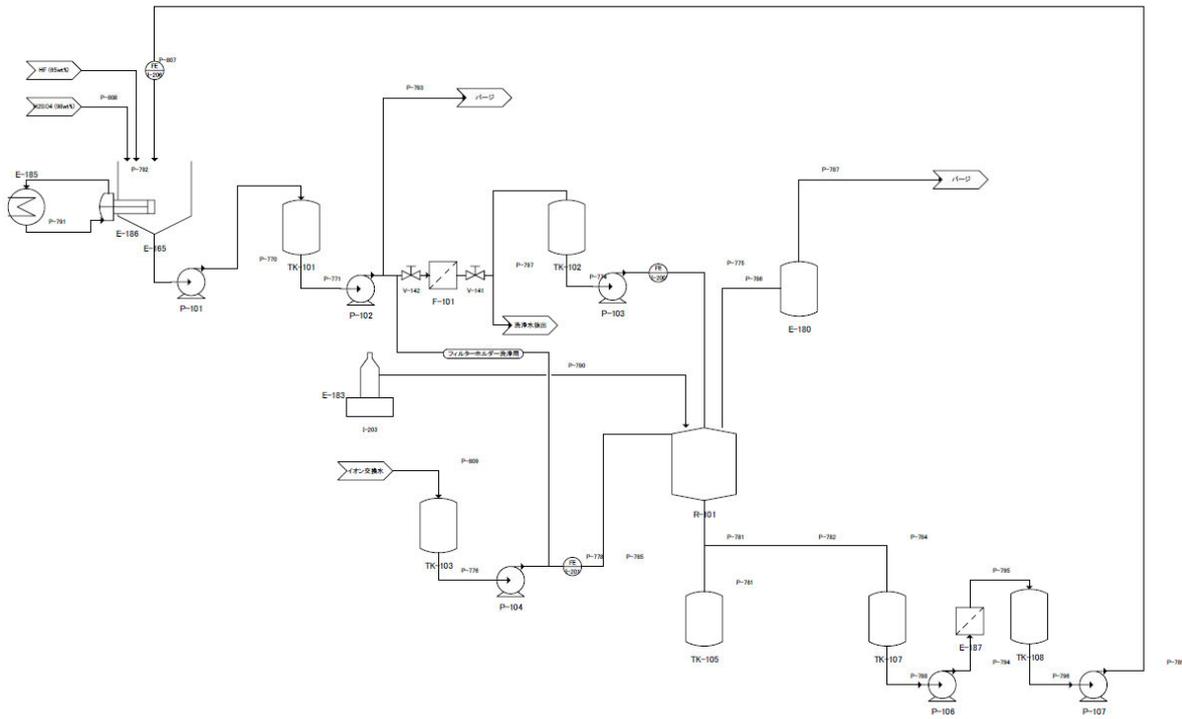
対して、硫酸でフッ酸の再生検討を行った。Fの回収率は、硝酸よりも悪く、90%程度の回収が限界であった。蒸留釜内でNa₃FSO₄の化合物を作り、これが反応の進行を阻害していると予想される。溜出側には不純物としての流出がないと考えられ、より純度の高いフッ酸に戻しやすい。

2-4 装置設計

本装置設計では、ベース設計として100kg/dayのものと、模擬試験を実施するため装置設計を行った。

今回の模擬試験装置規模としては、処理行うメインの反応濾過器は15Lとした。

パイロット用の装置フロー図は以下の通りである。パイロット向けの装置では、除去剤の再生とフッ素回収工程とフッ酸再生工程を省いた形のものを用いた。エッチング槽は140Lの模擬用の槽を準備した。



2-5 パイロット運転

再生試験は過去の分析結果から、10L 廃酸中の H_2SiF_6 濃度が 8~9wt%であると仮定し、の 5~6wt%を除去する計画で執り行った。この試験によって生成した再生酸を使用してクライミング様にてエッチング試験をしていただいた。結果、製品レベルでのエッチングが可能であったとの報告を受けた。

廃酸再生実験は大きく分けて2回行い、その都度エッチング試験をしていただいた。

1回目の試験(12月)の際の再生酸約70Lは、エッチングに使用するための濃度調整の段階で再生前の廃酸約40Lと混合させて劣化させたものを使用した。結果、エッチングの工程を僅かに変える必要があったようだが、製品レベルのエッチングが可能であるとのことだった。弊社の予定では新品の酸によって濃度の調整が必要であるとしていたが、実際はクライミング様にて廃酸によって劣化したもので問題ないと判断された。背景として考えられるのは、廃酸自体の組成にばらつきがあることである。当初10L廃酸中の H_2SiF_6 の5wt%分を除去するとしており、実験開始段階の廃酸の濃度は約8wt%であり、再生後は約3wt%と予定通りだった。しかし、廃酸を継ぎ足してきた結果廃酸中 H_2SiF_6 の最終濃度は約5wt%とほぼ100%を落としている状態となっていた。これによって、再生後のフッ化水素酸の濃度が上昇し、 H_2SiF_6 の濃度が減少したため、廃酸を加えて劣化させたものを

使用するに至ったと考察される。

2 回目の試験(2 月)での廃酸は H_2SiF_6 の濃度が 10wt%を上回っており、1 回目と同様の分量での再生であったため、再生酸の濃度が 5wt%と高くなった。そのためエッチング試験の際は新品の酸によって調整が必要とのことであった。

再生酸の質を保つには、廃酸の組成管理と廃酸組成に基づいた分量での再生作業が必要となると考察される。

2 サイクルでの再生もできた

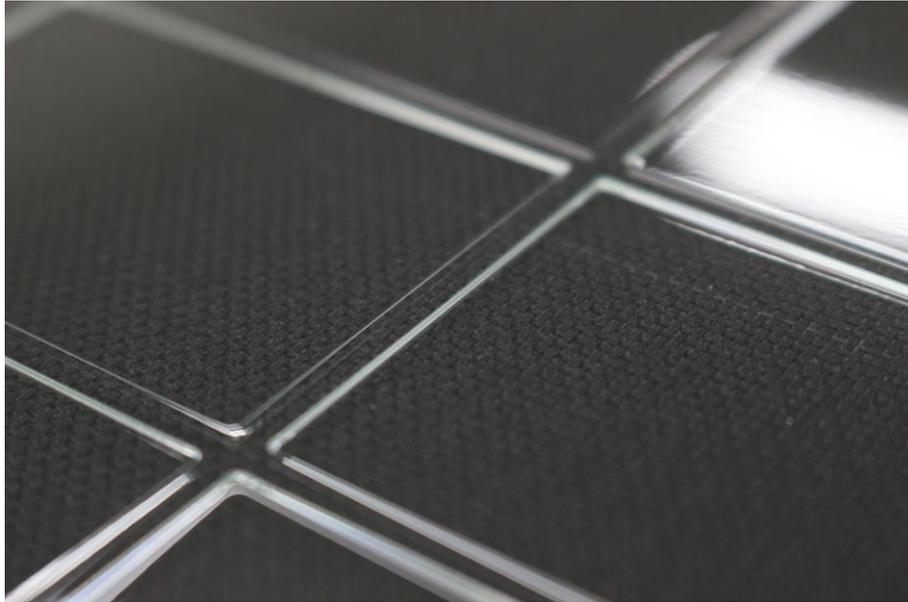
廃酸の再生試験は 10L/day で進めた。しかし、エッチングに必要な 140L を再生するには日数がかかりすぎたため改善策を必要とした。

そこで、再生作業 1 サイクル目が終了した時点で濾滓を除去せず連続で 2 サイクル目を執り行うことを考えた。これが可能であれば、装置を分解する工程が省略できることによる作業時間の短縮と、その分解前に行う洗浄の際の水による再生酸の濃度の低下が期待できた。

ただし、懸念事項として 2 サイクル目の再生の際に 1 サイクル目の濾滓が存在しており想定外の平衡移動による組成変化が起こること。2 サイクル目の加圧濾過の際は濾滓の量が 2 倍となることによる濾過時間の増加があった。

結果として、濾過時間は約 30 分前後の増加を見せた。分解・洗浄・組み立てにかかる 1 時間×2 回を鑑みると対時間効果は向上した。組成に関しても 1%程度の変化で誤差の範囲であると判断できるものであった。

各工程で得られた再生酸でエッチング加工をおこない問題なくエッチングできた。



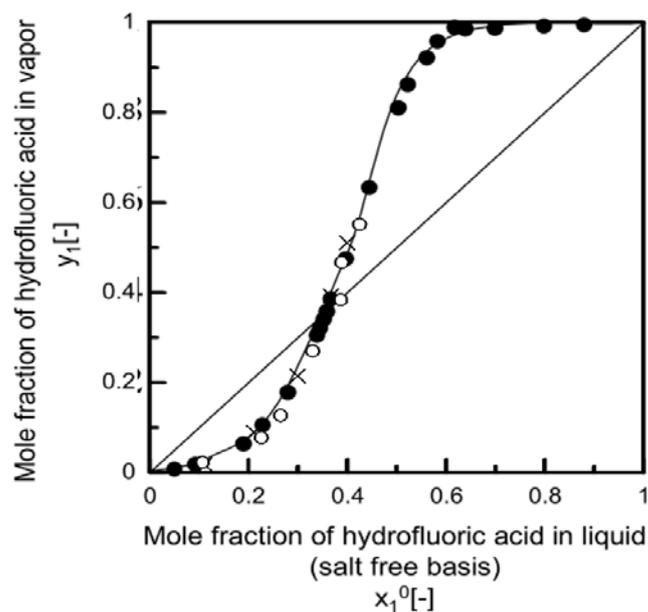
ガラスエッチング加工結果

2-6 ガラスエッチング廃液以外フッ酸廃液再生プロセスの検討

太陽光パネル製造業界、半導体業界から出てくる廃フッ酸を模擬廃酸として、再生プロセスの検討を行った。方法としては、蒸留法による。

模擬廃液例としては、フッ酸20%、Si 1000ppmを含む廃酸であった。

以下、フッ酸の気平衡曲線を示す。共沸点は、35%程度である。そのため、この廃フッ酸は、蒸留法では35%までの濃縮となる。その後、その他の金属をカットするために、炊き上げる必要がある。



その他のケースとしては、混酸で用いていることが多く、塩酸、硝酸や、酢酸が含まれていることがある。これらの場合は、また違ったプロセスに再検討する必要がある。

現時点では包括的な再生装置ではなく、個別要望に応じて装置設計を行う必要があると判断した。

大同ケミカルエンジニアリング株式会社では、すでに蒸留法による装置導入の実績がある。装置耐用年数としては5年である。その期間で償却できるコスト削減が見込める系であるかはフッ酸の濃度による。濃いフッ酸を用いてエッチングを行っている場合には、回収メリットがでてくる。

最終章 全体総括

ガラスエッチング加工より発生する廃酸を再生して再びガラスエッチング加工薬液としてもどすことは可能であった。

各社で廃酸の特徴が異なることが予想される。500cc - 1000cc の廃酸を提供いただければ廃酸の特徴と再生レシピ検討を行えることができるようになった。

再生度が、重要である。再生剤由来のNaイオンが多く存在すると白点とよばれる汚濁が発生し得る。汚濁を防ぎながらガラスエッチングができる廃酸の再生度の設定ができるようになった。

廃酸中のSiをすべて除去する再生度にしても、使用済みエッチング薬液をある程度混ぜ合わせることで、エッチング薬液中のSi、Na濃度を調整することができることもわかった。再生装置のサイズ（コスト）を抑えつつ、本装置の目的を達成することができる。

廃酸再生工程でのHFの回収率は、85%—90%の回収率で実施することができた。

廃酸再生工程で得られた Na_2SiF_6 を NaF へ戻すことは可能であるが、1社単独でその設備を導入しても経済的メリットが出にくい。理由としては、廃酸再生工程で90%のフッ酸が回収できるためである。

また NaF から HF へ戻すことも可能であった。この工程も1社単独で設備導入しても経済的メリットが出にくい。理由は、同上である。

この2工程は、複数社から発生されるF含有ケーキを回収して集約的に処理を実施すること

で経済性が出ると考えられる。

まずは、廃酸再生工程のみを備える装置を価格を抑えて導入を進めていき、廃酸再生時に発生する固体ケーキがある程度の規模で回収できる見込みがいたら、1か所に集約して処理することを検討している。

ガラスエッチング加工業界以外から排出される廃酸としては、半導体業界、太陽光パネル製造業界がある。これらの業界はのコンタミの許容度は、ppb オーダーである。

現在、台湾の半導体業界向け酸供給メーカーにフッ酸廃液の再生案件が上がってきている。本件については、高度フッ酸再生案件として検討を開始している。