

ICS 71.060.01

CCS G 10



团 标 准

T/CEATEC XXX—2025

氟硅酸法制备无水氟化氢生产技术规范

Fluorosilicic acid method for the production of anhydrous hydrogen fluoride
technical specification

2025-X-XX 发布

2025-X-XX 实施

中国欧洲经济技术合作协会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 生产原理与流程	1
4.1 生产原理	1
4.2 生产工艺流程	2
4.3 工序任务	2
5 生产工艺要求	2
5.1 工艺设计原则	2
5.2 原料要求	2
5.3 预处理与浓缩要求	3
5.4 中和/分解反应要求	3
5.5 固液分离要求	3
5.6 干燥制备热解料要求	3
5.7 热解制氟化氢要求	3
5.8 冷凝要求	4
5.9 精制净化要求	4
5.10 储存与灌装要求	4
5.11 废弃物处理要求	4
6 生产设备要求	4
6.1 设备材料与耐腐蚀要求	4
6.2 关键设备要求	4
6.3 自动化与监控要求	5
6.4 维护与检修要求	5
7 安全要求	5
7.1 危险性特征及风险分析	5
7.2 生产现场安全防护措施	5
7.3 泄漏应急与事故处理	5
7.4 人员防护装备与培训	5
8 环保要求	6
8.1 废水污染防治	6
8.2 废气污染防治	6
8.3 固体废弃物污染防治	6
8.4 噪声污染防治	6

8.5 节能与资源回收	6
9 产品质量控制	6
9.1 产品等级及质量指标	6
9.2 取样与判定规则	6
9.3 产品放行与不合格处理	6
10 记录、统计与质量考核	7
10.1 生产记录	7
10.2 检验记录与实验室管理	7
10.3 生产过程统计分析与考核	7
10.4 不合格及事故处理记录	7

前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国欧洲经济技术合作协会提出并归口。

本文件主要起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件为首次编制。

氟硅酸法制备无水氟化氢生产技术规范

1 范围

本文件规定了氟硅酸法制备无水氟化氢的生产原理与流程、生产工艺要求、生产设备要求、安全要求、环保要求、产品质量控制、记录、统计与质量考核。

本文件适用于以氟硅酸为原料，通过热解法制备工业级及电子级无水氟化氢。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 534 工业硫酸

GB 3836.1 爆炸性环境 第1部分：设备 通用要求

GB/T 6378.1 计量抽样检验程序 第1部分：按接收质量限（AQL）检索的对单一质量特性和单个AQL的逐批检验的一次抽样方案

GB 8978 污水综合排放标准

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 30871 危险化学品企业特殊作业安全规范

HG/T 2832 工业氟硅酸

ISO 14644-1 洁净室及相关受控环境 第1部分：按粒子浓度划分的空气洁净度等级(Cleanrooms and associated controlled environments—Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration)

ISO/IEC 17025 检测和校准实验室能力的通用要求 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

无水氟化氢 anhydrous hydrogen fluoride

指水分极低且可液化保存的氟化氢产品。氟化氢在常温下可呈液态，具有高度腐蚀性与强毒性。

3.2

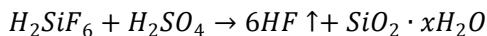
氟硅酸法 fluorosilicic acid

以氟硅酸为原料，通过碱解、转化和热解或水解-热分解等工艺步骤生成氟化氢，再经冷凝、干燥与精制得到无水氟化氢的方法。

4 生产原理与流程

4.1 生产原理

无水氟化氢的制备基于氟硅酸与浓硫酸反应，生成氟化氢气体，同时伴随硅酸沉淀产生。主要化学反应式如下：



为获得高纯度氟化氢，应控制原料杂质，部分金属离子可生成相应氟化物沉淀。生成的氟化氢气体经冷凝、净化、干燥即可获得工业级或电子级产品。

4.2 生产工艺流程

氟硅酸法制备无水氟化氢的生产工艺流程如图1所示。

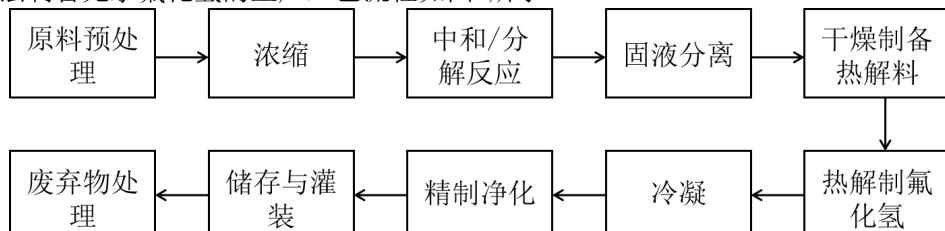


图1 生产工艺流程

4.3 工序任务

4.3.1 原料预处理

对氟硅酸、氨水及辅料进行过滤、杂质去除和配比。

4.3.2 浓缩

将氟硅酸母液浓缩至工艺要求的浓度。

4.3.3 中和/分解反应

氟硅酸与氨水或其他碱性介质反应，生成可热解的中间物。

4.3.4 固液分离

分离沉淀固体与液体，回收可利用的物料。

4.3.5 干燥制备热解料

将中间物干燥至热解所需水分。

4.3.6 热解制氟化氢

在加热条件下使干燥料分解生成氟化氢气体。

4.3.7 冷凝

将氟化氢气体冷凝为液态氟化氢。

4.3.8 精制净化

去除杂质，获得工业级或电子级氟化氢产品。

4.3.9 储存与灌装

在耐腐蚀材料储罐中储存，并按等级灌装。

4.3.10 废弃物处理

对尾气、废水及固体废弃物进行回收、净化或安全处置。

5 生产工艺要求

5.1 工艺设计原则

5.1.1 设计应满足危险化学品生产安全距离、防火分区、泄漏收集与疏散通道等要求，并在工艺节点设置必要的联锁与自动停措。

5.1.2 应优先采用闭路循环、吸收回收、废水中和与含氟固体资源化处置方案，减少排放与资源浪费。

5.1.3 关键工艺参数应可在线监控并自动控制，设备应便于检修与更换。

5.1.4 工艺设计应支持不同质量等级产品的制备与分离策略。

5.2 原料要求

5.2.1 氟硅酸

氟硅酸质量应符合HG/T 2832的要求。

5.2.2 硫酸

硫酸质量应符合GB/T 534的要求。

5.2.3 氨水

$\text{NH}_3 \geq 25\text{w\%}$, 金属杂质 $\leq 50\text{mg/kg}$ 。

5.2.4 助剂与辅料

按工艺要求纯度执行, 进厂合格证及分析单齐全方可使用。

5.2.5 工艺用水与冷却水

电导率 $\leq 10 \mu\text{S/cm}$, 冷却水无可见悬浮物。

5.3 预处理与浓缩要求

5.3.1 过滤

粗滤网孔 $\geq 50 \mu\text{m}$, 精滤网孔 $\geq 5 \mu\text{m}$ (电子级可 $1 \mu\text{m}$) ; 预处理后悬浮固体 $\leq 1.0\text{g/L}$, 进入反应段前悬浮固体 $\leq 0.2\text{g/L}$ 。

5.3.2 浓缩

蒸发温度 $60\sim 80^\circ\text{C}$, 浓缩后母液氟硅酸含量 $20\sim 30\text{w\%}$ 。

5.4 中和/分解反应要求

5.4.1 温度要求

反应温度 $25\sim 50^\circ\text{C}$, 超温应触发自动报警或停料联锁。

5.4.2 pH要求

反应过程中保持pH为 $6.5\sim 8.5$, pH异常应停料或调整投加量。

5.4.3 氨投加量

不应超过化学计量 5 mol 过量, 投加应均匀, 避免局部过量导致副产物生成。

5.4.4 反应时间

反应时间为 $30\sim 120\text{min}$, 应充分反应。

5.4.5 反应指标

残余氨及固相、金属含量应符合下道工序要求。

5.5 固液分离要求

5.5.1 滤饼水分

压滤或离心后滤饼含水率 $\leq 5\%$, 用于热解料水分 $\leq 0.5\%$ 。

5.5.2 回收率

固相回收率 $\geq 95\%$ 。

5.6 干燥制备热解料要求

5.6.1 干燥温度

$60\sim 120^\circ\text{C}$, 不得超过热解分解温度。

5.6.2 残余水分

干燥水分 $\leq 0.5\%$, 电子级 $\leq 0.1\%$ 。

5.6.3 干燥记录

每批次干燥时间、温度、水分检测记录齐全。

5.7 热解制氟化氢要求

5.7.1 分解温度

$200\sim 350^\circ\text{C}$, 按热解料性质和工艺验证控制。

5.7.2 操作压力

常压或轻微负压, 相对压力 $-0.05\sim +0.02\text{MPa}$ 。

5.7.3 密闭性

热解段应密闭，尾气引出系统完好，避免氟化氢泄漏。

5.7.4 转化率

热解反应中氟化氢收率 $\geq 95\%$ ，热解料分解后残留固体中氟含量 $\leq 1.0\text{w\%}$ 。

5.8 冷凝要求

冷凝温度 $-10^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ ，氟化氢回收率 $\geq 95\%$ 。

5.9 精制净化要求

5.9.1 水分

工业级水分 $\leq 0.20\%$ ，电子级水分 $\leq 0.05\%$ 。

5.9.2 金属杂质

工业级氟化氢中主要离子含量 $\leq 0.5\text{mg/L}$ ，电子级氟化氢中主要金属离子含量 $\leq 0.05\text{mg/L}$ 。

5.9.3 颗粒与有机物

工业级氟化氢颗粒物 $\leq 0.5\text{mg/L}$ ，总有机碳 $\leq 2\text{mg/L}$ ；电子级氟化氢颗粒物 $\leq 0.05\text{mg/L}$ ，总有机碳 $\leq 0.2\text{mg/L}$ 。

5.9.4 精制记录

温度、压力、再生与换床记录齐全。

5.10 储存与灌装要求

5.10.1 储存材料

储罐应耐氟化氢腐蚀，材质为镍基合金或衬氟材料。

5.10.2 灌装环境

工业级氟化氢灌装区空气颗粒物PM10 $\leq 0.5\text{mg/m}^3$ ，电子级氟化氢灌装区空气洁净度应符合ISO 14644-1中7级要求。

5.10.3 放行条件

检验项目应全部合格，记录完整。

5.11 废弃物处理要求

5.11.1 废气处理

废气经冷凝、碱洗，厂界氟化氢 $\leq 2\text{mg/m}^3$ 。

5.11.2 废水处理

废水处理后氟离子浓度应符合GB 8978一级排放标准的要求。

5.11.3 固体废弃物处理

含氟沉渣、滤饼等按危险废物管理，或稳定化资源化处理并留记录。

6 生产设备要求

6.1 设备材料与耐腐蚀要求

6.1.1 氟化氢直接接触的设备（反应釜、吸收塔、管道、阀门等）应采用聚四氟乙烯、镍基合金或内衬氟塑料材料。

6.1.2 设备内衬防腐层厚度应 $\geq 4\text{mm}$ ，腐蚀速率 $\leq 0.1\text{mm/a}$ ，经耐氟化氢渗透试验 $\geq 48\text{h}$ 无明显损伤。

6.1.3 地坪、贮槽基础等建筑结构表面应做耐酸碱防腐处理，防渗透时间 $\geq 48\text{h}$ 。

6.2 关键设备要求

6.2.1 反应釜/分解炉

设计压力 $\geq 0.6\text{MPa}$ ，设计温度 $\geq 250^{\circ}\text{C}$ ，搅拌转速 $50 \sim 120\text{r/min}$ ，设有温度、压力和液位监测。

6.2.2 吸收塔/冷却系统

吸收效率 $\geq 98\%$ ，填料比表面积 $\geq 200\text{m}^2/\text{m}^3$ ；冷却水进出口温差 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ；水电导率 $\leq 500\text{ }\mu\text{S/cm}$ ，pH 6.5~7.5。

6.2.3 净化与浓缩装置

精馏塔理论板数 ≥ 25 ，塔顶温度 $19\sim 25^{\circ}\text{C}$ ，塔釜温度 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，产出氟化氢纯度 $\geq 99.9\%$ 。

6.2.4 储罐/容器

设计压力 $\geq 1.6\text{MPa}$ ，设计温度 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ ，配备液位计、压力表、安全阀，外部设喷淋系统，喷淋水流量 $\geq 20\text{L}/\text{min} \cdot \text{m}^2$ 。

6.2.5 管道与阀门

管道公称压力等级 $\geq \text{PN}16$ ，泄漏率 $\leq 10^{-6}\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ，阀门启闭寿命 $\geq 1 \times 10^4$ 次。

6.3 自动化与监控要求

6.3.1 生产系统应采用分布式控制系统（DCS）或可编程逻辑控制系统（PLC），实现温度、压力、流量、氟化氢浓度等参数的实时监测。

6.3.2 氟化氢气体泄漏监测下限 $\leq 1\text{ppm}$ ，报警设定值为 3ppm （预警）、 10ppm （停机）。

6.3.3 系统应具备数据采集与记录功能，保存时间不少于3年。

6.4 维护与检修要求

6.4.1 设备应每年至少进行一次全面检修，耐腐蚀内衬每三年进行一次无损检测。

6.4.2 阀门、泵、密封件等易损部件应建立备品备件库，备件储量应满足不少于6个月的正常运行需求。

6.4.3 检修作业应符合GB 30871的要求。

7 安全要求

7.1 危险性特征及风险分析

7.1.1 氟化氢为强酸强腐蚀性气体，可引起严重皮肤灼伤、眼损伤及呼吸系统损害，吸入或皮肤接触均有危害。

7.1.2 氟化氢工艺涉及高温分解反应、压力操作，存在高压泄漏、液滴飞溅、设备破裂风险。

7.1.3 氟化氢的挥发性强，空气中浓度达到 3ppm 即产生可感知气味，超过 10ppm 对人体具有急性危害。

7.1.4 氟化氢的储存、输送、灌装环节存在泄漏风险，应评估泄漏范围、气体扩散方向及周边环境敏感性。

7.2 生产现场安全防护措施

7.2.1 生产区应建立负压通风系统，空气应流向安全排风口。

7.2.2 气体监测设备应实时监测氟化氢浓度，设定报警阈值： 3ppm （预警）、 10ppm （停机联锁）。

7.2.3 所有与氟化氢接触的区域应配备耐酸碱喷淋和洗眼装置，每套设备出水流量 $\geq 20\text{L}/\text{min}$ ，喷淋高度 $\geq 1.8\text{m}$ 。

7.2.4 作业区严禁明火、电火花及高温裸露电器设备，防爆电气设备的设计、制造、安装和检验应符合GB 3836.1的要求。

7.3 泄漏应急与事故处理

7.3.1 应建立应急预案，覆盖氟化氢泄漏、火灾、设备破裂等事故场景。

7.3.2 氟化氢泄漏应立即启动局部排风、人员疏散、泄漏中和处理，采用氢氧化钙或碳酸氢钠溶液中和泄漏氟化氢，溶液使用量按泄漏量的 $1.2\sim 1.5$ 倍配制。

7.3.3 洗眼/冲洗装置应连续冲洗 $\geq 15\text{min}$ ，供水温度 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

7.3.4 泄漏处理人员应佩戴完整防护服、防护手套、面罩或呼吸器，操作前应熟悉应急流程。

7.4 人员防护装备与培训

7.4.1 应配备耐氟化氢防护服、防酸碱手套、防护靴、护目镜或面罩；在高浓度操作环境中应佩戴正压空气呼吸器。

7.4.2 进入生产区的人员应经过氟化氢安全培训，掌握泄漏应急、皮肤和眼睛紧急处理、灭火和撤离操作。

7.4.3 每年应组织至少一次应急演练，人员应熟练掌握泄漏处理及联锁停机操作。

8 环保要求

8.1 废水污染防治

- 8.1.1 生产过程中产生的废水应集中收集, 经过中和处理后方可排放。中和剂可使用氢氧化钠或氢氧化钙, pH调节至6~9。
- 8.1.2 处理后排放的废水应符合GB 8978一级排放标准的要求。
- 8.1.3 排放前应安装在线pH及氟离子监测装置, 报警值分别设置为pH<5或>10, $F^->$ 排放限值。

8.2 废气污染防治

- 8.2.1 工艺废气应通过湿式吸收塔、碱液喷淋或专用干法吸收系统进行处理, 处理后废气应符合GB 16297中二级要求。
- 8.2.2 排气风速 $\geq 1.5\text{m/s}$, 排风管道耐腐蚀材料应采用PVC、FRP或镍基合金。
- 8.2.3 排气口应高于厂区地面 $\geq 5\text{m}$, 并配备氟化氢气体监测与报警系统。

8.3 固体废弃物污染防治

- 8.3.1 反应残渣、滤渣、吸收塔废渣等含氟固体废弃物应统一收集, 进行碱性中和或稳定化处理。
- 8.3.2 固体废弃物中氟化物含量应控制: 工业固废 $F^- \leq 2\%$ (质量分数), 高纯级 $F^- \leq 0.5\%$ (质量分数)
- 8.3.3 处理后的固体废物应送有资质的危险废物处置单位处置或填埋, 不应随意抛弃。

8.4 噪声污染防治

- 8.4.1 生产设备运转产生的噪声应控制在 $\leq 85\text{dB(A)}$, 操作间 $\leq 75\text{dB(A)}$ 。
- 8.4.2 高噪声设备应安装隔声罩或减振装置, 员工长期作业环境应符合GB 12348的要求。

8.5 节能与资源回收

- 8.5.1 生产系统应回收工艺尾气中氟化氢, 通过吸收或冷凝回收利用, 回收率 $\geq 90\%$ 。
- 8.5.2 冷却水及循环用水应闭路循环, 最大限度降低水资源消耗; 冷却水温升 $\leq 10^\circ\text{C}$ 。
- 8.5.3 工艺废热可用于反应预热或车间加热利用, 节能率 $\geq 15\%$ 。

9 产品质量控制

9.1 产品等级及质量指标

产品按用途可分为工业级和高纯级两类, 其相应质量指标应符合表1要求。

表1 不同等级产品质量指标

项目	工业级	高纯级
HF含量 (质量分数)	$\geq 99.9\%$	$\geq 99.99\%$
水分 (质量分数)	$\leq 0.1\%$	$\leq 0.01\%$
Fe	$\leq 0.5\text{mg/L}$	$\leq 0.05\text{mg/L}$
Cl^-	$\leq 2\text{mg/L}$	$\leq 0.2\text{mg/L}$
SO_4^{2-}	$\leq 5\text{mg/L}$	$\leq 0.5\text{mg/L}$
HF气体杂质 (如 SiF_4)	$\leq 0.1\%$	$\leq 0.01\%$

9.2 取样与判定规则

- 9.2.1 取样应符合GB/T 6378.1的要求。
- 9.2.2 每批产品取样点至少包括储罐顶部、中部、底部各一个, 取样量 $\geq 50\text{mL}$ 。
- 9.2.3 产品分析应使用滴定法、离子色谱法或原子吸收法, 各项指标应符合表格要求。
- 9.2.4 若样品任一指标不合格, 则该批产品判定为不合格品。

9.3 产品放行与不合格处理

- 9.3.1 每批产品在放行前应完成全套质量检测, 并出具产品检验报告。

9.3.2 所有指标符合要求，并经过质量负责人签字确认后可放行。

9.3.3 不合格产品处理要求

工业级不合格产品可进行返工或再提纯，再次检测合格后方可放行；高纯级不合格产品不得降级使用，应处理或送至有资质的废弃物处置单位；合格批次应登记在不合格记录簿，记录包括批号、检测项目、处理措施及责任人。

10 记录、统计与质量考核

10.1 生产记录

10.1.1 生产企业应对每批次产品建立完整生产记录，包括：原料批号、来源及入厂检验结果；投料量、反应温度、反应压力、反应时间及工艺参数；设备运行状况、关键阀门和仪表读数；工艺异常和采取的纠正措施。

10.1.2 生产记录应保存至少5年，可追溯。

10.1.3 记录应使用规范化表单或电子系统，确保数据完整、准确，不得随意涂改。

10.2 检验记录与实验室管理

10.2.1 实验室应按照ISO/IEC 17025的要求建立管理体系，检验数据可靠。

10.2.2 检验记录应包括：样品批号、取样时间、取样部位；检验项目、方法、仪器设备、结果及检验人员签名；不合格记录及处理情况。

10.2.3 检验记录应保存至少5年。

10.3 生产过程统计分析与考核

10.3.1 企业应定期对生产数据和检验结果进行统计分析，包括：产品主要指标合格率、设备故障率及异常停机次数、原料利用率和回收率。

10.3.2 生产考核可采用批次分析法或月度/季度统计法，发现偏离趋势应及时采取纠正措施。

10.3.3 统计分析结果应作为生产工艺优化、设备维护和质量考核的重要依据。

10.4 不合格及事故处理记录

10.4.1 不合格产品及半成品应建立专门记录，包括：批号、取样及检验结果不合格原因分析、处理方式、责任人及处理完成日期。

10.4.2 安全事故或环境事故应建立事故处理记录，内容包括：事故发生时间、地点及原因、影响人员及环境影响、应急处理措施及结果、后续整改及责任人。

10.4.3 所有记录应存档至少5年，便于追溯和监管。