

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF XXXX—20XX

六氟磷酸锂副产盐酸

By-product hydrochloric acid in Lithium hexafluorophosphate

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

征求意见稿

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

征求意见稿

征求意见稿

六氟磷酸锂副产盐酸

1 范围

本文件规定了副产盐酸的要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输及贮存。
本文件适用于六氟磷酸锂生产过程产生的盐酸。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6682 分析实验室用水规格及试验方法
- GB/T 320 工业用合成盐酸
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 190 危险货物包装标志

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 要求

副产盐酸应符合表 1 的要求。

表 1 副产盐酸指标

项目	指标	
	I	II
外观	淡黄色透明液体	
总酸度(HCl), w/%	≥ 30	20
氟离子(F ⁻), w/%	≤ 8.0	4.0
磷(P), w/%	≤ 0.6	0.4
镍(Ni), w/%	≤ 0.0010	0.0005
铁(Fe), w/%	≤ 0.005	0.002

5 试验方法

5.1 通则

除非另有规定，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水或相当纯度的水。试验中所需的标准溶液、制剂及制品，在没有其他规定时，均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

5.2 外观

副产盐酸为淡黄色透明液体，在自然光下目测观察。

5.3 总酸度的测定

按 GB/T 320 中总酸度测定方法进行。

5.4 氟含量的测定

5.4.1 方法原理

以氟离子选择电极作指示电极，与参比电极组成原电池，用电位计测量电动势，氟离子电极的电位与溶液中氟离子活度符合能斯特方程，在一定范围内呈现线性关系，利用工作曲线定量。

5.4.2 仪器设备

5.4.2.1 氟离子选择电极（或复合氟离子电极）。

5.4.2.2 移液管1.00 mL。

5.4.2.3 容量瓶100 mL。

5.4.3 试剂

5.4.3.1 氯化钠（分析纯）。

5.4.3.2 柠檬酸三钠（分析纯）。

5.4.3.3 冰乙酸（分析纯）。

5.4.3.4 氢氧化钠：1 mol/L

5.4.3.5 溴甲酚绿：1 g/L。

5.4.3.6 氟标准贮备液（0.1 mol/L氟）：准确称量2.0995 g基准氟化钠（预先在105 °C烘干2h）于250 mL烧杯中，加100 mL水，加热溶解，冷却后转移入500 mL容量瓶中，定容摇匀，配制成0.1 mol/L氟标准贮备液。

5.4.3.7 氟标准溶液（0.01 mol/L氟）：准确移取10.00 mL氟标准贮备液（0.1 mol/L），置于100 mL容量瓶中，加20 mL TISAB溶液，定容摇匀，配制成0.01 mol/L氟标准溶液。

5.4.3.8 氟标准溶液（0.001 mol/L氟）：准确移取1.00 mL氟标准贮备液（0.1 mol/L），置于100 mL容量瓶中，加20 mL TISAB溶液，定容摇匀，配制成0.001 mol/L氟标准溶液。

5.4.3.9 氟标准溶液（0.0001 mol/L氟）：准确移取10.00 mL氟标准贮备液（0.001 mol/L），置于100 mL容量瓶中，加20 mL TISAB溶液，定容摇匀，配制成0.0001 mol/L氟标准溶液。

5.4.3.10 氟标准溶液（0.00001 mol/L氟）：准确移取1.00 mL氟标准贮备液（0.001 mol/L），置于100 mL容量瓶中，加20 mL TISAB溶液，定容摇匀，配制成0.00001 mol/L氟标准溶液。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 准确移取 1.0 g 盐酸溶液于 100 mL 容量瓶中，加 2 滴溴甲酚绿，用氨水调至蓝色（由黄变绿再变蓝），加入 20 mL TISAB 溶液，定容摇匀，制得待测溶液。

5.4.5 结果计算

氟离子（F⁻）质量分数 $w_1\%$ 按下式计算：

$$w_1 = \frac{c \times V \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中：

C —— 仪器显示的氟离子浓度，g/L；

V —— 移取试液的体积，mL；

m —— 称取样品的质量，g。

5.4.6 允许差

- a) 两次平行测定结果之差不大于0.1%；
- b) 取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。

5.5 磷含量的测定

5.5.1 方法原理

在酸性介质中 $\text{pH} \leq 0.3$ 时加入钼酸铵，使磷形成磷钼杂多酸，经过还原成磷钼蓝后，于分光光度计波长 815nm 处测量其吸光度。

5.5.2 仪器

分光光度计

5.5.3 试剂

5.5.3.1 盐酸：3 mol/L

5.5.3.2 抗坏血酸溶液：25 g/L。

5.5.3.3 钼酸铵：100 g/L。

5.5.3.4 五氧化二磷标准贮存溶液：

称取 0.1917g 磷酸二氢钾（基准试剂，于 $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2 h，干燥器中冷却），用水溶解后，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 0.200mg P_2O_5 。

5.5.3.5 五氧化二磷标准溶液

移取 10.00 mL 磷标准贮存溶液（4.5.3.3）置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.020 mg P_2O_5 。该溶液使用前现配制。

5.5.4 分析步骤

称取约 1mL 试样于预先加有 20 mL 超纯水 250mL 塑料杯中，加 1g 硼酸，水浴至溶液澄清，冷却，转移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

分取 1mL 于 100mL 容量瓶中，加约 60mL 水，加入 2 滴酚酞乙醇溶液，滴加氢氧化钠溶液至试液显微红色（此时溶液的 pH 值应 ≤ 0.3 ），加入 10mL 钼酸铵酸性溶液，加 5mL 抗坏血酸溶液，稀释至刻度，混匀。置于 80°C 水浴 20min，取出快速冷却。

将部分溶液移入 1cm 吸收池中，以水为参比，于分光光度计波长 815nm 处测量其吸光度。将所测吸光度减去随同试样的空白溶液吸光度后，从工作曲线上查出相应的五氧化二磷量。

5.5.5 工作曲线的绘制

5.5.5.1 移取 0 mL, 0.50 mL, 2.00 mL, 4.00 mL, 6.00 mL、8.00 mL, 10.00 mL, 五氧化二磷标准溶液（4.5.3.5），分别置于一组 100mL 容量瓶中，加水至约 70mL，加入 10mL 钼酸铵酸性溶液，加 5 mL 抗坏血酸（4.5.3.2），稀释至刻度，混匀。置于 80℃水浴 20min，取出快速冷却。

5.5.5.2 将部分溶液（4.5.5.1）移入 1cm 吸收池中，以水为参比，于分光光度计波长 815 nm 处测量其吸光度，减去试剂空白溶液吸光度后，以五氧化二磷含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.5.6 按公式（2）计算五氧化二磷的质量分数（%）

$$w_2 = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的五氧化二磷的量，单位为克，g；

m_0 ——分取试料的质量，单位为克，g。

5.6 镍、铁的检测方法

按 GB/T 30902-2014 中金属元素的测定方法进行检测，根据样品的浓度将样品进行稀释处理。

6 检验规则

6.1 总则

6.1.1 本文件中副产盐酸质量指标合格判断，采用 GB/T 8170 中“修约值比较法”。

6.1.2 产品由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准的要求。

6.1.3 合格证

每批出厂的产品都附有一定格式的产品质量分析证书，内容包括：产品名称、生产厂名称、批号、检验日期。

6.1.4 检验

每批产品出厂必须进行检验，总酸度、氟离子（F⁻）含量、磷（P）、镍（Ni）和铁（Fe）含量为出厂检验项目。

6.1.5 验收

使用单位有权按照本标准的规定对所收到的产品进行验收。

6.1.6 判定规则

检验结果不符合本标准要求，应自同批产品中重新取样复检；复检结果仍不符合本标准时，则判整批产品不合格。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

出厂的盐酸外包装上应有明显牢固的标志，内容包括：生产企业名称、地址、产品名称、商标、执行标准号、生产许可证编号及 GB 190 中规定的“腐蚀品”标志。塑料桶或陶瓷坛包装的工业用合成盐酸外包装上除上述规定外还应有：批号或生产日期、净质量及 GB/T 191 中规定的“向上”标志。

7.2 包装

副产盐酸用塑料桶包装时，其注料口应盖好，装入木箱中，箱口应高于注料口至少20mm。用专用槽车或贮槽包装应加密封盖。

7.3 运输

副产盐酸运输时，应防止碰撞而泄漏。不应与碱性物品混运。

7.4 贮存

副产盐酸不应与碱性物品混贮。

征求意见稿

《六氟磷酸锂副产盐酸》团体标准

编制说明

（征求意见稿）

征求意见稿

标准编制组

二〇二三年六月

一、任务来源

1、基本信息

根据中国石油和化学工业联合会下发的文件“中石化联质（2023）07号”《关于印发2022年第二批中国石油和化工工业联合会团体标准项目计划通知》的要求，2022年第二批石化联合会团体标准项目中《六氟磷酸锂副产盐酸》团体标准成功立项。并在2023年2月27日在江苏省常熟市召开“氟化工行业环保工作研讨会”，会上将《六氟磷酸锂副产盐酸》团标的制定思路、标准草案等内容进行了讨论。根据会上专家意见及市场调研情况形成本次的征求意见稿。本标准由多氟多新材料股份有限公司主持制定。本标准有由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

2、简要情况

1) 产品特点

六氟磷酸锂在生产过程中会副产出大量的盐酸，生产1吨六氟磷酸锂会副产出3~5吨左右的盐酸。根据生产工艺及原料副产盐酸中主要含氟、磷、少量金属离子等。总酸度在20%以上，经过处理等方式有较高的综合利用价值。

2) 产品用途

六氟磷酸锂副产盐酸广泛应用于化工行业。用于生产氯化钙副产氟化钙、生产聚合氯化铝副产氟化铝等化学产品。根据总酸度的不同还可作为矿砂等矿石清洗酸及其他化工行业用酸。

3) 生产工艺

六氟磷酸锂生产工艺如图1：

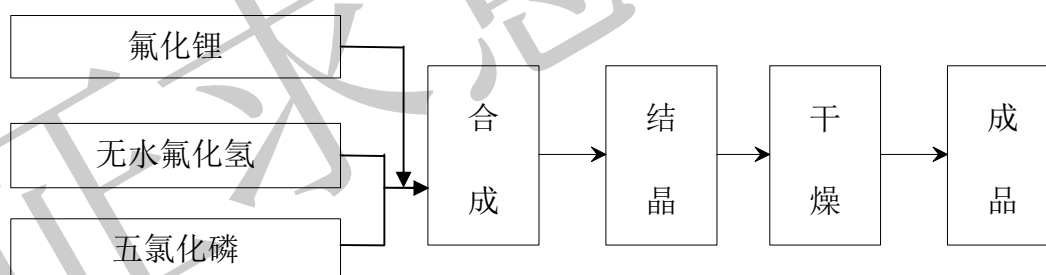


图1 六氟磷酸锂生产工艺图

副产盐酸主要是在五氯化磷和无水氟化氢反应过程中产出，盐酸中主要含氟离子、磷、氯离子，其他金属离子含量较少。与其他化工产品副产的盐酸相比，重金属离子含量几乎为零。

4) 制定标准的意义

目前，我国是六氟磷酸锂生产及销售第一大国。随着全球新能源汽车产业的迅速发展，2021年中国六氟磷酸锂产能已经为5.2万吨，占据全球产量的近80%。受到下游新能源汽车、储能锂电池市场的推动，六氟磷酸锂产能持续释放，2022年在中国六氟磷酸锂产量已达到10.14万吨。按照生产每吨六氟磷酸锂会副产3~5吨盐酸的量计算，每年副产的盐酸约达30~50万吨。众所周知，盐酸是氟化氢（HCl）的水溶液，属于一元无机强酸，工业用途广泛。化学工业中，盐酸有许多重要应用。可用于酸洗钢材等，稀土、金属矿溶解提炼，也可以用于医药、食品生产行业，是大规模制备许多

无机、有机化合物所需的基础原料等。化工生产中副产的盐酸回收利用十分重要。由于六氟磷酸锂副产的盐酸中含有氟离子和磷，需要通过控制产品杂质指标含量根据特点将其回收利用。

据了解，目前六氟磷酸锂副产的盐酸主要有以下几种用途：

a) 通过除氟、除磷将其回收利用与其他化工生产中，一般副产盐酸的氟离子和磷含量低时可选择此种方法；

b) 直接用于生产氯化钙副产氟化钙、生产聚合氯化铝副产氟化铝等制备其他化工产品；

c) 作为清洗酸清洗矿砂等矿石后继续回收利用；

d) 将副产盐酸跟其他酸按配比混合使用。

目前，六氟磷酸锂行业缺少副产物盐酸的标准，会给盐酸的回收利用带来隐患，不利于盐酸的综合利用，及生产过程中的工艺控制。同时，标准的缺失也阻碍了副产物综合利用的市场化，导致产品出路不畅。

二、主要工作过程

1、起草阶段（2022.6~2024.12）

①编制工作组

本标准由多氟多新材料股份有限公司、湖北中蓝宏源新能源材料有限公司等单位参加了标准工作方案会，各单位同意参加标准编制工作组。

②分工情况

多氟多主要负责资料收集、编写文献小结、召开标准工作方案会、数据统计分析、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。其他单位主要负责提供调研数据及技术支持。

⑤工作组讨论稿

根据前期调查情况，多氟多于2023年6月提出工作组讨论稿。

三、团体标准编制原则

（一）团体标准编制原则

- 1) 贯彻国家的有关方针、政策、法律、法规；
- 2) 有利于合理开发和利用国家资源，推广科学技术成果；
- 3) 积极采用国际标准和国外先进标准，促进对外经济技术合作与对外贸易的发展；
- 4) 保障安全和人民的身体健康，保护环境；
- 5) 充分考虑使用要求，维护消费者的利益；
- 6) 技术先进、经济合理、安全可靠、协调配套。

（二）确定团体标准制定主要内容的论据

1、范围

本文件规定了副产盐酸的要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输及贮存。
本文件适用于六氟磷酸锂生产过程副产的盐酸。

2、指标的要求

随着六氟磷酸锂生产技术的不断提高，目前行业副产盐酸的产品质量控制趋于稳定，各项指标的实际控制情况表 1。

表 1 指标情况

项目	指标	
	I	II
外观	淡黄色透明液体	
总酸度(HCl), w/% $\geq$	30	20
氟离子(F ⁻), w/% $\leq$	8.0	4.0
磷(P), w/% $\leq$	0.6	0.4
镍(Ni), w/% $\leq$	0.0010	0.0005
铁(Fe), w/% $\leq$	0.005	0.002

3、其他内容

本文件规定了指标推荐的检测方法等内容。总酸度按 GB/T 320 中总酸度测定方法进行；使用氟离子选择电极测氟离子含量；分光光度法测磷含量。

四、主要试验的分析、预期的经济效益

1、对重要性能指标的分析

根据调研各个厂家的副产盐酸的产品质量（见附表 1），盐酸总酸度在 20%~60%之间，根据生产厂家及用户要求将总酸度定为 I 总酸度 $\geq$ 30%，II 总酸度 $\geq$ 20%；

副产盐酸的特点是总酸度的越高，其他杂质含量也会略微升高。根据生产厂家及用户要求将氟离子定为 I 氟离子 $\leq$ 8.0%，II 氟离子 $\leq$ 4.0%；

根据生产厂家及用户要求将磷定为 I 磷 $\leq$ 8.0%，II 磷 $\leq$ 4.0%；

副产盐酸在管道输送中内衬管浸出少量铁和镍，其他金属离子含量很低可根据客户要求而定。

2、预期达到的经济效益

目前，我国作为六氟磷酸锂生产大国，在生产过程产生大量盐酸，将副产的盐酸进行回收利用对环境保护与资源节约综合利用具有重要的意义，是我国国民经济发展的鼓励类行业。对副产盐酸处理不当，极有可能会产生“二次污染”。根据六氟磷酸锂副产盐酸的工艺特点规定指标要求，规范副产盐酸的产品质量，能够拓宽产品的使用范围。具有极高的经济价值和环保价值。

五、国内外相关标准

检索到有关盐酸的产品标准有国家标准 1 项，标准名称为 GB 320-2006《工业用合成盐酸》，标准中规定了工业生产过程中生产的成品盐酸质量，产品质量分为三个等级。同时，检索到 1 项行业标准，标准名称为 HG/T 3783-2021《副产盐酸》，标准适用于化工产品过程中副产的盐酸。

检索到标准的具体指标见下表 2。

表 2

标准号	项目	优等品	一等品	合格品
GB 320-2006 《工业用合成 盐酸》	总 酸 度 （ 以 HCl 计 ） ， w/% ≥	31.0		
	铁(以 Fe 计), w/% ≤	0.002	0.008	0.01
	灼 减 残 渣 ， w/% ≤	0.05	0.10	0.15
	游 离 氯 （ Cl 计 ） ， w/% ≤	0.004	0.008	0.01
	砷 ， w/% （ 强 制 指 标 ） ≤	0.0001	0.0001	0.0001
	硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计), w/% ≤	0.005	0.03	—
	项目	I	II	III
HG/T 3783-2021《副产 盐酸》	总 酸 度 （ 以 HCl 计 ） ， w/% ≥	31	20	10
	重金属(以 Pb 计), w/% ≤	0.005		
	浊 度 /NTU ≤	10		
	其 他 杂 质 ， w/% ≤	按客户要求		

参考其他标准指标要求并结合目前六氟磷酸锂副产盐酸的生产情况及用户的要求，规定本标准的检测指标。

六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

八、贯彻团体标准的要求和措施建议

本标准反映了目前国内实际生产技术水平，可积极向国内生产单位、用户、质检机构等相关单位推荐使用本标准。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无

征求意见稿

征求意见稿