

中国石油和化学工业联合团体标准

T/CPCIF 00××-20××

有机氟化工焚烧副产氢氟酸

Hydrofluoric acid by-product of incineration of organic fluorine chemical industry

(征求意见稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中国石油和化学工业联合会

发布

## 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

# 有机氟化工焚烧副产氢氟酸

## 1 范围

本文件规定了有机氟化工焚烧副产氢氟酸的分类、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于有机氟化工产品（不包括含氟医药、含氟农药和芳香族产品）生产时产生的含氟气体、含氟残液及含氟残渣等经焚烧、水吸收产生的氢氟酸。

## 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 190 危险货物包装标志
- GB/T 191 包装储运图示标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 7744 工业氢氟酸
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB/T 16483 化学品安全技术说明书 内容和项目顺序
- GB/T 30902 无机化工产品 杂质元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 分类

产品按氢氟酸（HF）含量分为I型、II型两个规格。

## 5 要求

产品应符合表 1 的要求。

表1 要求

项目	指标	
	I型	II型
外观	无色溶液	
氢氟酸（以HF计）， $w/\%$ $\geq$	30	20
盐酸（以HCl计）， $w/\%$ $\leq$	10	
灼烧残渣， $w/\%$ $\leq$	0.05	
氟硅酸（以 $H_2SiF_6$ 计）， $w/\%$ $\leq$	2.0	
铜（以总铜计）， $mg/L \leq$	100	
锌（以总锌计）， $mg/L \leq$	100	
镍（以总镍计）， $mg/L \leq$	5	
锰（以总锰计）， $mg/L \leq$		
总铬， $mg/L \leq$	15	
锑（以总锑计）， $mg/L \leq$		

## 6 试验方法

### 6.1 安全提示

本文件试验方法中使用的试剂、试样具有毒性、腐蚀性，操作者须小心谨慎！操作应在通风良好的通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

### 6.2 一般规定

本文件所用试剂和水在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T6682中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按GB/T 601、GB/T 603的规定制备。氢氟酸对玻璃容器具有强腐蚀性，在制备试验溶液时应使用聚乙烯或聚四氟乙烯滴管取样。

### 6.3 外观

目测。

### 6.4 氢氟酸、盐酸的测定

#### 6.4.1 方法提要

以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定试样的总酸度，然后以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定试样中的氯离子，计算出盐酸的含量。根据已测定的总酸度和盐酸的含量计算出氢氟酸的含量。

#### 6.4.2 试剂和材料

- 硝酸银标准溶液：0.05mol/L；
- 硝酸溶液：1+10；
- 氢氧化钠标准溶液：0.05mol/L；

- 酚酞指示剂：1.0g 酚酞溶于 100mL95%的乙醇溶液；
- 铬酸钾指示剂：5%的水溶液。

#### 6.4.3 仪器和设备

- 聚乙烯杯：250mL；
- 滴定管：25mL、50mL；

#### 6.4.4 分析步骤

称取试样1.0g（精确至0.0001g），置于聚乙烯杯中，加入3滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色保持30s不褪色，记录消耗的氢氧化钠标准溶液体积  $V_1$ 。再用硝酸溶液中中和至无色，加入1mL铬酸钾指示剂，用硝酸银标准溶液滴定至砖红色为终点，读取所消耗的硝酸银标准溶液的体积  $V_2$ 。

#### 6.4.5 结果计算

##### 6.4.5.1 总酸度

总酸度按式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{c_1 V_1 \times 0.02001}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中：

- $\omega_1$ ——试样的总酸度（以HF计），用%表示；
- $c_1$ ——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- $V_1$ ——消耗的氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- $m$ ——试样的质量，单位为克（g）。

##### 6.4.5.2 盐酸

盐酸含量以HCl的质量分数  $\omega_2$ 计，数值以%表示，按式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{c_2 V_2 \times 0.03646}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中：

- $\omega_2$ ——试样中盐酸的含量，用%表示；
- $c_2$ ——硝酸银标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- $V_2$ ——消耗的硝酸银标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- $m$ ——试样的质量，单位为克（g）。

##### 6.4.5.3 氟化氢

氟化氢含量以氟化氢（HF）的质量分数  $\omega_3$ 计，数值以%表示，按式（3）计算：

$$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2 \times \frac{20.01}{36.46} \quad (3)$$

式中：

- $\omega_1$ ——试样的总酸度（以HF计），用%表示；
- $\omega_2$ ——试样中盐酸的含量，用%表示；
- $\omega_3$ ——试样中氟化氢含量，用%表示。

#### 6.4.6 允许误差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，氢氟酸平行测定结果的绝对差值不大于0.2%。

#### 6.5 灼烧残渣的测定

按照GB/T 7744 的规定进行。

#### 6.6 氟硅酸的测定

按照 GB/T 7744 的规定进行。

#### 6.6 铜、锌、镍、锰、总铬、锑的测定

按照GB/T 30902 的规定进行。

### 7 检验规则

#### 7.1 检验项目

本文件表1规定的外观、氢氟酸、盐酸为出厂检验项目，应逐批进行检验。所有项目均为型式检验项目，应每年进行一次。

#### 7.2 组批和抽样

7.2.1 生产企业以每一槽（罐）或每一天生产周期生产的产品为一批；用户可以将每次收到的同一批次的产品为一批。每批产品不超过 50t。

7.2.2 按照 GB/T 6678、GB/T 6680 的规定进行采样。槽罐灌装时，每槽罐为一批，取一个样。取样时，用塑料取样器插至包装容器的底部提取样品，或根据生产实际情况取样；钢制容器的包装，应在每个容器上、下两部分取样。所取样品不应少于 500g，混合均匀，装入两个清洁、干燥的塑料容器中，用蜡密封。塑料容器上粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、批号、型号、采样日期和采样者。一瓶作为实验样品，另一瓶保存备查，保留时间由生产厂根据实际需要确定。

#### 7.3 判定规则

7.3.1 检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，应自两倍量的包装单元中重新采样进行复验。复验结果全部合格，则该批产品合格；复验结果中有一项指标不符合本文件要求时，则该批产品不合格。

7.3.2 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合要求。

### 8 标志、包装、运输和贮存

#### 8.1 标志

8.1.1 有机氟化工焚烧副产氢氟酸包装容器上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产企业名称、地址、产品名称、商标、净质量、批号或生产日期及本文件编号，以及 GB190 中“毒性物质”标志、“腐蚀性物质”标志和 GB/T191 中的“向上”、“怕晒”标志。

8.1.2 每批出厂的有机氟化工焚烧副产氢氟酸应由生产企业的质量监督部门按照本文件的要求进行检验，并附有质量证明书，和符合 GB16483 规定的“化学品安全技术说明书”、符

合 GB15258 规定的“化学品安全标签”，内容包括：生产企业名称、地址、产品名称、商标、净含量、规格、批号或生产日期、本文件编号。

## 8.2 包装

有机氟化工焚烧副产氢氟酸采用内衬耐腐蚀材料的钢制容器或塑料容器包装，或采用专用槽车运输。塑料容器一般采用聚乙烯材料，桶厚应在3mm以上，吹塑厚薄均匀，并应具有符合规定的防老化和抗冻性能及抗压、抗刺、抗磨功能。塑料容器不应以任何用过的塑料作制造材料。桶口应为小开口，用碗型盖塞紧、螺纹口、盖、垫圈等封口件配套完好、牢固旋紧，密封不漏。每件净含量不超过50kg或根据客户需求包装，最大不超过1t。

## 8.3 运输

有机氟化工焚烧副产氢氟酸由铁路槽车、汽车槽车、棚车、船舶或管道运输。由铁路槽车运输时，罐车罐体纵向中部应涂一条黑色300mm水平环形色带；以塑料桶作外包装时，只限整车运输。运输过程中要确保容器不泄漏、不倒塌、不坠落、不损坏。严禁与碱类，活性金属粉末、玻璃制品、食用化学品等混装混运。运输时运输车辆应配备泄漏应急处理设备，运输途中应防曝晒、雨淋，防高温。公路运输时要按规定路线行驶，勿在居民区和人口稠密区停留。

## 8.4 贮存

有机氟化工焚烧副产氢氟酸应贮存于通风良好的库房内，库房内温度应保持在30℃以下，相对湿度85%以下。应与碱类、活性金属粉末、玻璃制品分开存放，切忌混储。储存区应备有泄漏应急处理设备和合适的收容材料。

《有机氟化工焚烧副产氢氟酸》  
编制说明  
(征求意见稿)

征求意见稿

标准编制组

2023年7月

# 《有机氟化工焚烧副产氢氟酸》石油和化学工业联合会（CPCIF）

## 团体标准 编制说明（征求意见稿）

### 一、任务来源及编制过程

#### 1.任务来源

根据中国石油和化学工业联合会中石化联质标函[2022]133 号《关于印发 2022 年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》的要求，在 2023 年完成《有机氟化工焚烧副产氢氟酸》团体标准的制定工作。本标准是由中国石油和化学工业联合会提出，中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。生态环境部固体废物与化学品管理技术中心、山东东岳化工有限公司、浙江省化工研究院有限公司等为主要标准起草单位。

#### 2.编制过程

##### 1) 标准调研阶段

2022 年 6 月递交氢氟酸标准制定申请，2022 年 8 月组织 15 家单位第一次工作组会议，根据中国石油和化学工业联合会《关于印发 2022 年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》的要求，中国化工环保协会组织标准起草单位对国内重点生产企业进行了前期调研，了解有机氟化工行业焚烧副产氢氟酸的生产工艺技术、生产能力、检测项目和技术指标、产品实物质量状况、测定方法等。在此基础上，初步拟定了《有机氟化工焚烧副产氢氟酸》团体标准的总体架构。

##### 2) 标准工作方案会阶段

2023 年 2 月 28 日，中国化工环保协会在江苏常熟组织召开了第二次标准工作组会，参会的生产企业代表初步确定了副产氢氟酸的技术要求、指标项目及相关参数，同时初步确定了相应的试验方法等内容。并根据讨论结果，标准起草工作小组提出了工作方案及工作进度。标准起草单位及有关单位根据工作方案会议的安排，开展标准验证试验等工作。

本次会议形成意见如下：

因焚烧温度在 1100℃ 以上，二噁英和总有机碳已经完全焚烧，删除标准草案中两项指标控制要求。

### 3) 制定标准起草阶段

2023年6月13日，在山东淄博召开了第三次工作组会议。标准归口单位汇总了资料，并对资料及相关试验验证结果进行了分析，确定了《有机氟化工焚烧副产氢氟酸》团体标准主要内容，在此基础上提出标准工作组稿。

本次会议形成意见如下：

- 1) 范围第二段修改为：本文件适用于有机氟化工产品（不包括含氟医药、含氟农药和芳香族产品）生产时产生的含氟气体、含氟残液及含氟残渣等经焚烧、水吸收产生的氢氟酸。
- 2) 调整4产品分类为：产品按氢氟酸（HF）含量分为I型、II型两个规格。
- 3) 表1中删除III型规格产品，保留I型和II型两个规格要求。
- 4) 根据生产出来氢氟酸过程中接触到的不锈钢容器或管道中存在的重金属，表1中删除汞砷等金属指标要求，调整重金属要求为：铬、镍、锰、锑、锌及其化合物，并根据GB 5085.3-2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》确定指标。
- 5) 表1中增加氟硅酸含量要求。增加氟硅酸的检测方法。
- 6) 7.1 出厂检验项目中增加盐酸。
- 7) 删除9 安全部分要求。
- 8) 标准起草单位确定调研表，标准参与单位填写本单位数据后反馈。将根据各单位检测结果确定表1各项指标的最终要求。

## 二、目的、意义

我国氟化工行业高速发展，我国已成为全球最大的氟化工产销国。据报道，目前我国氟化工企业已发展到上千家，形成了包括无机氟化物、氟碳化学品、含氟聚合物、含氟精细化学品、氟材料加工等在内的完整氟化工产业链，产品年产能超过640万吨，总产量超过450万吨。“十二五”以来，我国氟化工行业取得了巨大成就，含氟制冷剂不断升级，含氟聚合物产品质量稳步提升，技术装备水平进步明显，含氟精细化学品中新产品不断涌现，为国家农药、医药等产业发展提供有力支持。氟化工各类产品生产过程中伴随产生了含氟的不凝气、含氟釜残，大型企业通常将其收集后通入企业自行配套的焚烧炉焚烧，焚烧产生的废气用水

吸收后得到副产氢氟酸。

目前国内暂无有机氟化工行业焚烧过程副产氢氟酸统一的行业标准，不利于规范产品质量，提升行业水准。同时，副产氢氟酸广泛应用于清洁不锈钢，蚀刻玻璃，除去金属氧化物，提取金属等过程中，不同的应用领域对副产氢氟酸的质量提出了不同的要求，为满足生产和用户对产品质量的控制，亟需制订副产氢氟酸的标准。

本标准一方面根据有机氟化工行业具有自行焚烧设施的企业实际生产情况，如：进料情况、焚烧工况，结合下游用户需求制定几种不同含量副产氢氟酸要求，为用户提供检验交货依据。另一方面，提出副产氢氟酸重金属含量限值、检测方法，以及包装、运输、贮存等规定，提高企业质量管理的自觉性，进而推动我国副产氢氟酸管理体系向更高层次发展。

### 三、编制原则

本标准的制定过程中遵循了以下几项原则。

(1) 科学性：分析现有有机氟化工行业具有焚烧设施的企业实际生产情况，如：进料情况、焚烧工况，科学评估副产氢氟酸中可能存在的特征污染物，确定副产氢氟酸中的特征污染物限值。

(2) 适用性：根据下游清洁不锈钢、蚀刻玻璃、除去金属氧化物、提取金属等不同应用场景中对副产氢氟酸中酸浓度的含量要求，制定切合实际状况，可操作性强的副产氢氟酸指标要求。

(3) 可操作性：本标准针对国内氟化工行业的管理现状，提出副产氢氟酸的检测方法，以及包装、运输、贮存等规定，为副产氢氟酸管理提供具有可操作性的指导。

### 四、主要条款说明

本团体标准的编写参照 GB/T 1.1《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》的要求编写。

本标准共分 9 章，其中第 4 章给出了副产氢氟酸产品的分类要求；第 5 章给出不同类型副产氢氟酸产品的性能指标；第 6 章给出了氢氟酸、盐酸、锌、镉等金属及其化合物的检测方法；第 7 章提出了副产氢氟酸的检验规则和判定要求；

第 8、9 章提出了副产氢氟酸标志、包装、运输和贮存、安全的相关要求。

### 1.范围

本标准规定了有机氟化工焚烧副产氢氟酸的分类、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于有机氟化工产品生产时产生的含氟残液、含氟气体等经配套的环保设施焚烧炉焚烧后产生的含氟气体用水吸收生成的副产氢氟酸。

### 2.规范性引用文件

本部分为副产氢氟酸在检验、标志、包装、运输、贮存等过程中避免造成环境污染和保护操作人员安全提出的所需要遵循的相关标准和文件。这些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。

### 3.术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

### 4.分类

副产氢氟酸产品按氢氟酸（HF）含量分为 I 型、II 型两个规格。

### 5.要求

检验项目的设定参照国内企业产品的性能指标、下游客户的使用要求、生产企业的实验数据等资源，筛选了外观、氢氟酸质量分数、盐酸质量分数、锌、镉、铅、汞、砷、总铬、锡、锑、铜、锰、镍、钴及其化合物、灼烧残渣质量分数等指标，对副产氢氟酸产品质量进行系统的控制。

具体说明如下：

（1）外观：用于对产品是否正常、是否有其它机械杂质混入进行直观和定性的考察。生产工艺不同，生产出的产品颜色存在差异。本标准规定产品为无色溶液，方法规定用目测法判定。

（2）氢氟酸、盐酸质量分数：产品的主要成分为氢氟酸。产品含量用来确定产品型号，分别对应不同工艺。通过对重点生产企业实物质量进行统计分析，本标准规定了 I 型产品，氢氟酸含量 $\geq 30\%$ 、盐酸 $\leq 10\%$ ，主要用于\*\*\*\*；II 型

产品，氢氟酸含量 $\geq 20\%$ 、盐酸 $\leq 10\%$ ，主要用于\*\*\*\*；III型产品，氢氟酸含量 $\geq 10\%$ 、盐酸 $\leq 5\%$ ，主要用于\*\*\*\*。

(3) 锌、镉、铅、汞、砷、总铬、锡、锑、铜、锰、镍、钴及其化合物浓度、灼烧残渣质量分数：重金属高低影响产品的稳定性，也影响对下游产品的质量。通过对重点生产企业副产氢氟酸质量进行统计分析，本标准规定了锌、镉、铅、汞、砷、总铬、锡、锑、铜、锰、镍、钴及其化合物浓度、灼烧残渣质量分数。

## 6. 试验方法

本部分提出氢氟酸、盐酸的测定方法。以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定试样的总酸度，然后以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定试样中的氯离子，计算出盐酸的含量。根据已测定的总酸度和盐酸的含量计算出氢氟酸的含量。

锌、镉、铅、汞、砷、总铬、锡、锑、铜、锰、镍、钴及其化合物的测定按照 GB/T 30902 的规定进行；灼烧残渣的测定按照 GB/T 7744 的规定进行。

## 7. 检验规则

本部分规定了副产氢氟酸产品检验型式，产品批量、样品的采样、留样及合格产品的判定要求。

## 8. 标志、包装、运输和贮存

本部分规定了副产氢氟酸产品标志、标签及包装、运输、贮存的要求均应符合相关规定。

## 9. 安全

本部分规定了副产氢氟酸产品安全的要求均应符合相关规定。

## 五、标准属性

根据我国对标准属性的划分原则，本标准为推荐性团体标准。

## 六、标准水平分析

待补充