

# 制定《工业氟化锰》化工行业标准

## 编制说明

### 一、任务来源和简要编制过程

#### 1. 任务来源

根据工业和信息化部办公厅发布的《关于印发 2023 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科〔2023〕42 号），将于 2024 年完成《工业氟化锰》化工行业标准的制定工作，项目编号：2023-0623T-HG。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会归口。

#### 2. 简要编制过程

##### a) 标准调研阶段

根据工业和信息化部办公厅发布的《关于印发 2023 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科〔2023〕42 号），将于 2024 年完成《工业氟化锰》化工行业标准的制定工作，项目编号：2023-0623T-HG。全国化学标准化技术委员会无机化工分会接到制定化工行业标准的任务后，首先向科研、生产和使用单位发函，进行调查并广泛征求制定标准的意见，确定起草小组。起草小组对调查情况进行汇总，并查阅国内外标准及相关技术资料，在此基础上编写了文献小结，提出制定标准的设想。

##### b) 标准工作方案会阶段

2023 年 3 月 12 日在昆明召开了制定标准的工作方案会，与会代表对标准项目的设置、项目的指标及标准涉及到的内容进行了认真仔细的讨论，拟定了标准制定的工作内容、试验方案以及工作进度，通过了文献小结。具体工作安排为：由中海油天津化工研究院根据企业的建议提供标准中各个检测项目的试验方案，由参加起草的各个生产企业根据中海油天津化工研究设计院提供的试验方案进行试验验证工作，同时参加起草的各生产企业提供产品的质量月报数据和试验累积数据。中海油天津化工研究设计院在各起草单位完成试验工作的基础上，对试验数据及试验方法进行分析整理，在此基础上提出标准的征求意见稿、编制说明。

##### c) 网上征求意见阶段

2023 年 6 月由中海油天津化工研究设计院有限公司负责将标准征求意见稿（草案）、编制说明（草案）发给委员和生产厂家征求意见，并在 [www.trici.cn](http://www.trici.cn) 网上公开征求意见。

### 二、制标目的意义

本项目为新材料领域重点项目，工业氟化锰属于《战略性新兴产业分类（2018）》分类中“3.3.6.0 专用化学品及材料制造中的化学试剂和助剂制造（2661\*）中的工业助剂”。

工业氟化锰属于工业锰盐的一种，主要由精致碳酸锰与氢氟酸反应制得，产品呈浅粉色。

工业氟化锰主要用于高纯硫酸锰生产环节，用作钙镁除杂剂，也可用于特种玻璃和激光器的制造，用于窑业及有色金属焊接的原料，有时用作光谱纯试剂。

工业氟化锰是生产高纯硫酸锰的关键助剂，尤其当生产高纯硫酸锰的原料为钙镁杂质较高的国内锰矿石时，通过重结晶法难以得到合格的高纯硫酸锰产品，则需要使用氟化法除钙镁工艺，氟化锰具有不可替代性。随着我国新能源产业的发展，高纯硫酸锰行业以及下游锰基新能源材料行业得到迅猛发展，

其对产品的杂质含量控制愈加严格，这也加大了工业氟化锰的供应需求。

目前国内无工业氟化锰的行业标准，生产企业在生产、质量控制、检验、质量标准方面缺少统一规范，且该产品存在不稳定性，生产工艺不同，会导致产品质量波动较大，从生产、质量控制、检验、包装、贮存运输都是对技术的极大考验。由于目前无统一标准，使该产品在国内及下游行业的推广和应用遇到了瓶颈，限制了其在相关行业的发展。同时，高纯硫酸锰行业以及下游锰基新能源材料行业，也非常期盼氟化锰质量标准的统一与规范，稳定原料供应质量，确保供应链安全。所以急需制定统一的标准，规范市场，促进行业有序发展。

三、产品概况

- 1 产品名称：氟化锰
- 2 分子式：MnF<sub>2</sub>
- 3 相对分子质量：92.93（按 2022 年国际相对原子质量）
- 4 性质

粉红色粉末，在 100mL 水中的溶解度为 1.6g，溶于稀的氢氟酸，几乎不溶于浓的氢氟酸。工业氟化锰主要用于高纯硫酸锰生产环节，用作钙镁除杂剂，也可用于特种玻璃和激光器的制造，用于窑业及有色金属焊接的原料，有时用作光谱纯试剂。

5 用途

工业氟化锰主要用于高纯硫酸锰生产环节，用作钙镁除杂剂，也可用于特种玻璃和激光器的制造，用于窑业及有色金属焊接的原料，有时用作光谱纯试剂。

6 生产方法

目前该产品国内主要生产工艺为：将精制的碳酸锰(II)溶于过量的浓氢氟酸中，将溶液浓缩。室温下和溶液成平衡的固相是四水合二 MnF<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O，因其在水中的溶解度小，故易生成结晶。在 110℃ 下加热脱水，可得无水物。

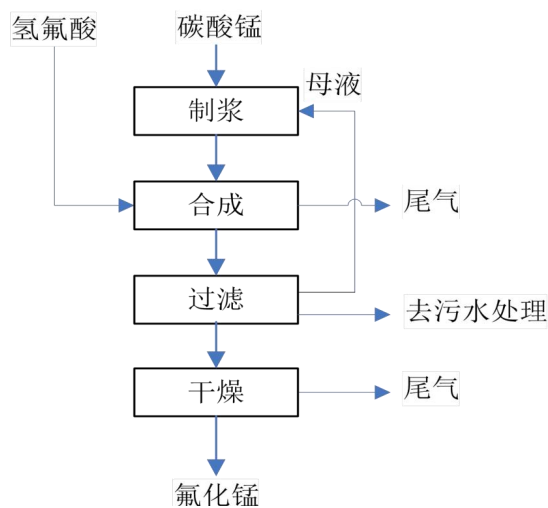


图 1 工业氟化锰生产工艺简图

四、制标依据

- 1 积极采用国际和国外先进标准的原则；

- 2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4 符合用户的需要，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

## 五、国内外标准概况

没有搜索到相关国际标准及先进的国外标准，本标准为首次制定，与其他现有标准、制定中的标准无冲突。

## 六、制定标准依据

1. 生产企业的实际生产情况
2. 用户要求
3. 相关标准
4. 国内生产厂质量月报
5. 编制过程的试验数据。

## 七、标准技术内容的确定

### 1. 范围

本文件规定了工业氟化锰的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输、贮存。

本文件适用于工业氟化锰。该产品主要用于锰盐制造过程中的除杂剂、窑业及有色金属焊接的原料等。

### 2. 指标的设定

#### 2.1 氟化锰

氟化锰是产品的组分主体，其产品质量十分关键，本次制定标准根据生产企业和用户的需求，规定氟化锰含量一等品不小于 56.0%，合格品不小于 55.0%。

#### 2.2 氟

氟化锰目前主要用于硫酸锰溶液制备过程中氟化除钙镁工艺，其中氟含量是其关键技术指标，应控制其含量，目前生产企业和用户要求氟含量一等品不小于 39.0%，合格品不小于 38.0%。

#### 2.3 钾、钠

在用于锰盐制造，尤其是高纯硫酸锰生产过程中不宜引入钾、钠，否则会增加净化工序和生产成本，所以本次制定标准规定钾含量为一等品不大于 0.1%，合格品不大于 0.2%。钠含量为一等品不大于 0.2%，合格品不大于 0.5%

#### 2.4 钙、镁

氟化锰主要用于氟化除钙镁工序，不宜因此带入钙镁等杂质，通过钙镁杂质控制也可控制氟化物杂质总量，提升氟化锰主成分含量，所以本次制定标准规定钙含量为一等品不大于 0.3%，合格品不大于 0.5%。镁含量为一等品不大于 0.2%，合格品不大于 0.5%。

#### 2.5 铁、铜、铅、锌、氯含量

氟化锰用于新能源领域，在电池、电机上应用需要控制铁、铜、锌、铅的含量，用户对于氯也要求

控制，所以本次制定标准规定铁含量为一等品不大于 0.02%，合格品不大于 0.05%。铜铅锌含量为一等品不大于 0.005%，合格品不大于 0.01%。氯含量为一等品不大于 0.01%，合格品不大于 0.02%。

## 2.6 干燥减量

产品的水分对主含量有直接影响，所以本次制定标准规定水分一等品不大于 1.0%，合格品不大于 1.5%。

## 3. 试验方法的设定

### 3.1 氟化锰含量的测定

试样加盐酸、硝酸、磷酸溶解后，在磷酸介质中，加入硝酸或高氯酸将锰氧化成三价，以 N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁标准滴定液滴定，根据硫酸亚铁标准滴定溶液的消耗量计算氟化锰含量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

### 3.2 氟含量的测定

采用蒸馏-硝酸钍容量法，该方法是很多氟化物产品测定氟的方法，本次制定标准参照 YS/T 581.3-2021 《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 3 部分：氟含量的测定》，即试料在硫酸介质中，通过水蒸气蒸馏分离氟，而与干扰元素分离，以茜素磺酸钠-次甲基蓝为指示剂，用硝酸钍标准溶液滴定。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

### 3.3 钾、钠、钙、镁、铁、铜、铅、锌含量的测定

采用 ICP 法，即试样以硝酸溶液溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定钾、钠、钙、镁、铁、铜、铅、锌的特征谱线的强度，以工作曲线法定量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

### 3.4 氯含量的测定

采用分光光度法，即在硝酸介质中，氯离子与银离子生成难溶的氯化银，用分光光度计，在波长 420 nm 处测定其吸光度。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

### 3.5 干燥减量的测定

采用重量法，该方法是水分的通用分析方法，所以本次制定标准采用该法。

## 八、检验规则

- 1 本文件规定的所有指标项目为出厂检验项目，应逐批检验。
- 2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一等级的工业氟化锰为一批。每批产品不超过 30 t。
- 3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。固体产品采样时，将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的 3/4 处采样。将采出的样品混匀，用四分法缩分至不少于 500 g。将样品分装于两个清洁、干燥的容器中，密封，并粘贴标签，注明产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名等信息。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间根据生产企业需求确定。
- 4 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。

5 检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时，则整批产品为不合格。

## 九、标志和随行文件

1 工业氟化锰包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”标志。

2 每批出厂的工业氟化锰产品都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

## 十、包装、运输、贮存

1 工业氟化锰固体产品采用双层包装。内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋；外包装采用塑料编织袋，每袋净含量为 25 kg 或 1000 kg。也可根据用户要求进行包装。

2 工业氟化锰运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮和暴晒。

3 工业氟化锰应贮存于阴凉、干燥的仓库内，防止雨淋、受潮。

## 十一、标志和随行文件

1 工业氟化锰包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”、“怕晒”标志。

2 每批出厂的工业氟化锰产品都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

## 十二、包装、运输、贮存

1 工业氟化锰固体产品采用双层包装。内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋；外包装采用塑料编织袋，每袋净含量为 25 kg、50 kg。也可根据用户要求进行包装。

2 工业氟化锰运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮和暴晒。

3 工业氟化锰应贮存于阴凉、干燥的仓库内，防止雨淋、受潮。

## 十三、标准属性

本标准为您推荐性化工行业标准。

## 十四、标准水平分析

本标准制定根据国内实际生产和使用情况进行，指标项目和要求设置合理，试验方法采用经典、通用的分析方法以及仪器分析方法，可操作性强，从而使测定结果更加稳定、精确、可靠，综上所述，本标准达到国内先进水平。

## 附件 1：指标参数和分析方法对比表

指标参数对比表

项目	本次制定标准		Q/HC 12-06-2022	Q/JD04-2023
	一等品	合格品		
氟化锰（以 Mn 计）w/% $\geq$	56	55	56	54
氟（F）w/% $\geq$	39	38	—	—
钾（K）w/% $\leq$	0.1	0.2	—	0.05
钠（Na）w/% $\leq$	0.2	0.5	0.1	0.4
钙（Ca）w/% $\leq$	0.3	0.5	0.5	—
镁（Mg）w/% $\leq$	0.2	0.5	0.2	—
铁（Fe）w/% $\leq$	0.02	0.05	0.02	0.03
铜锌铅含量（Cu+Zn+Pb）w/% $\leq$	0.005	0.01	—	—
氯（Cl）w/% $\leq$	0.01	0.02	—	—
干燥减量 w/% $\leq$	0.5		0.5	1
含量（以 $MnF_2$ 计）w/% $\geq$	—	—	98	—
硅（Si）w/% $\leq$	—	—	0.05	—
锌（Zn）w/% $\leq$	—	—	0.005	0.05
铜（Cu）w/% $\leq$	—	—	0.005	—

分析方法对比表

项目	本次制定标准	Q/HC 12-06-2022	Q/JD04-2023
氟化锰（以 Mn 计）w/%	硫酸亚铁铵滴定法	硫酸亚铁铵滴定法	硫酸亚铁铵滴定法
氟（F）w/%	蒸馏-硝酸钍容量法	蒸馏-硝酸钍容量法	蒸馏-硝酸钍容量法
钾（K）w/%	ICP	—	—
钠（Na）w/%		原子吸收法	—
钙（Ca）w/%		原子吸收法	—
镁（Mg）w/%		原子吸收法	—
铁（Fe）w/%		分光光度法	分光光度法
铜锌铅含量（Cu+Zn+Pb）w/%		—	—
氯（Cl）w/%	分光光度法	—	—
干燥减量 w/%	重量法	重量法	重量法
含量（以 $MnF_2$ 计）w/%	—	硫酸亚铁铵滴定法	—
硅（Si）w/%	—	分光光度法	分光光度法
锌（Zn）w/%	—	原子吸收法	—
铜（Cu）w/%	—	原子吸收法	—

附件 2：企业质量数据

湖南华纯质量月报数据

时间	氟化锰 (以 Mn 计) w/%	氟 w/%	钾 w/%	钠 w/%	钙 w/%	镁 w/%	铁 w/%	铜锌铅 含量 w/%	氯 w/%	干燥减量 w/%
1	56.7	39.2	0.06	0.15	0.28	0.12	0.014	0.003	0.009	0.4
2	56.6	39.3	0.07	0.16	0.28	0.13	0.014	0.003	0.009	0.4
3	56.7	39.3	0.06	0.17	0.28	0.13	0.013	0.003	0.008	0.4
4	56.7	39.2	0.07	0.17	0.26	0.13	0.015	0.003	0.008	0.4
5	56.8	39.2	0.07	0.18	0.27	0.15	0.017	0.003	0.008	0.4
6	56.5	39.4	0.06	0.16	0.28	0.16	0.017	0.003	0.007	0.4
7	56.5	39.5	0.06	0.15	0.28	0.16	0.012	0.002	0.008	0.4
8	56.3	39.2	0.06	0.15	0.25	0.16	0.015	0.003	0.009	0.4
9	56.5	39.2	0.05	0.16	0.23	0.16	0.014	0.004	0.009	0.4
10	56.6	39.3	0.07	0.16	0.28	0.13	0.014	0.003	0.007	0.4
11	56.7	39.4	0.08	0.13	0.26	0.12	0.015	0.003	0.007	0.4
12	56.7	39.3	0.07	0.16	0.28	0.12	0.014	0.003	0.007	0.4

# 福建九鼎质量月报

时间	氟化锰 (以 Mn 计) w/%	氟 w/%	钾 w/%	钠 w/%	钙 w/%	镁 w/%	铁 w/%	铜锌铅含量 w/%	氯 w/%	干燥减量 w/%
1	56.89	39.69	0.0068	0.21	0.26	0.032	0.024	0.0044	0.012	0.43
2	56.75	39.69	0.0092	0.21	0.26	0.038	0.036	0.0051	0.010	0.34
3	56.49	39.78	0.012	0.23	0.33	0.026	0.035	0.0072	0.0072	0.46
4	56.28	39.23	0.013	0.48	0.34	0.028	0.049	0.0065	0.0099	0.62
5	56.87	39.62	0.0077	0.26	0.49	0.017	0.026	0.0038	0.0039	0.47
6	56.49	39.52	0.010	0.32	0.29	0.021	0.038	0.0081	0.0061	0.33
7	57.19	39.66	0.0064	0.20	0.49	0.026	0.018	0.0062	0.0094	0.53
8	56.46	39.53	0.0083	0.34	0.40	0.019	0.036	0.0046	0.0064	0.44
9	56.22	39.08	0.013	0.40	0.72	0.040	0.062	0.0078	0.0088	0.42
10	56.59	39.23	0.0074	0.31	0.67	0.026	0.038	0.0052	0.0044	0.36
11	56.75	39.79	0.0068	0.22	0.29	0.022	0.047	0.0058	0.014	0.39
12	56.76	39.82	0.0053	0.22	0.33	0.020	0.045	0.0049	0.0077	0.34



## 附件 3：平行性试验数据

湖南华纯试验数据

序号	氟化锰 (以 Mn 计) w/%	氟 w/%	钾 w/%	钠 w/%	钙 w/%	镁 w/%	铁 w/%	铜锌铅含量 w/%	氯 w/%	干燥减量 w/%
1	56.7	39.2	0.06	0.15	0.28	0.12	0.014	0.003	0.009	0.4
2	56.6	39.2	0.06	0.15	0.28	0.12	0.014	0.003	0.008	0.4
3	56.7	39.3	0.07	0.15	0.28	0.13	0.015	0.003	0.008	0.4
4	56.6	39.3	0.07	0.16	0.28	0.13	0.014	0.004	0.008	0.3
5	56.6	39.3	0.06	0.16	0.27	0.12	0.015	0.003	0.008	0.4
6	56.7	39.2	0.06	0.16	0.27	0.13	0.015	0.003	0.009	0.4
7	56.7	39.2	0.06	0.16	0.28	0.13	0.015	0.004	0.009	0.4
8	56.6	39.2	0.07	0.16	0.27	0.13	0.014	0.003	0.008	0.3

福建九鼎试验数据

序号	氟化锰 (以 Mn 计) w/%	氟 w/%	钾 w/%	钠 w/%	钙 w/%	镁 w/%	铁 w/%	铜锌铅含量 w/%	氯 w/%	干燥减量 w/%
1	56.54	39.86	0.0085	0.255	0.262	0.024	0.036	0.0066	0.0081	0.35
2	56.62	39.80	0.0086	0.251	0.261	0.021	0.035	0.0062	0.0085	0.35
3	56.56	39.63	0.0081	0.254	0.261	0.022	0.032	0.0064	0.0086	0.34
4	56.61	39.90	0.0086	0.253	0.258	0.022	0.032	0.0065	0.0082	0.33
5	56.38	39.82	0.0078	0.251	0.260	0.023	0.034	0.0064	0.0083	0.35
6	56.45	39.67	0.0082	0.251	0.258	0.022	0.035	0.0064	0.0086	0.32
7	56.51	39.78	0.0084	0.253	0.261	0.024	0.035	0.0063	0.0086	0.33
8	56.54	39.85	0.0080	0.252	0.259	0.022	0.033	0.0064	0.0084	0.34

贵州金瑞新材料试验数据

序号	氟化锰 (以 Mn 计) w/%	钾 w/%	钠 w/%	钙 w/%	镁 w/%	铁 w/%	铜锌铅含量 w/%	氯 w/%	干燥减量 w/%
1#-1	56.54	0.0079	0.0823	0.2523	0.2063	0.0184	0.00130	0.0060	0.65
1#-2	56.63	0.0080	0.0831	0.2516	0.2058	0.0186	0.00110	0.0050	0.65
1#-3	56.39	0.0080	0.0826	0.2522	0.2058	0.0186	0.00160	0.0060	0.66
1#-4	56.47	0.0080	0.0828	0.2519	0.2064	0.0186	0.00200	0.0060	0.62
1#-5	56.54	0.0081	0.0835	0.2535	0.2061	0.0185	0.00180	0.0060	0.63
1#-6	56.62	0.0080	0.0832	0.2533	0.2060	0.0188	0.00170	0.0060	0.67
1#-7	56.49	0.0081	0.0841	0.2513	0.2067	0.0189	0.00270	0.0060	0.66
1#-8	56.53	0.0081	0.0837	0.2532	0.2062	0.0188	0.00240	0.0060	0.65
2#-1	56.04	0.0086	0.0866	0.2656	0.2097	0.0212	0.00250	0.0050	0.74
2#-2	55.93	0.0087	0.0864	0.2653	0.2087	0.0214	0.00190	0.0050	0.74
2#-3	55.98	0.0088	0.0859	0.2643	0.2089	0.0214	0.00230	0.0040	0.75
2#-4	56.06	0.0088	0.0861	0.2655	0.2092	0.0215	0.00340	0.0040	0.73
2#-5	56.12	0.0088	0.0858	0.2639	0.2088	0.0214	0.00400	0.0040	0.74
2#-6	56.03	0.0088	0.0867	0.2663	0.2082	0.0215	0.00300	0.0050	0.73
2#-7	55.90	0.0087	0.0868	0.2665	0.2075	0.0215	0.00240	0.0050	0.72
2#-8	56.03	0.0088	0.0867	0.2646	0.2086	0.0218	0.00360	0.0050	0.72

附件 4：试验累计数据

湖南华纯试验累积数据

批号	氟化锰 (以 Mn 计) w/%	氟 w/%	钾 w/%	钠 w/%	钙 w/%	镁 w/%	铁 w/%	铜锌铅含量 w/%	氯 w/%	干燥减量 w/%
1	56.7	39.2	0.07	0.016	0.28	0.15	0.016	0.004	0.009	0.4
2	56.7	39.2	0.07	0.016	0.28	0.15	0.016	0.004	0.009	0.4
3	56.6	39.3	0.06	0.016	0.28	0.15	0.015	0.004	0.009	0.4
4	56.6	39.3	0.07	0.015	0.28	0.14	0.015	0.004	0.008	0.4
5	56.6	39.4	0.07	0.015	0.27	0.14	0.014	0.004	0.008	0.4
6	56.7	39.4	0.07	0.015	0.27	0.13	0.014	0.003	0.008	0.4
7	56.7	39.5	0.06	0.014	0.26	0.12	0.014	0.003	0.007	0.4
8	56.8	39.5	0.06	0.014	0.26	0.12	0.014	0.003	0.007	0.4

福建九鼎试验累积数据

批号	氟化锰 (以 Mn 计) w/%	氟 w/%	钾 w/%	钠 w/%	钙 w/%	镁 w/%	铁 w/%	铜锌铅含量 w/%	氯 w/%	干燥减量 w/%
1	56.53	39.90	0.0089	0.21	0.29	0.033	0.036	0.0083	0.0059	0.35
2	56.47	39.54	0.0064	0.29	0.33	0.036	0.018	0.0058	0.0086	0.51
3	56.48	39.78	0.0077	0.22	0.39	0.032	0.024	0.012	0.0047	0.47
4	56.54	39.86	0.011	0.27	0.34	0.030	0.029	0.0063	0.0062	0.62
5	56.33	39.81	0.0058	0.26	0.42	0.042	0.044	0.0065	0.0068	0.57
6	56.57	39.59	0.0092	0.22	0.38	0.035	0.048	0.0072	0.011	0.50
7	56.61	39.84	0.014	0.22	0.29	0.028	0.028	0.011	0.0073	0.33
8	56.57	39.78	0.010	0.25	0.27	0.024	0.032	0.0094	0.0055	0.34