电子级氢氟酸精馏系统优化研究

尚钟声，席志渊，薛　昊

（河南省氟基新材料科技有限公司，河南 焦作　454191）

［摘　要］电子级氢氟酸的精馏纯化是半导体制造产业链中的核心关键环节之一，然而传统精馏工艺普遍存在高能耗瓶颈与杂质结垢引发的运行稳定性难题，严重制约了高端半导体制造的经济性与连续性。为破解这一技术挑战，本研究创新设计并构建了一种集成蒸汽热能梯级回收与原料在线预过滤功能的高效精馏系统。该系统的核心创新体现在两方面：其一，在原料储液箱内嵌入盘管式换热器，利用精馏罐顶高温蒸汽（105～115 ℃）的潜热对进料进行预热处理，显著降低电加热再沸器热负荷；其二，在注液管前端设置可在线反冲洗滤渣模块，高效截留原料中的微米/亚微米级悬浮颗粒物，从源头减缓罐内结垢。通过中试测试与能量衡算验证，该集成系统相较于传统工艺，能耗降低20%～25%，同时因结垢导致的停车清洗间隔从180 h延长至350 h，连续运行周期显著延长。本研究为高纯度腐蚀性化学品精馏过程的节能降耗与稳定运行提供了兼具理论价值与工业化应用潜力的技术方案，对推动半导体材料制造的绿色化升级具有重要意义。

［关键词］电子级氢氟酸；精馏纯化；热能集成回收；在线预过滤；节能降耗

［中图分类号］TQ124.3　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）05-0070-05

Research on optimization of rectification system for electronic-grade hydrofluoric acid production

SHANG Zhongsheng, XI Zhiyuan, XUE Hao

(*Henan Fluoro-based New Material Technology Co., Ltd., Jiaozuo* 454191, *China*)

Abstract: The distillation purification of electronic-grade hydrofluoric acid is a core and critical link in the semiconductor manufacturing industry chain. However, traditional distillation processes generally suffer from the bottleneck of high energy consumption and operational stability problems caused by impurity scaling, which severely restrict the economic efficiency and continuity of high-end semiconductor manufacturing. To address this technical challenge, an efficient distillation unit integrating cascade recovery of steam thermal energy and online raw material pre-filtration functions is innovatively designed and constructed. The core innovations of this system are reflected in two aspects: First, a coil heat exchanger is embedded in the raw material storage tank to preheat the feedstock using the latent heat of high-temperature steam (105 - 115 ℃) from the top of the distillation tank, significantly reducing the heat load of the reboiler. Second, an online backwashable filter residue module is installed at the front end of the injection tube to efficiently intercept micron/submicron suspended particles in the raw material, thereby mitigating scaling inside the tank from the source. Verified by pilot-scale experimental tests and energy balance calculations, compared with the traditional process, this integrated system achieves an energy consumption reduction of 20% - 25%. Meanwhile, the shutdown cleaning interval caused by scaling is extended from 180 hours to 350 hours, and the continuous operation cycle is significantly prolonged. This study provides a technical solution with both theoretical value and industrial application potential for energy saving, consumption reduction and stable operation in the distillation process of high-purity corrosive chemicals, and is of great significance for promoting the green upgrading of semiconductor material manufacturing.

Key words: electronic-grade hydrofluoric acid; rectification purification; thermal energy integrated recovery; online pre-filtration; energy conservation and consumption reduction

收稿日期:2026-02-10

作者简介:尚钟声(1973—　),男,河南焦作人,高级工程师,主要从事氟化工技术研究。

通信作者:席志渊(1987—　),男,河南焦作人,工程师,主要从事氟化工技术研究。

0　引言

超高纯度电子级氢氟酸作为集成电路（IC）制造中不可或缺的关键湿电子化学品，广泛应用于晶圆的精密清洗、光刻胶剥离及选择性蚀刻等核心工艺[1]。其纯度指标，尤其是金属离子（Na^+、K^+、Ca^{2+}等）含量与颗粒物浓度，直接决定了高端芯片的良率与电性能，是半导体产业向先进制程（7 nm及以下）升级的核心支撑之一。目前，工业界主流采用精密精馏与超净过滤耦合的技术路线生产电子级氢氟酸[1]，但该工艺路线长期面临两大突出挑战：一方面，精馏过程在本质上属于能量高度密集型操作，在塔顶蒸汽冷凝过程中释放的大量中低温潜热（100～120 ℃）通常通过冷却水直接排放，未能实现有效回收利用，导致全流程能耗居高不下，成为制约产业绿色发展的关键瓶颈；另一方面，原料中含有的微米/亚微米级固体杂质（如金属氧化物、聚合物颗粒等）易在精馏塔釜及再沸器表面沉积结垢，不仅会显著劣化传热效率、进一步增加能耗，还可能引发设备堵塞与非计划停车，严重影响生产稳定性与经济效益[2]。

当前，业内针对氢氟酸精馏工艺的改进研究多集中于塔板结构优化、填料性能提升或耐腐蚀新材料开发等单一维度，而从系统层面出发，通过能量集成与前端预处理协同设计，同时攻克能耗与结垢两大核心难题的研究尚显不足[3]。基于此，本研究提出一种融合热能梯级利用与原料在线净化理念的集成化精馏系统创新设计：通过将塔顶蒸汽余热回收用于进料预热，并在输送泵前端设置可反冲洗的高效过滤单元，实现从源头降低能耗与保障过程稳定性的双重目标。该研究旨在为电子级化学品的绿色、高效纯化提供一种新颖且易于工业化实施的技术解决方案，助力半导体产业的低碳化发展[4]。

1　装置结构与工作原理

1.1　整体结构设计

图1为集成式精馏装置示意图。该系统采用模块化设计理念，主要由原料储罐与预处理单元、精馏核心单元、热能回收单元及自动控制与排渣单元4部分构成，各单元协同配合实现高效精馏、节能回收与稳定运行的一体化功能[5]。

（1）原料储罐与预处理单元：核心组件包括储液箱、抽液泵及内置的可拆卸式聚四氟乙烯（PTFE）滤渣箱，主要承担原料储存、杂质预处理与稳定输送功能[6]。

（2）精馏核心单元：由电加热再沸器、高效精馏罐及罐顶冷凝器组成，是实现氢氟酸提纯的核心功能模块，通过气液两相逆流接触完成传质分离。

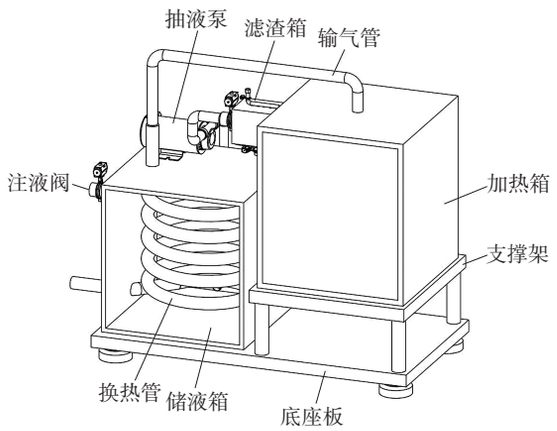

图1　集成式精馏装置

Fig. 1　Integrated distillation device

（3）热能回收单元：为系统核心创新模块，包括塔顶蒸汽输送管路及浸没于原料储液箱内的盘管式换热器，负责回收塔顶蒸汽潜热并实现进料预热。

（4）自动控制与排渣单元：在滤渣箱底部配备气动排渣阀及系统温度、压力传感器，可实现过滤杂质的自动排放与系统运行参数的实时监控。

1.2　关键组件结构

为更清晰地展示核心创新单元的设计细节，图2给出了内置式盘管式换热器与在线可反冲洗滤渣模块的结构示意图[7]。

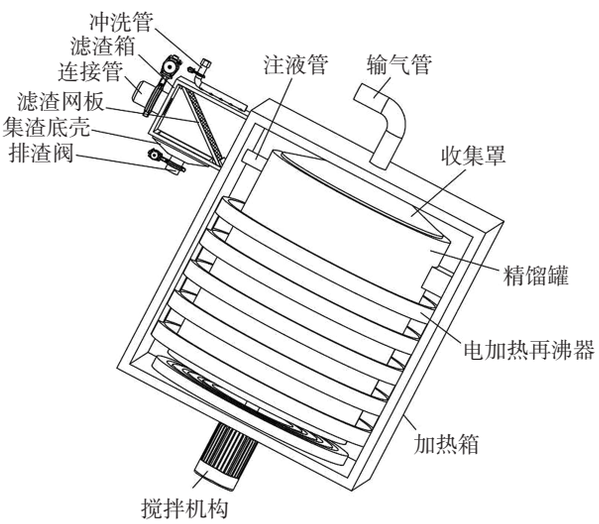

图2　滤渣机构和加热箱的剖视图

Fig. 2　Sectional view of filter residue mechanism and heating box

装置设有与精馏罐出口连通的滤渣机构，其包含密闭滤渣箱体，箱体内腔横向固定有滤渣网板，

将箱体分隔为上下两个腔室。箱体下部设有锥形集渣底壳，底壳底端连接有可启闭的排渣阀；箱体顶部设有反冲洗接口，侧部分别设有进液口与出液口，其中出液口通过注液管与精馏罐上部连通，进液口通过连接管与抽液泵连通。过滤时介质自下而上穿过滤网，杂质被截留于网板下方并沉降至集渣底壳；反冲洗时水流自上而下冲刷滤网，将附着杂质冲落并通过排渣阀排出。

图 3 给出了加热箱和精馏罐模块的结构示意图。本装置设置两级气相通路：精馏罐通过顶部前后布置的通风开口释放精馏产生的气相介质，气相经收集罩整流汇集后，进入输气管输送至盘管式换热器，在换热器内与储液箱中的冷介质进行热交换完成冷凝；换热器采用两端穿壁式设计，分别实现气相输入与冷凝液输出的独立通路。

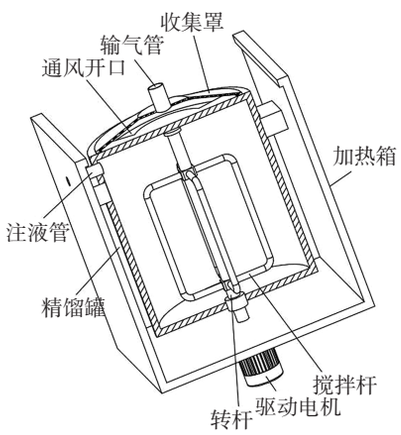

图 3　加热箱和精馏罐剖视图

Fig. 3　Sectional view of heating box and distillation tank

1.3　工作流程说明

该集成式精馏系统的工作流程如下。

（1）原料预处理阶段：原料氢氟酸储存于储液箱中，由抽液泵抽出后，首先流经滤渣箱。滤渣箱内置 PTFE 材质滤网，可高效拦截原料中含有的微米/亚微米级固体颗粒物，实现原料的在线净化。

（2）加热精馏阶段：经预处理后的洁净原料液进入电加热再沸器，被加热至沸点后产生氢氟酸蒸汽，蒸汽沿精馏罐上升过程中与罐内下降液体充分接触，通过传质分离实现纯度提升 [5]。

（3）热能回收阶段：罐顶馏出的高纯度氢氟酸蒸汽（温度 105 ~ 115 ℃）不直接进入冷凝器，而是通过专用输送管路导入储液箱内的盘管式换热器。蒸汽在盘管内冷凝并释放大量潜热，对储液箱内的冷原料进行预热（预热温度可达 60 ~ 80 ℃），实现余热回收利用。

（4）产品收集与排渣阶段：经换热器冷凝后的高纯度氢氟酸液体流入产品接收罐，完成提纯过程；而滤渣箱内积聚的杂质则可通过定时控制或压差反馈控制，自动开启气动排渣阀进行清除，实现不停车连续排渣操作。

2　集成式精馏系统应用效果研究

2.1　装置与原料

本试验采用中试规模装置，设计处理量为 100 kg/h，连续运行测试周期为 3 个月。原料采用工业级无水氢氟酸（纯度≥99.998%），其关键杂质初始质量浓度如表 1 所示。

表 1　试验原料关键杂质初始质量浓度

Table 1　Initial mass concentration of key impurities in experimental raw materials

ρ（总金属离子）/（$\mu g \cdot L^{-1}$）	不同粒径（μm）的颗粒数/（个·mL^{-1}）		
	>0.1	>0.5	>1.0
1 000	2.5×10^5	8.2×10^4	1.7×10^4

2.2　方法与测试条件

在试验过程中，通过高精度电能表实时监测电加热再沸器与冷凝器的能耗；采用激光颗粒计数器（型号：PMS Lasair III 310C）检测原料及滤后液中的颗粒浓度；采用热流传感器测定电加热再沸器表面传热系数变化；通过在线 pH 计与离子色谱仪分析产品纯度。系统核心运行参数控制如下：精馏塔操作压力 0.12 MPa，塔顶温度（108 ± 3）℃，塔釜温度（112 ± 2）℃，回流比 1.2，进料流量稳定在 100 kg/h。

2.3　对比试验设置

为验证本集成系统的性能优势，设置传统工艺对照组，其装置配置及操作参数与试验组完全一致，仅做以下两点差异处理。

（1）拆除原料储液箱内的盘管式换热器，塔顶蒸汽直接进入冷凝器进行全冷凝；

（2）拆除抽液泵前端的在线可反冲洗滤渣模块，原料直接进入电加热再沸器。

两组试验在相同原料、相同操作条件下平行进行，每组试验重复 3 次，取平均值作为最终结果。

2.4　过滤性能测试

采用激光颗粒计数器分别检测过滤前后原料液中不同粒径颗粒的浓度，计算得到 PTFE 折叠滤网对关键粒径颗粒的截留率，结果如表 2 所示。

2.5　连续运行稳定性测试

本研究中连续运行周期定义为：从装置启动运行开始，至电加热再沸器表面传热系数下降至初始

表2　不同粒径颗粒的截留率测试结果

Table 2　Test results of retention rate for particles of different sizes

颗粒粒径/μm	过滤前颗粒数/（个·mL^{-1}）	过滤后颗粒数/（个·mL^{-1}）	截留率/%
>0.1	2.5×10^{5}	≤20	≥99.992
>0.5	8.2×10^{4}	≤3	≥99.996
>1.0	1.7×10^{4}	未检出	100.000

值的80%，需停车进行化学清洗的连续运行时间。

该数据来源于连续3个月的中试实际运行测试，而非模拟计算。测试结果显示：传统工艺对照组的平均连续运行周期为（178 ± 6）h，本集成系统试验组的平均连续运行周期为（352 ± 11）h，延长幅度达97.8%。

3　关键技术创新点分析

本设计的核心技术优势在于通过过程集成与协同优化，将“节能”与“防垢”两大目标在紧凑系统中同步实现，其关键创新点具体如下。

3.1　内置式热能梯级回收系统

传统精馏工艺中，塔顶冷凝器需消耗大量冷却水将蒸汽完全冷凝，冷凝过程释放的大量潜热被直接浪费，造成严重的能量损失。

本研究通过在原料储液箱内嵌入盘管式换热器，将塔顶高温蒸汽引导至该换热器作为热源，实现了以下双重节能效果。

（1）能量回收利用：回收塔顶蒸汽原本废弃的潜热用于预热进料，根据热力学计算与试验验证，可使进料温度从室温提升至60～80 ℃，直接降低电加热再沸器的加热负荷，节约20%～25%的加热电能。

（2）冷负荷降低：由于蒸汽在盘管式换热器中已完成部分冷凝，进入后续塔顶冷凝器的蒸汽量显著减少，从而降低了冷凝器的冷却水消耗，实现了热耗与冷耗的双端节能，进一步提升了系统的综合能效。

3.2　在线可反冲洗预过滤系统

针对原料中杂质导致的塔内结垢问题，本设计在注液管前端设置在线可反冲洗过滤模块，构建了防止结垢的首道防线，其创新优势体现在。

（1）高效拦截：采用PTFE材质滤网，可有效截留原料中微米/亚微米级的固体颗粒物与聚合物杂质，拦截效率高且耐氢氟酸强腐蚀，对0.1 μm以上颗粒的截留率≥99.99%。

（2）在线清洗：当滤网两侧压差达到设定阈值（0.15 MPa）时，系统可自动启动反冲洗程序——短暂关闭进料阀并开启反冲洗阀，利用部分洁净产品液反向冲洗滤网，将附着于滤网表面的杂质冲入集渣底壳。

（3）连续运行：集渣底壳内的杂质通过气动排渣阀每24 h自动排出一次，无需停机即可完成滤网清洗与杂质清除，避免了传统固定过滤器需停机更换的弊端，极大提升了装置的连续运行可靠性与操作弹性。

3.3　耐腐蚀材料选型与系统兼容性设计

鉴于氢氟酸的强腐蚀性特点，系统所有与物料直接接触的部件均进行了专项耐腐蚀设计：换热盘管、过滤滤网采用高纯度聚四氟乙烯（PTFE）材质，管路与关键阀门选用哈氏合金C–276材质[8]，确保设备在强腐蚀环境下的长周期稳定运行；同时，所有材料均经过严格的纯度检测，避免因设备材料溶出导致产品污染，保障电子级氢氟酸的高纯度要求，实现了设备可靠性与产品质量的双重保障。

4　性能优势与应用前景

4.1　经济效益显著

以一套年处理量5 000 t的电子级氢氟酸精馏装置为例，采用本集成系统后，预计年节电量可达120万 kW·h（按每千克产品节能0.24 kW·h计算），折合标准煤147 t（按1 kW·h=0.122 9 kg标准煤计算），年节约能源成本约84万元（按工业电价0.7元/kW·h计算）；同时，由于连续运行周期延长（从180 h延长至350 h），设备利用率提升94%，年产能可增加约480 t，额外创造产值约960万元（按电子级氢氟酸市场价2万元/t计算）。经初步经济核算，该系统的额外投资回收期预计在1.5年以内，具备良好的投资回报潜力。

4.2　环境效益突出

本系统通过热能回收显著降低了电能消耗，间接减少了火电发电过程中温室气体（CO_2）与污染物（SO_2、NO_x等）的排放——年节电量120万 kW·h可减少CO_2排放约1 198 t（按火电CO_2排放系数0.998 kg/kW·h计算），契合国家“双碳”目标[9]，助力半导体产业的绿色低碳发展；同时，高效的在线过滤系统减少了因塔内结垢导致的设备清洗频率（从每180 h清洗1次降至每350 h清洗1次），年减少含氟清洗废液排放约12 t，降低了环保处理压力。

4.3　操作维护便捷

长周期稳定运行减少了非计划停车次数，提高

了生产的连续性与产能稳定性；系统采用模块化设计，过滤单元与主体精馏单元相对独立，过滤模块的维护、滤网更换可在不影响主体设备运行的情况下进行，操作简便且维护成本低。此外，自动控制的排渣系统与运行参数监控系统，降低了人工操作强度与人为失误风险，提升了生产过程的可控性。

4.4 应用前景广阔

本研究提出的“热能集成+原料预处理”系统设计框架具备良好的技术迁移性，不仅适用于电子级氢氟酸的精馏纯化，还可广泛应用于其他高附加值、易结垢、高能耗的精馏分离过程，例如电子级硫酸、电子级硝酸、电子级过氧化氢等湿电子化学品的纯化，以及精细化工、制药行业中强腐蚀性、易结垢体系的分离提纯，市场应用前景广阔。

5 结论

本研究提出并设计了一种基于热能回收与预过滤协同机制的电子级氢氟酸精馏装置，通过在储液箱内嵌入盘管式换热器实现塔顶蒸汽潜热回收与进料预热，在注液管前端设置在线可反冲洗过滤模块拦截原料杂质，成功解决了传统精馏设备能耗高、易堵塞的核心技术痛点[10]，得出以下结论。

（1）中试试验验证，该系统可使进料温度从室温提升至60~80 ℃，加热电能消耗降低20%~25%，同时冷却水消耗降低约65%，节能效果显著。

（2）在线预过滤模块对0.1 μm以上颗粒的截留率≥99.99%，可从源头大幅度减少进入精馏塔的杂质含量，使因结垢导致的停车清洗间隔从180 h延长至350 h，连续运行周期显著延长。

（3）该系统的创新设计实现了能量循环利用与运行稳定性同步提升，兼具实用性与产业化前景，为高纯度腐蚀性化学品的精馏纯化提供了新的技术思路。

[参考文献]

[1] 电子化工新材料产业联盟. 2025版湿化学品产业研究报告[R].北京:中国电子材料行业协会,2025.

[2] 王雪梅,彭飞.电子级氢氟酸生产工艺探索[J].山东化工,2025,54(2):41-43.
WANG X M, PENG F. Exploration of Production Technology of Electronic Grade Hydrofluoric Acid [J]. Shandong Chemical Industry, 2025,54(2):41-43.

[3] 董丰莲,袁希钢,罗祎青.热集成复杂精馏系统综合的研究[J].化工进展,2007,26(2):276-280.
DONG F L, YUAN X G, LUO Y Q. Research on heat integrated complex distillation system synthesis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26 (2): 276-280.

[4] 福建省龙氟新材料有限公司.一种电子级氢氟酸精馏换热装置:20251074529.7[P].2025-08-22.

[5] 北京化工大学,巨化集团有限公司,中巨芯科技有限公司,等.电子级氢氟酸的连续化制备系统及方法:202110755055.3[P].2021-11-16.

[6] 云南氟磷电子科技有限公司.一种基于电子级氢氟酸蒸馏系统的精馏装置:202421191102.1[P].2025-01-21.

[7] 福建省建阳金石氟业有限公司.一种由废氢氟酸制备电子级氢氟酸的精馏装置:202321837089.8[P].2024-01-23.

[8] 北京化工大学,巨化集团有限公司,中巨芯科技有限公司,等.电子级氢氟酸的连续化制备系统及方法:CN202110755055.3[P].2021-11-16.

[9] 沈佐朝.电子级氢氟酸生产节能降耗的研究[J].化工设计通讯,2025,51(12):14-16,23.
SHEN Z C. Energy-Saving Measures for E-Grade HF Production [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2025, 51 (12): 14-16, 23.

[10] 李爱国,彭华忠,李楠,等.热耦合精馏技术研究与应用进展[J].当代化工研究,2025(5):24-26.
LI A G, PENG H Z, LI N, et al. Research and Application Progress of Thermally Coupled Distillation Technology [J]. Modern Chemical Research, 2025(5): 24-26.

（上接第62页）

XU B Q, WANG Y, ZHANG L, et al. Research advance on artificial synthesis of humic acid and its application in environmental pollution remediation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(7): 1768-1782.

[19] 李鹏.代谢工程改造大肠杆菌生产γ-氨基丁酸[D].杭州:浙江工商大学,2017.
LI P. Metabolic engineering of escherichia coli for gamma-aminobutyric acid production [D].Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2017.

[20] 张瑞姣,杨鹏,宫安东,等.微生物发酵生产γ-氨基丁酸的研究进展[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2023,36(1):162-172.
ZHANG R J, YANG P, GONG A D, et al. Research progress on the production of gamma-aminobutyric acid by microbial fermentation[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2023, 36(1): 162-172.

[21] 管付瑶,陆佳杰,朱志文,等.产γ-氨基丁酸基因工程重组大肠杆菌的构建及其发酵特性[J].微生物学报,2024,64(2):489-501.
GUAN F Y, LU J J, ZHU Z W, et al. Construction and fermentation characteristics of γ-aminobutyrate-producing recombinant strains of escherichia coli[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2024, 64(2): 489-501.