ICS 71.100.99
CCS G14

团　体　标　准

T/BYXT 056-2023

稀土硫酸钙晶须

Rare earth calcium sulfate whisker

2023-09-01 发布　　2023-09-01 实施

内　蒙　古　科　技　大　学
包头市白云鄂博矿区工信和科技局
包头市白云鄂博矿区市场监督管理局
包头市白云鄂博矿区稀土产业标准化协会　发布

目　次

1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 原料要求 1
5 生产要求 1
5.1 生产场所 2
5.2 设施设备 2
5.3 化学试剂 2
6 生产工艺 2
7 产品牌号 2
8 质量要求 2
8.1 感官要求 3
8.2 理化要求 3
8.3 净含量 4
9 实验方法 4
9.1 感官要求 4
9.2 理化要求 4
9.3 净含量 4
10 检验规则 4
10.1 组批采样 4
10.2 出厂检验 4
10.3 型式检验 4
10.4 判定规则 4
11 标志、包装、运输、贮存 4
附录 A（规范性附录）振实密度检测方法 6
附录 B（规范性附录）松散密度检测方法 10
附录 C（规范性附录）分解温度检测方法 11

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。

本文件由内蒙古科技大学提出。

本文件由包头市白云鄂博矿区稀土产业标准化协会归口。

本文件起草单位：内蒙古科技大学、包头市白云鄂博矿区工信和科技局、包头市白云鄂博矿区市场监督管理局、包头市稀谷科技有限公司、包头白云鄂博稀材轻量化应用技术有限公司、内蒙古圣飞运营科技有限公司、北京炎黄医养科技有限公司、包头市白云鄂博矿区稀土产业标准化技术研究院、包头市白云鄂博矿区稀土产业标准化协会标准化工作委员会。

本文件主要起草人为：吴锦绣、侯照东、柳召刚、侯权恒、尹志军、王振洲、王强、侯倩文、贾慧灵、胡艳宏、冯福山、李健飞、郝伟、焦智斌、段羚、那剑、成志平、石晓丽、王鸿宇、张沛宇、赵艳霞、司春英、白夜明、韩乐、梁婉婷、武小丽、敖日格乐、李明、张文权、张燕、李明、刘彬、袁玉静、张康丽、赵璐、池慧。

本文件为首次发布。

引　言

目前在稀土湿法冶金过程中，通过浓硫酸焙烧处理稀土矿产生的废水，一般处理转化为稀土石膏后存放。由于稀土石膏中长时间堆积会造成资源浪费，同时也会对环境造成一定影响，寻求稀土石膏资源多途径利用，实现以最小代价、更高的效率和效益处理固废成为当务之急。

本文件涉及发明专利技术，以稀土石膏为原料，用微波法制备的稀土硫酸钙晶须产品，具有优良的物理化学性质，特别具有吸收紫外线发射蓝光的特性。可作为化工原料和助剂应用到电子、机械、仪表、橡胶、涂料、塑料、造纸等领域。

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及第 4 章、第 5 章、第 6 章、第 8 章与《一种利用稀土石膏制备的二水硫酸钙晶须》（专利号：ZL 202111439024 .3）相关的专利使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构承诺，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利持有人：内蒙古科技大学

专利发明人：吴锦绣、柳召刚、贾慧灵、胡艳宏、冯福山、李健飞、郝伟

地址：内蒙古自治区包头市昆都仑区阿尔丁大街 7 号

邮编：014017

联系人：吴锦绣

电话：13674773965

邮箱：wujinxiu888@126.com

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

稀土硫酸钙晶须

1 范围

本文件规范了稀土硫酸钙晶须的术语与定义、原料要求、生产要求、生产工艺、质量要求、实验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存。

本文件适用于以稀土石膏为原料生产的二水硫酸钙晶须产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本文件的引用而成为本文件的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本文件。

GB/T 678 化学试剂 乙醇（无水乙醇）

GB/T 5314 粉末冶金用粉末 取样方法

GB/T 5484 石膏化学分析方法

GB/T 5950 建筑材料与非金属矿产白度测量方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 8170 数值修约规定与极限数值的表示和判定

GB/T 12590 化学试剂 正丁醇

GB/T 15676 稀土术语

GB/T 17803 稀土产品牌号表示方法

GB/T 22230 工业用液态化学品 20℃时的密度测定

GB/T 31057.1 颗粒材料 物理性能测试 第 1 部分：松装密度的测量

GB 39176 稀土产品的包装、标志、运输和贮存

JJF 1070 定量包装商品净含量计量检验规则

《定量包装商品计量监督管理办法》国家质量监督检验检疫总局令第 75 号

3 术语和定义

GB/T 15676 界定的以及下列术语和定义中的内容适用于本文件。

3.1

稀土硫酸钙晶须 Rare earth calcium sulfate whisker

以稀土石膏为原料，采用微波法工艺制备，由微量稀土铈元素晶格取代钙元素，通过不同条件的转晶控制，生成横截面均匀、外形完整、分散性良好，晶须长度可控在 42～300μm 范围的，具有吸收紫外线发射蓝光特性的一维纤维状结构晶体。

4 原料要求

应以稀土湿法冶金产生的硫酸铵废水，然后以氯化钙处理生成的稀土石膏固废为原料，稀土石膏中稀土铈 Ce 元素含量水平应在 0.025mg/L 上下。

5 生产要求

5.1 生产场所

生产场所应设在稀土石膏固废堆积场附近。生产车间面积和物理空间应与生产能力相适应，便于设备安装、物料搬运及人员操作。

5.2 设施设备

5.2.1 湿法反应槽和沉淀池。
5.2.2 MCR-3 型微波化学反应器。
5.2.3 101-1A 型电热鼓风干燥箱。
5.2.4 DF-101S 型集热式磁力搅拌器。
5.2.5 SHZ-D（Ⅲ）型循环水多用真空泵。

5.3 化学试剂

5.3.1 无机强酸溶液，可采用硫酸、硝酸、盐酸中的任一种。无机强酸溶液中氢离子的摩尔浓度应为 2～8mol/L。
5.3.2 无水乙醇，应符合 GB/T 678 的要求。

6 生产工艺

步骤一：将稀土石膏在微波条件下溶解于无机强酸溶液中，配置成硫酸钙过饱和溶液，质量浓度应为 50～120g/L；微波加热温度应为 40～90℃，加热时间应为 5～60min。

步骤二:用循环式真空泵对硫酸钙过饱和溶液进行真空抽滤,把固液分离后得到的滤液冷却至室温，陈化 2～10h。

步骤三：再次进行真空抽滤得到滤渣，滤渣用无水乙醇洗涤，在恒温干燥箱中干燥，干燥温度为 60～90℃，干燥时间为 12～36h，干燥后得到二水硫酸钙晶须。

7 产品牌号

产品按晶须长度分为 5 个型号，见表 1。

表 1 产品牌号

序号	产品牌号/型号[a]	晶须长度	名称	性能	用途
1	（CeCa）$SO_4 \cdot 2H_2O$-L42	42.34μm±5μm	稀土硫酸钙晶须	具有吸收紫外线，发射蓝光的性能	可作为化工原料和助剂应用到电子、机械、仪表、橡胶、涂料、塑料、造纸等多个领域
2	（CeCa）$SO_4 \cdot 2H_2O$-L49	49.97μm±5μm			
3	（CeCa）$SO_4 \cdot 2H_2O$-L187	187.91μm±5μm			
4	（CeCa）$SO_4 \cdot 2H_2O$-L262	262.81μm±5μm			
5	（CeCa）$SO_4 \cdot 2H_2O$-L281	281.75μm±5μm			
[a] 产品牌号/型号参考 GB/T 17803 有关混合稀土化合物的表示方法，第一层用稀土硫酸钙晶须的化学分子式表示；第二层用硫酸钙晶须的晶体长度标准数值表示产品型号。					

8 质量要求

8.1 感官要求

感官要求应符合表 2 的规定。

表 2 感官要求

项目	指标	检验方法
外观	白色、松散、固体、粉末	目测法
微观形貌	均为一维纤维状结构单晶体	扫描电镜和 X-射线衍射仪测试

8.2 理化要求

理化要求，应符合表 3 的规定。

表 3 理化要求

项目	稀土硫酸钙晶须					实验方法
	L42	L49	L187	L262	L281	
平均长度（μm）	42.34	49.97	187.91	262.81	281.75	扫描电镜仪器检测
平均直径（μm）	1～2	1～2	1～3	1～4	1～4	
平均长径比	7～200	7～200	10～260	15～300	15～300	
微观截面形状	圆或椭圆	圆或椭圆	圆或椭圆	圆或椭圆	圆或椭圆	
振实密度（g/cm^{3}）	1.0～3.0	1.0～3.0	1.0～3.0	1.0～3.0	1.0～3.0	附录 A 规定的方法
松散密度（g/cm^{3}）	0.1～0.2	0.1～0.2	0.2～0.4	0.3～0.5	0.3～0.5	附录 B 规定的方法
分解温度（℃）	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	附录 C 规定的方法
硫酸钙含量（%）	≥77	≥77	≥77	≥77	≥77	GB/T 5484
白度（%）	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85	GB/T 5950
结晶度（%）	≥90.0%	≥90.50%	≥90.60%	≥90.85%	≥90.85%	物相检索分析法
悬浮液 pH 值[a]	7±0.5	7±0.5	7±0.5	7±0.5	7±0.5	GB/T 5484
总水分（%）	≤23	≤23	≤23	≤23	≤23	GB/T 5484
总稀土/铈 Ce(‰)	0.1～0.25	0.1～0.25	0.1～0.25	0.1～0.25	0.1～0.25	ICP-OES 分析法
光性能[b]	吸收紫外线，发射蓝光					光谱分析法

[a] 产品分散悬浮液浓度为 100g/L。

[b] 产品在发射光谱 λex=269nm 下进行测试，发射峰出现在 340～380nm，为 Ce^{3+} 的 4f→5d 的电子能级跃迁；以 λem=354nm 下进行检测激发光谱，在 260～280nm 和 280～360nm 出现吸收峰，是 Ce^{3+} 的 5d→4f 电子能级跃迁。稀土石膏中也有稀土铈元素的存在，其不具有发光特性。

8.3 净含量

应符合《定量包装商品计量监督管理办法》的规定。

9 实验方法

9.1 感官要求

应按表 2 规定的检验方法执行。

9.2 理化要求

应按表 3 规定的检验方法执行。

9.3 净含量

应按照 JJF 1070 的规定检测。

10 检验规则

10.1 组批采样

10.1.1 产品应成批检验，每批应由同一牌号的产品组成。
10.1.2 产品应按照 GB/T 6678 的规定采样。

10.2 出厂检验

10.2.1 每批产品均应进行出厂检验。
10.2.2 出厂检验项目为感官、平均长度、平均直径、平均长径比、悬浮液 pH 值。

10.3 型式检验

10.3.1 型式检验项目包括出厂检验项目和所有理化项目。
10.3.2 型式检验每年应进行一次，有下列情况之一时应进行型式检验：

a) 产品试制、正式投产时；
b) 更换设备或长期停产再恢复生产时；
c) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
d) 原料、工艺较大变化，可能影响产品质量时；
e) 国家质量监督机构提出型式检验要求时。

10.4 判定规则

10.4.1 每批产品的检验项目结果与本文件规定不符时，应从该产品中取双倍试样对不合格项目进行重复试验，若仍有结果不合格，则判该批产品为不合格。
10.4.2 外观检验结果与本文件不符时，应直接判定该产品为不合格品。

11 标志、包装、运输、贮存

11.1 产品的包装、标志、运输、贮存应符合 GB 39176 的规定。

11.2 包装应附有产品质量证书，包括：

a) 生产方基本信息，包括不限于企业名称、地址、邮编、电话等联系方式；

b) 产品牌号、型号；

c) 产品批号；

d) 净重、件数；

e) 分析检验结果和技术质量部门印记；

f) 本文件编号；

g) 生产或出厂日期；

h) 其他需要的证明信息等。

附 录 A
（规范性附录）
振实密度检测方法

A.1 样品准备

按 GB/T 5314 粉末冶金用粉末取样方法。

A.2 样品干燥

在 110℃烘箱中将样品干燥至恒重，并在干燥器中冷却至室温。如果粉体需要长时间冷却，则应将其铺开，并在干燥过程中搅拌一到两次。

注：如果试样在干燥温度下不稳定，则应采用真空干燥。

A.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

A.3.1

振实密度 tap density

在规定条件下粉体经振实后所测得的单位体积的质量。

A.3.2

固定质量法 fixed mass method

称量一定质量的粉体，振实后测量其体积值，计算得到其振实密度的方法。

A.3.3

固定体积法 fixed volume method

粉体经振实后取一定体积，称量其质量，通过计算得到振实密度的方法。

A.4 原理

将定量的粉体装入容器中，在规定条件下进行振动后，测得粉体质量和体积，计算粉体的振实密度。

A.5 样品准备

A.5.1 选择量筒

试验时依据 GB/T 31057.1 所测量的松装密度和样品量来选择量筒。样品量极少的样品可选用容积为 10mL 的量筒。

A.5.2 取样规则与方法

按 GB/T 5314 规定的取样规则及制样方法进行。

A.5.3 样品状态

按样品接收状态进行实验。

A.6 测量装置

A.6.1 量筒

采用经校准的容积分别为 25mL 和 100mL 的两种具有三面刻度的透明量筒。其中，25mL 量筒最小分度为 0.5mL，其容量允差为±0.25mL；100mL 量筒最小分度为 1.0mL，其容量允差为±0.50mL。

注：对于特殊稀缺样品，可选用容积为 10mL（最小分度为 0.2mL，其容量允差为 0.10mL）的经校准的量筒。

A.6.2 组合量筒

组合量筒由上套筒和经校准的固定体积量筒组成。

A.6.3 振实装置

采用一种凸轮转动的方法，使得定向滑杆上下滑动，敲击砧座，使量筒内的粉体逐渐被振实。其振幅为 3mm，每分钟振动 250 次±15 次。装置示意图见图 A.1。

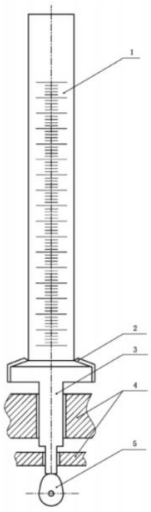

图 A.1 振实装置示意图

说明：

1——量筒（或组合量筒）；

2——夹紧装置；

3——定向滑杆；

4——定向轴套；

5——凸轮机构。

量筒（或组合量筒）的设计应保证：振实实验过程中，粉体不向外飞溅。

A.6.4 天平

精度优于 0.01g。

注：对于特殊稀缺样品，天平精度优于 0.001g。

A.7 测量步骤

A.7.1 方法的选择

对于不易粘在量筒上的粉体样品，应选用固定质量法，对于易粘在量筒上的超细粉体样品，应选用固定体积法。

A.7.2 固定质量法

A.7.2.1 用试管刷擦净量筒内壁，也可用溶剂（如乙醇或丙酮等）清洗，但在使用前进行彻底干燥。
A.7.2.2 样品称量应精确到 0.01g。
A.7.2.3 将称量好的样品装入清理干净的量筒内，应注意尽量使粉体表面基本处于水平状态，然后将量筒固定在支座上开始振动至体积无明显变化。
A.7.2.4 完成振动后，如果粉体上表面是水平的，可直接读出体积值；如果振实的粉体上表面不是水平的，则用振实后粉体上表面的三面刻度读数的平均值来确定振实体积。

A.7.3 固定体积法

A.7.3.1 秤盘已标定过的空量筒质量（m），应精确到 0.01g。
A.7.3.2 将足够量样品倒入组合量筒内，然后将组合量筒固定在支座上开始振动至体积无明显变化。
A.7.3.3 卸下组合量筒的上套筒。
A.7.3.4 用刮板刮平量筒口上多余的样品，刮板应无粘连。
A.7.3.5 称量量筒质量（m2）。

A.7.4 记录结果

A.7.4.1 记录结果中宜包括附录 A 中所有信息。
A.7.4.2 记录所有未在本文件中说明的操作细节，特别是对结果可能有影响的辅助操作细节。

A. 8 振实密度的计算

振实密度由式（1）计算：

$$\rho_t = \frac{m}{v} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（1）$$

式中：

ρ_t——振实密度，单位为克每立方厘米（g/cm^3）

m——粉体的质量，单位为克（g）

v——粉体振实后的体积（cm^3）

取三次称样测量结果的算术平均值。

A. 9 不确定度

振实密度的测量需要至少取 8 次测量结果进行不确定度的计算。其不确定度主要来源包括：

a）测量重复性引入的不确定度；

b）称重用分析天平的最大允差引入的不确定度；

c）密度杯校准引入的不确定度；

d）对存放环境有要求的样品，不确定度还应包括温度、湿度等因素。

A.10 重复试验

取平行试验结果的算术平均值为测试结果。如果平行试验数据之差大于 0.03g/cm³，应重新进行测试。

附 录 B
（规范性附录）
松散密度检测方法

B.1 样品准备

本方法是测定硫酸钙晶须在充分松散的状态下，每立方厘米的重量，由此判断硫酸钙晶须产品中的松解状况。

样品数量不少于 50g，样品含水率＜0.5%。

B.2 仪器设备

表观密度测定仪，JY-XBM-1 型。

筛网。

毛刷。

天平秤，感量 0.01g。

恒温干燥箱。

尺子，长 20cm。

B.3 试验步骤

步骤一：试验前首先检查表观密度测试仪是否正常，如不正常应立即进行调试，正常后方可使用。

步骤二：将干燥后的试样放入筛网内，用毛刷轻扫，使样品自由落体状落入表观密度仪容器内。

步骤三：容器内全部充满样品为止，要求样品要高出容器上沿，然后用尺子沿容器上沿刮去多余部分。

步骤四：将容器中的硫酸钙晶须称重。

步骤五：继续做平行试验，按同样的方法进行。

步骤六：如果两个试样结果的绝对误差超过 5g，应进行第三次试样的试验。

B.4 计算方式

用落入容器样品的重量除以容器的体积，得出每一次试验的结果。

测量数值必须是在误差范围之内的连续两次的检测结果的平均值。

附 录 C
（规范性附录）
分解温度检测方法

C.1 样品准备

样品数量不少于 50g。

C.2 仪器设备

差热分析仪，仪器温度应达 1600℃。
加热电炉。
温度控制仪表。
配套电脑和测控软件。
参比物质刚玉粉。

C.3 实验步骤

步骤一：将样品放入仪器的盛样室，开启冷却水，开始进行加热，并在电脑上进行观察其变化状况。

步骤二：随时要注意升温的情况和样品的变化，当样品融化时及时关掉电源，记录结果，继续通入冷却水。

步骤三：严格按照仪器使用说明书上的操作程序结束仪器的使用，如实填写检测结果报告。