

团体标准

T/BYXT 056-2023

稀土硫酸钙晶须

Rare earth calcium sulfate whisker

(征求意见稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 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

前言 II

引言 III

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 2

 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 牌号分类 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 5

附录 A（规范性附录）绝对密度检测方法 6

附录 B（规范性附录）松散密度检测方法 8

附录 C（规范性附录）分解温度检测方法 9

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：侯照东、吴锦秀、侯权恒、尹志军、王振洲、王强、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、侯倩文、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

随着我国工业经济的快速发展，我国已经逐渐形成了清洁生产的工艺流程。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。由于稀土石膏中含有P、F等元素，长时间堆积也会对环境造成一定影响。为了减少稀土石膏的危害，寻求多途径完善稀土石膏资源化利用体系，实现以最小代价、更高的效率和效益处理固体废物成为当务之急。

本文件利用稀土石膏为原料，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蓝光特性。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、造纸等多种领域。

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到第4-8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、李建飞、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：wujingxiu@163.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

本标准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。

本标准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 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 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

国家质量监督检验检疫总局令第 75 号 定量包装商品计量监督管理办法

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 42~300 μm 范围的，具有吸收紫外线发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用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 微波反应器，应符合 的要求。
- 5.2.2 循环式真空泵，应符合 的要求。
- 5.2.3 鼓风干燥箱，应复合 的要求。

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 牌号分类

产品按晶须长度分为 5 个型号，见表 1。

表 1 牌号分类

序号	产品牌号/型号 ^a	晶须长度	名称	性能	用途
1	(CeCa) SO ₄ • 2H ₂ O-L42	42.34 μ m ± 5 μ m	稀土二水 硫酸钙晶须	具有吸收紫 外线，发蓝光 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、造纸等多种领 域。
2	(CeCa) SO ₄ • 2H ₂ O-L49	49.97 μ m ± 5 μ m			
3	(CeCa) SO ₄ • 2H ₂ O-L187	187.91 μ m ± 5 μ m			
4	(CeCa) SO ₄ • 2H ₂ O-L262	262.81 μ m ± 5 μ m			
5	(CeCa) SO ₄ • 2H ₂ O-L281	281.75 μ m ± 5 μ m			
^a 牌号分类参考 GB/T 17803 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	

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	稀土二水硫酸钙晶须					实验方法
	L42	L49	L187	L262	L281	
平均长度 (μ m)	42. 34	49. 97	187. 91	262. 81	281. 75	显微镜仪器检测
平均直径 (μ m)	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	圆	圆	圆	圆	
绝对密度 (g/cm3)	2. 6~3. 5	2. 6~3. 5	2. 6~3. 5	2. 6~3. 5	2. 6~3. 5	附录 A 规定的方法
松散密度 (g/cm3)	0. 1~0. 2	0. 1~0. 2	0. 1~0. 3	0. 1~0. 4	0. 1~0. 4	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 (%)	≥93	≥93	≥94	≥95	≥95	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 (%)	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	GB/T 5484
总稀土/铈 Ce (‰)	≥0. 25	≥0. 25	≥0. 25	≥0. 25	≥0. 25	ICP-OES 分析法
光性能 ^b	吸收紫外线，发蓝光					光谱分析法
^a 产品分散悬浮液浓度为 100 g/L。 ^b 产品在发射光谱 λ ex=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 λ em=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标准规定不符时，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 外观检验结果与本标准不符时，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) 本标准编号；
- 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)
绝对密度检测方法

A.1 样品准备

按 GB/T 6678 规定的方法取样。

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 浸渍液体准备

使用的浸渍液体不能和被测试样品反应或溶解被测样品，应选用真空中低挥发和具有良好浸润性的液体。

标准浸渍液体选用符合 GB/T 12590 规定的正丁醇。

在测试温度下浸渍液体的绝对密度应用 GB/T 22230 规定的比重瓶法确定。

A.4 仪器

比重瓶，应采用甘氏比重瓶或其他合适的比重瓶，用玻璃制备的符合 GB/T 21785 规定，容积 25mL 或 50mL。

真空容器，应可将比重瓶置于真空环境(不大于 6665Pa)实时观测。

真空泵，能产生不大于 6665Pa 的真空度。

真空计，测量范围在 0kPa~26.66kPa。

分析天平，分度值 0.1mg。

温度计，精度值 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

A.5 试验步骤

试验按照以下步骤进行：

- a) 比重瓶洗净并烘干，标准条件下用分析天平称空比重瓶的质量，计为 m_1 ；
- b) 将粉末样品加入到比重瓶中约 1/3 体积处，称量样品和比重瓶质量之和 m_2 ；
- c) 仔细加入浸渍液体到比重瓶中，直至浸没粉末样品，可干净用玻璃棒压纤维，使之充分湿润；
- d) 将比重瓶放入真空容器，抽真空到不大于 13.33kPa，以液体不沸腾为限。抽真空至无气泡从粉体中冒出；
- e) 将比重瓶从真空容器中取出，平衡至室温，记录温度；
- f) 加入适量浸渍液体到比重瓶中定容，称量质量之和 m_3 ；
- g) 取出样品和浸渍液体，清洗比重瓶，烘干，重新加入适量的浸渍液体到比重瓶中定容，称量质

量之和 m_4 ;

h) 根据比重瓶温度按照 GB/T 22230 确定浸渍液体的绝对密度, 取四位有效数字, 记为 ρ_1 , f) -h) 步骤的温度变化应为 $\pm 1^\circ\text{C}$;

i) 所有质量精确到 0.1mg.。

A.6 计算

按照 A.5 步骤中得到的数值代入公式 (1) 计算晶须的密度 ρ , 取四位有效数字。

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \rho_1 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——被测物质密度, 单位为克每立方厘米 (g/cm^3)

ρ_1 ——浸渍液体在待测温度下的密度, 单位为克每立方厘米 (g/cm^3)

m_1 ——比重瓶质量, 单位为克 (g)

m_2 ——样品和比重瓶质量之和, 单位为克 (g)

m_3 ——样品、浸渍液体和比重瓶质量之和, 单位为克 (g)

m_4 ——浸渍液体和比重瓶质量之和, 单位为克 (g)

A.7 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 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$, 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

- a) 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；
- b) 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，至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；
- c) 将容器中的硫酸钙晶须称重；
- d) 继续做平行试验，按同样的方法进行；
- e) 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，样品含水率 $\leq 0.5\%$ 。

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

- a) 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；
 - b) 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；
 - c) 严格按型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。
-