ICS 77.150.60

H xx

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX-XXXX

粗 钙

Crude Calcium

**（报批稿）**

**XXXX-XX-XX发布 XXXX-XX-XX实施**

**中华人民共和国工业和信息化部 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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：北京事竟成有色金属研究所、陕西三江能源金属镁有限公司、四川建中金属材料有限公司、长治县金世恒合金科技有限公司、交通运输部天津水运工程科学研究所、山西银光征帆镁业有限责任公司、武乡兴源钙业有限公司、江苏戴美特医疗科技有限公司、长治市郊区双剑金属颗粒有限公司、阳城县大宁远孚钙镁有限公司、北矿检测技术有限公司。

本文件主要起草人：郭海军、李栋、马瑞新、马自强、李士娜、李吉庆、李世民、刘彦波、刘路兵、郝存生、程小兵、韩剑峰、蒯丽君。

**粗 钙**

1 范围

本文件规定了原生还原金属粗钙产品的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存、质量证明书以及订货单（或合同）内容。

本文件适用于真空还原法（皮江法）制得的粗钙（俗称：还原钙锭）及经机械加工而成的钙制品。

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，凡是注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；凡是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 10267 金属钙分析方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

JT 617 汽车运输危险货物规则

JT 618 汽车运输、装卸危险货物作业规程

IMO 《国际海上危险货物运输规则》

3 要求

3.1 产品分类

粗钙及其制品产品按钙含量大小分为六个牌号：Ca990、Ca985、Ca980、Ca970、Ca960、Ca950。

3.2 化学成分

3.2.1 粗钙及其制品化学成分应符合表1的规定。

1. 化学成分

|  |  |
| --- | --- |
| 牌号 | 化学成分（质量分数）；% |
| Ca含量，≥ | 杂质元素含量，≤ |
| Al | Mg | N | Si | Fe | Ni | Mn | 其他合计 |
| Ca990 | 99.0 | 0.20 | 0.30 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.001 | 0.30 | 0.119 |
| Ca985 | 98.5 | 0.30 | 0.35 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | 0.002 | 0.40 | 0.298 |
| Ca980 | 98.0 | 0.40 | 0.40 | 0.10 | 0.08 | 0.05 | 0.003 | 0.60 | 0.367 |
| Ca970 | 97.0 | 0.50 | 0.45 | 0.12 | 0.30 | 0.08 | 0.005 | 0.90 | 0.645 |
| Ca960 | 96.0 | 0.55 | 0.50 | 0.15 | 0.80 | 0.10 | 0.008 | 1.10 | 0.792 |
| Ca950 | 95.0 | 0.60 | 0.60 | 0.20 | 1.20 | 0.20 | 0.010 | 1.30 | 0.890 |
| 注：1:钙含量为100%减去表1中杂质含量总和的余量。2:杂质含量末位数值的修约和修约后数值的判定，按照GB/T 8170的规定进行。 |

3.2.2 产品其它有价金属元素含量可由供需双方协商确定。

3.2.3 需方如对产品的化学成分有特殊要求时，可由供需双方商定。

3.3 规格形状、尺寸

3.3.1 产品形状及尺寸应符合表2的规定

3.3.2 对产品的物理规格有特殊规定或要求，由供需双方商定。

表2 粗钙（还原钙锭）及其制品规格形状、尺寸

|  |  |
| --- | --- |
| 产品名称 | 规格，mm |
| 钙锭（圆柱体状，一端面凹陷、另一端面为平面） | 规格一（外径×长度） | 规格二（外径×长度） |
| （φ395±5）×(710±30） | （φ340±5）×(680±30） |
| 钙块（呈不规则块状） | 规格一（边长） | 规格二（边长） |
| 30～80 | 50～200 |
| 钙屑（呈弯曲状） | 长度×宽度×厚度 |
| （10～150）×(5～14)×(1～10) |
| 钙粒（呈不规则粒状） | 粒径 |
| 0.2≤直径≤8 ，且粉末量≤3%  |

3.4 外观质量

3.4.1 产品新截断面呈银白色金属光泽。

3.4.2 产品不得有肉眼可见夹杂物。

3.4.3 产品表面不应有油污。

3.5 其他

 需方对产品技术指标如有其他要求，由供需双方商定。

4 试验方法

4.1 尺寸规格的检验

分别采用长度为1000mm的钢平尺、读数为0.1mm的游标卡尺测量和读数为0.05mm的游标卡尺测量，分别选取样品进行外径、长度、宽度、厚度和粒径的测量，标记为各自测量的数据值。

4.2 尺寸修约

尺寸测量值不准许修约，极限数值的判定方法应符合《GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定》中的3.2和3.3的规定。

4.3 产品化学成分的分析按GB/T 10267规定的方法进行。

4.4 产品外观质量用目测检验。

4.5 供需双方约定的其它检验项目及试验方法，由双方共同协商确定。

5 检验规则

5.1 检查与验收

5.1.1 产品应由供方进行检验，保证产品质量符合本文件及订货单（或合同）的规定，并填写质量证明书。

5.1.2 需方应对收到的产品按本文件的规定进行检验。检验结果与本文件及订货单（或合同）的规定不符时，应以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决。属于外观质量及尺寸偏差的异议，应在收到产品之日起15个工作日内向供方提出，属于其他性能的异议，应在收到产品之日起一个月内提出。如需仲裁，可委托供需双方认可的单位进行，并在需方共同取样。

5.2 组批

产品应成批提交验收，每批由同一牌号、同一规格、同一周期生产和加工而成的产品组成，每批重量不限，需方有其他特殊要求时，由供需双方协商确定，并在订货单（或合同）中注明。

5.3 计重

产品应检斤计重。

5.4 检验项目

 每批产品应检验化学成分、外观质量及规格形状、尺寸。

5.5 取样方法

5.5.1 每批产品可由供需双方共同商定取样方式。

5.5.2 粗钙应在该批产品中随机抽取一个，在其长度三等分线上各钻一个孔。钻头直径不大于10mm，钻孔深度不小于20mm（距表面3mm～5mm的钻屑进去），取样量不少于50g。

5.5.3 钙块应在该批产品中随机抽取一桶，从该桶中任取三块，在其表面中部钻孔取样，取样量不少于50g。

5.5.4 钙屑、钙粒应在该批产品中随机抽取一桶，每桶取样量不少于50g。

5.5.5 取样样品应快速、充分混匀后分成三等份，分别包装和充氩气密封，一份给供方，一份给需方，一份封存供仲裁送检用。

5.6 检验结果的判定

5.6.1 任一试样的化学成分检验不合格时，则按5.5取双倍试样对不合格项目进行重复试验。如果仍有一个样品分析结果不合格时，则该批产品为不合格。

5.6.2 外观质量不合格时，则该批产品为不合格。

5.6.3 外形和尺寸不合格时，则该批产品为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存和质量证明书

6.1 标志

检验合格的产品上，应有如下内容的标识（或贴含有如下内容的标签）：

a） 产品名称；

b） 产品牌号；

c） 产品规格；

d） 批号、批量；

e） 状态、尺寸；

f） 毛重与净重；

g） 出厂日期；

h） 供方质量监督部门的检印；

i) 危险品及防水标志；

J) 条形码（有需求时）；

K) 本文件编号。

6.2 包装

6.2.1 粗钙在干燥天气状态下，空气中水分湿度小于30%气候时采用塑料薄膜密封包装，每粗钙锭单独密封。每粗钙锭净重50～70kg。

6.2.2 钙块、钙屑、钙粒产品内包装均采用塑料袋充氩气焊封包装，外包装用开口钢桶密封包装。钙块每桶净重90～120kg。钙屑每桶净重100～110kg。钙粒每桶净重180kg。

6.2.3 需方对包装、净重有特殊要求时，由供需双方另行协商。

6.2.4 供出口的粗钙及其制品，包装必须符合《国际海上危险货物运输规则》中的有关规定。经国家商检部门检验合格后，在包装上注明“UN 1401 CLASS4.3”的国际危规号，并加贴蓝色标签注明“DANGEROUS WHEN WET”及危险等级“4”的字样。

6.3 运输

本产品为二级遇水易燃危险品。运输过程中应防水、防火、防潮，轻装轻放，不准倒放、不得剧烈碰撞，应避免机械损失，以免损坏包装，污染产品。汽车运输时应采用具有防潮措施的篷车或集装箱货车，并严格执行JT617、JT618的相关规定。

6.4 贮存

6.4.1 本产品应存放在清洁、干燥和无腐蚀性物质的环境中，禁止露天存放。

6.4.2 本产品贮存保质期为六个月。

6.5 质量证明书

每批产品应附有产品质量证明书，应包括下列内容：

a） 供方名称、地址；

b） 产品名称；

c） 产品牌号；

d） 产品规格；

e） 批号、批量、件数；

f） 状态、尺寸；

g） 重量（毛重、净重）；

h） 各项分析项目的出厂检验结果和供方质量监督部门的检印

i) 包装日期（或出厂日期）；

J) 条形码及商标（有需求时）；

K) 本文件编号。

7 订货单（或合同）内容

订购本文件所列产品的订货单（或合同）内应包括下列内容：

a） 产品名称；

b） 牌号、状态及尺寸规格；

c） 重量和/或数量；

d） 目的地；

e） 其他特殊要求；

1） 内包装塑料材质必须符合防撞击和挤压等级；

2） 出口桶装必须符合港口、货柜和货轮运输的要求；

3） 产品品质、特殊化学成分要求等。

f） 供需双方协商，在订货单（或合同）内容中注明的项目或指标（如未注明时则由供方选择）；

g） 本文件编号。

附录A
（资料性）
产品质量保证

A.1 粗钙质量保证

A.1.1 原材料

A.1.1.1 碳酸钙（即石灰石）中含钙含量≥54%以上。

A.1.1.2 还原剂铝粒符合[GB/T 1196-2017](https://www.sogou.com/link?url=hedJjaC291NKHFZf2K6HqMsEmwAWLt2HbZE3zFtQaavn-YtxSlYxFw.." \t "https://www.sogou.com/_blank)的规定。

A.1.1.3 碳酸钙原料入炉前将熟石灰磨粉，加铝粒混合后压制成球团，采用真空还原法（皮江法）冶炼工艺制得，其化学成分见表A.1。

表A.1粗钙（锭）化学成分

|  |  |
| --- | --- |
| 牌号 | 化学成分（质量分数）；% |
| Ca含量，≥ | 杂质元素含量，≤ |
| Al | Mg | N | Si | Fe | Ni | Mn | 其他合计 |
| Ca990 | 99.0 | 0.20 | 0.30 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.001 | 0.30 | 0.119 |
| Ca985 | 98.5 | 0.30 | 0.35 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | 0.002 | 0.40 | 0.298 |
| Ca980 | 98.0 | 0.40 | 0.40 | 0.10 | 0.08 | 0.05 | 0.003 | 0.60 | 0.367 |
| Ca970 | 97.0 | 0.50 | 0.45 | 0.12 | 0.30 | 0.08 | 0.005 | 0.90 | 0.645 |
| Ca960 | 96.0 | 0.55 | 0.50 | 0.15 | 0.80 | 0.10 | 0.008 | 1.10 | 0.792 |
| Ca950 | 95.0 | 0.60 | 0.60 | 0.20 | 1.20 | 0.20 | 0.010 | 1.30 | 0.890 |
| “其他合计”指表中未列出的金属元素。 |

A.1.1.4 粗钙制品产品的形状及尺寸应符合本文3.3规格形状、尺寸的规定。

A.1.2 冶炼工艺

冶炼工艺流程见A.1。

石灰石煅烧

磨粉

铝粒

压球

真空热还原

粗钙

图A.1 冶炼工艺流程

A.1.2.1 石灰石煅烧

采用回转窑、竖窑或套筒窑，温度控制在1200℃～1250℃。

A.1.2.2 磨粉

煅烧后的石灰石磨粉力度为-100μm。

A.1.2.3 铝粒

铝粒力度为0.833mm。

A.1.2.4 压球

用LYQ型压球机压球，油缸工作压力1400～1600MPa，球团形状为核桃状。

A.1.2.5 真空热还原

A.1.2.5.1 真空冶炼温度控制在1200℃～1250℃。

A.1.2.5.2 生产周期控制在12～14小时。

A.1.2.5.3 真空度控制在3-7Pa。

A.1.2.5.4 还原率可以达到30%～40%。

A.1.2.6 粗钙

A.1.2.6.1 粗钙（还原钙）的质量可以达到≥95.0。

A.1.2.6.2 粗钙采用蒸馏精炼后，质量为w(Ca)=≥99.0%，精钙可以压制成钙棒、钙饼或钙丝等产品。

A.1.3 加工工艺

加工工艺流程见A.2。

钙块

钙屑

钙粒

图A.2 加工工艺流程

A.1.3.1 钙块

采用机械切块机（非标机械）加工，钙块大小为50～200mm或30～80mm。

A.1.3.2 钙屑

采用机械切屑机（非标机械）加工，钙屑长度×宽度×厚度为（10～150mm）×(5～14mm)×(1～10mm)。

A.1.3.3 钙粒

采用机械破碎机（非标机械）加工，钙粒大小为0.2mm≤直径≤8mm，且粉末量≤3%。

附录Ｂ

（规范性）

主元素含量的测定

警示：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

B.1 化学成分分析

本标准在测定金属钙含量和杂质元素含量时，北矿检测技术有限公司和北京中科百测检测技术有限公司严格按照《GB/T 10267 金属钙分析方法》对铝、镁、氮、硫、铁、镍和锰进行不干扰测定。在北京事竟成有色金属研究所委托北矿检测技术有限公司，交通运输部天津水运工程科学研究所委托北京中科百测检测技术有限公司和企业自行化学成分检测中，检测机构无直接测定氮元素的装置，故氮元素在本标准中的数值为差减法获得。其他化学成分的测定原理、分析步骤、结果计算及方法精密度都严格执行了《GB/T 10267 金属钙分析方法》。

B.2 化学成分取样

化学成分取样执行《GB/T 10267 金属钙分析方法取样方法》，该标准已成为金属钙行业广泛采用的一种成熟的粗钙日常取样方法；常规检测按《GB/T 10267 金属钙分析方法》规定的方法进行检测，仲裁时采用《GB/T 10267 金属钙分析方法》规定的方法，该标准是化学成分分析方法，相对于滴定分析准确度比较高，分析时间较长。

分析数值的判定采用修约比较法，数值修约规则按《GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定》中3.2和3.3的规定进行，修约数位应与本文件规定的《粗钙 化学成分》规定的极限数位一致。

B.3 检测方法原理

a）铝、镁、铁、镍、锰含量的确定

真空还原法（皮江法）金属钙生产工艺，铝、镁、铁、镍、锰含量为原材料（石灰石）固有含量和还原剂固有含量，成分相对稳定。

称取1.0～2.0g（精确到0.0001g）试样于200mL干燥烧杯中，盖上表面皿，缓慢滴加硝酸（1+1）待样品完全溶解后，再加2mL硝酸（1+1），转入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，ICP-OES待测。随同样品做空白。

按照样品实际需要从100mL容量瓶中分取适量溶液置于50mL容量瓶中，加入5mL硝酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀，ICP-OES待测。

标准曲线：Fe、Mg、Mn、Ni、Al混合标准溶液浓度分别是0.00μg/mL、2.00μg/mL、5.00μg/mL、10.00μg/mL、15.00μg/mL、20.00μg/mL。

b）硅含量的确定

真空还原法（皮江法）金属钙生产工艺，硅含量为原材料（石灰石）固有含量，硅的测定方法为GB/T10267.2-1988。

c）氮含量的确定

真空还原法（皮江法）金属钙生产工艺，采用氮气作为负压保护状态进行真空冶炼。金属钙是活泼性金属，在1280°高温下出炉与空气接触，又极易在表面生成氮化物。

氮的测定方法为 GB/T10267.5-1988（金属钙分析方法）蒸馏-奈斯勒试剂光度法。

B.2 检验规则

1. 原生还原金属粗钙采用直接热还原，产品中铝含量在≤0.60%、镁含量在≤0.60%、氮含量在≤0.20%、硅含量在≤1.20%、铁含量在≤0.20%、镍含量在≤0.010%、锰含量在≤1.30%。
2. 本标准对Ca含量控制分别为Ca95.0、Ca96.0、Ca97.0、Ca98.0、Ca98.5、Ca99.0。
3. 本标准对Al含量控制分别为0.60%、0.55%、0.50%、0.40%、0.30%、0.20%。
4. 本标准对Mg含量控制分别为0.60%、0.50%、0.45%、0.40%、0.35%、0.30%。
5. 本标准对N含量控制分别为0.20%、0.15%、0.12%、0.10%、0.07%、0.05%。
6. 本标准对Si含量控制分别为1.20%、0.80%、0.30%、0.08%、0.05%、0.02%。
7. 本标准对Fe含量控制分别为0.20%、0.10%、0.08%、0.05%、0.03%、0.01%。
8. 本标准对Ni含量控制分别为0.010%、0.008%、0.005%、0.003%、0.002%、0.001%。
9. 本标准对Mn含量控制分别为1.30%、1.10%、0.90%、0.60%、0.40%、0.30%。

附录C

（规范性）

外观的测定

C.1 目视观察法

C.1.1 方法提要

利用规定的观察条件，以商定的颜色样标为基准，用目视观察的方法判断粗钙（原生真空还原法产品）及其经机械加工而成的钙制品与商定色标的颜色差异程度；和（或）观察判断产品间的颜色差异程度及产品的外观质量（有无白色及灰白色氧化钙粉末）。

C.1.2 测试环境

环境温度为0℃～40℃，空气湿度为≤50%，产品放置在光照充足的室内（阳光不能直接照射），应远离水源、火源、风源。

C.1.3 目视色差

在规定的光照和观察条件下，用肉眼观察到的，粗钙以表面浅灰色、白色（氧化钙粉末）、浅金黄色或银白色等描述四种颜色差异程度及特征，经机械加工而成的钙块、钙屑、钙粒以表面银白色、浅灰色或灰白色（氧化钙粉末）等描述三种颜色差异程度及特征。

C.1.4 样品

C.1.4.1 任取粗钙（锭）一锭、钙块一块、钙屑10片、钙粒10g。

C.1.4.2 取粗钙、钙块、钙屑、钙粒样品时，应避免摩擦、散落。

C.1.5 测定

C.1.5.1 在规定的测试环境条件下，建立样品检测平台。

C.1.5.2 将样品放置在干净的检测平台上。

C.1.5.3 检测时确保样品无夹杂物、无其他接触物。

C.1.5.4 用肉眼认真目视观察样品表面的是否有白色、灰白色氧化钙（粉末）呈现或自然脱落。C.1.5.5记录目视观察到的样品表面氧化情况。

.1.5.6 确认样品外观、颜色及差异特征。

参考文献

[1] GB 8648 金属钙及其制品

[2] GB/T 34640 变形铝及铝合金废料分类、回收与利用

# [3] GB/T 12967.6-2008铝及铝合金阳极氧化膜检测方法　第6部分