

CSTM 团体标准《钙化提钒 第 1 部分 钒酸钙相的定量检测方法》 编制说明

(立项阶段 征询意见阶段 审查阶段 报批阶段)

1、目的意义

钒酸钙相是钒渣钙化提钒工艺中产生的可溶性钒酸盐，也是生产 V_2O_5 重要的中间原料，是检验钙化提钒工艺效果的重要指标。随着提钒新工艺研究进入瓶颈期，关键指标的小幅度提升十分关键，对原料和中间产品系列产品检测方法的精准度和准确性提出更高要求。前期通过查阅国内外相关文献资料、专利和标准进行检索，未见对钒渣钙化提钒工艺中钒酸钙物相检测的相关标准报道。目前关于钒酸钙物相检测方法比较多，主要分为 X 射线衍射法、偏光显微镜法和 MLA（矿物分析法），但是三者检测结果差异性较大，导致冶金工艺关键指标波动性较大，严重影响了提钒工艺的正常生产和工艺优化改进计划。因此亟需建立和规范钒酸钙定量检测方法的相关标准，彻底解决科研工作 and 工业生产中检测结果误差大、对标准的问题。

2、预期的社会效益、经济效益

建立钙化提钒过程中钒酸钙相含量测定的检测标准，为提钒新工艺流程指标控制和工艺改进提供精准检测数据支撑非常关键。填补了国内关于钒产品物相检测方法的空白，有利于加速构建全国钒钛资源综合利用新标准体系，加速打通钒钛产品开发应用技术瓶颈，对推动钒资源和钒产品检测和冶金质量控制的国际话语权具有重要意义

3、工作简况

(1) 经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《钙化提钒 第 1 部分 钒酸钙相的定量检测方法》立项，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会，标准计划编号为 CSTM LX 2000 01464.1—2024.

(2) 该标准牵头单位为攀钢集团研究院有限公司，参与单位为中国地质科学院矿产综合利用研究所、广东省科学院资源利用与稀土开发研究所、江西铜业技术研究院有限公司、赛默飞中国公司、四川攀研检测有限公司。

(3) 制订主要工作过程

2023 年攀钢集团研究院有限公司提出编制《钙化提钒 第 1 部分 钒酸钙相的定量检测方法》团体标准的立项申请报告，经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查并上报 CSTM 标准委员会后，被 CSTM 标准委员会正式列入团体标

准制订计划项目，项目计划号 CSTM LX 2000 01464.1—2024。标准制定计划下达后，攀钢集团研究院有限公司分析测试中心成立了标准起草工作组，讨论了具体的工作过程、拟定了相应的工作计划。

2024年1月~3月，经过标准编制工作组相关技术人员对国内外相关方面文献查询，确定具体的实验方案和试验步骤；2024年4月~2024年6月，完成方法验证试验；2024年7月，准备精密度样品并发放，组织国内精密度试验；2024年8~9月，回收数据，整理数据，形成征求意见预审稿。2024年10月，完成征求意见预审稿，提交至CSTM钒钛综合利用标委会秘书处，秘书处组织有关专家讨论，对征求意见预审稿提出修改意见，并返回至起草组修改。2024年11月，起草组对标准征求意见预审稿进行进一步修改，形成标准征求意见稿，提交至CSTM钒钛综合利用标委会秘书处。

(4) 标准起草单位和工作组成员

标准起草单位：攀钢集团研究院有限公司，参与单位为中国地质科学院矿产综合利用研究所、广东省科学院资源利用与稀土开发研究所、江西铜业技术研究院有限公司、赛默飞中国客户公司、攀西钒钛检验检测院（国家钒钛制品质量检验检测中心）。

工作组成员及分工见表1。

单位	人员	任务分工
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	史志新	标准编制工作计划的制定及试验方案策划、试验条件优化及验证试验完成
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	高健	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	刘力维	
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	钟祥	
中国地质科学院矿产综合利用研究所	李潇雨	标准精密度试验协作
广东省科学院资源利用与稀土开发研究所	李波	标准精密度试验协作
江西铜业技术研究院有限公司	蒋九阳	标准精密度试验协作
赛默飞中国客户公司	高焕香	标准精密度试验协作
攀西钒钛检验检测院（国家钒钛制品质量检验检测中心）	罗贵玉	标准预审稿及编制计划的审查

4、标准编制的原则

(1) 制订标准的依据

根据中华人民共和国国家标准GB/T1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则，第4部分：化学分析方法》、GB/T 6379.1—2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）— 第1部分：总则与定义》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）— 第2部分：确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》以及国内有关部门专家的意见进行编制。

(2) 制定标准的原则

- a) 注重先进性，参考国内外先进标准及公开文献。
- b) 充分考虑标准方法的推广性，可操作性。
- c) 充分考虑了满足国家法律法规、安全卫生环保法规的要求。

5、确定标准主要技术内容的依据

(1) 分析方法主要研究内容及技术性能指标

本标准规定了钒渣钙化提钒过程中测定钒酸钙的含量，方法适用于钙化提钒工艺中钒酸钙含量的测定，测定范围（质量分数）为 14.00%~17.00%。

具体试验部分见“钙化提钒 第1部分 钒酸钙相的定量检测方法”正文部分。

(2) 钒酸钙相的定量检测方法

①纯净钒酸钙相的测定：纯净的钒酸钙相主要包括钙、钒、氧和锰四种元素，少量的钛、铁、镁等元素，在钙化提钒工艺中，焙烧最高温度一般为850℃左右，主要是焦钒酸钙相，在pH值为2.8的硫酸中能被完全浸出

②与硅酸盐呈包裹体的钒酸钙检测方法：部分的钒酸钙与硅酸盐（铁橄榄石、钙长石、石英和钛辉石）形成包裹体，该类复合物相中主要包含钒、钙、铁、硅、氧、铝、镁等元素，首先需要弄清楚钒元素在该复合物相中结合方式，即钒元素能否在浸出过程中被完全浸出。本试验对硅酸盐类复合相进行酸浸试验，考察其浸出效果。

表1 钒酸钙+硅酸盐复合相的酸浸试验

浸出条件	残渣中钒酸钙+硅酸盐复合相含量/%
100g 钙化熟料，硫酸 pH=2.8，蒸馏水 200mL，浸出温度 50℃，浸出时间 20min,	3.12%
100g 钙化熟料，硫酸 pH=2.8，蒸馏水 200mL，浸出温度 50℃，浸出时间 30min,	2.03%
100g 钙化熟料，硫酸 pH=2.8，蒸馏水 200mL，浸出温度 50℃，浸出时间 40min,	1.71%
100g 钙化熟料，硫酸 pH=2.8，蒸馏水 200mL，浸出温度 50℃，浸出时间 50min,	0.79%
100g 钙化熟料，硫酸 pH=2.8，蒸馏水 200mL，浸出温度 50℃，浸出时间 60min,	0.20%

从表1可以看出，硫酸pH为2.8，浸出时间为60min，钒酸钙+硅酸盐相中的钒酸钙基本上可以实现完全浸出。该类钒酸钙的检测方法主要根据钒元素在硅酸盐中的赋存质量百分比 x ，通过公式 $7.84X/0.3469$ 计算钒酸钙含量。

③与钒酸钙呈固溶体的钒酸钙检测方法：部分钒酸钙与氧化铁、铁板钛矿形成部分固溶体或者完全固溶体形式，该类固溶体复合物相化学元素主要由铁、钒、钛、钙、锰、氧、镁等组成，首先需要搞清楚该类固溶体中钒元素在其中的结合方式，即钒元素在浸出过程中的浸出比例，本试验对铁钛氧化物中的钒元素进行酸浸试验，浸出条件为100g钙化熟料，硫酸pH=2.8，蒸馏水200mL，浸出温度50℃，

浸出时间60min,考察浸出效果,根据表2中钙化提钒工艺渣岩相检测数据可知:氧化铁中76.70%的钒元素呈固溶体形式结合,铁板钛矿中100%的钒呈固溶体形式存在。

表2 含钒氧化铁和含钒铁板钛矿相转浸率计算

物相	熟料中V元素赋存比例	熟料中V元素赋存比例	熟料中V元素赋存比例	熟料中V元素赋存比例	折算到熟料中V元素的理论残留比例
氧化铁	15.10	41.94	76.70	23.30	3.52
铁板钛矿	7.05	22.40	0.00	100.00	7.05

由表2可知含钒氧化铁中76.70%的钒可以被浸出,而含钒铁板钛矿中的钒元素完全不能被浸出,说明氧化铁中76.70%的钒是以物理结合的方式形成的钒酸钙,其他则是以化学晶格取代的方式置换铁元素,铁板钛矿中的钒全部是以晶格取代的方式置换铁、钛元素。该类复合相中钒酸钙的检测方法是通过钒元素在氧化铁中的赋存质量百分数 $\chi \times 76.70\%$,通过公式 $7.30\chi/0.3469$ 计算钒酸钙含量,而铁板钛矿中无钒酸钙相。

综上,通过纯净钒酸钙、包裹形式钒酸钙和固溶体中钒酸钙三者总和,即可得到钙化提钒工艺中钒酸钙的总和。

④物相分析系统参数的选择

试验表明,当加速电压为25kV,束斑为7.40,采用Au作为标样时,样品单帧图像效果最佳。

⑤能谱采集时间选择

试验表明,当能谱计数量达200万cps时,采集时间为20 μ s时,可以对物相进行定量。

⑥灰度区间的选择

试验表明,当灰度值设定为102~122时,基本上可覆盖所有含钒的物相。

⑦能谱工作距离选择

试验表明,当样品距离极靴为8.5mm时,能谱采集计数率效率最大。

⑧标样的选择

试验表明,当选择Au作为灰度值表样品,不仅可以固定重复性试验的灰度值参数,还能确定钒酸钙的灰度值区间。

⑨测量模式选择

试验表明,灰度值为102~122的颗粒采用GXMAP模式(点阵式)分析,其余灰度值颗粒采用XBSE(质心点)模式分析,可以最大限度分离钒酸钙物相和提高效率。

⑩图像采集方式和背底扣除的设置

试验表明:为了使每帧图像颗粒数有200个颗粒和无环氧树脂背景,图像倍数宜选择800 \times ,最低背景扣除值为40。

⑪一般物相数据库的设置

试验表明：对于冶金渣类矿物，需要新建对应的数据库，原则是根据能谱定量分析结果中原子百分比确定是硅酸盐、碳酸盐或者钒酸盐，再结合阳离子含量的多少确定为含 A⁺硅酸盐、含 B⁺碳酸盐或者含 C⁺钒酸盐。

⑫精密度试验

选取两组熟料样品按实验方法进行精密度试验，结果见表 3。由表 6 可知，方法 RSD (n=5) 小于 9.0%，方法的精密度较好。

表 3 精密度试验

样品	测定值/%	平均值/%	极差/%	相对标准偏差/%
熟料 1	23.24 23.05 22.88 21.20	22.63	2.04	6.40
	22.82			
熟料 2	27.44 27.32 26.66 25.16	26.19	3.28	8.82
	25.40			

⑬精密度协作试验

在 2024 年 6 月将精密度试验样品分发给中国地质科学院矿产综合利用研究所、广东省科学院资源利用与稀土开发研究所、江西铜业技术研究院有限公司、赛默飞中国实验室、四川攀研检测有限公司等 5 个实验室，分别对 2 个水平样品进行测定。每个实验室按照 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3 次，即在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法（标准草案），在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，按要求每个结果给出 3 位或 4 位有效数字。

精密度试验的统计计算按 GB/T 6379.2—2004 (ISO 5725—2:1994) 《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》推荐的统计方法进行。

6、主要试验或验证结果

将收到共同试验数据按分析方法列表汇总，计算各水平的实验室单元标准差和单元平均值。对各水平试验数据首先用曼德尔统计量 h 和 k 进行一致性和离群性检验，结合 Cochran 法检验和 Grubbs 法检验，确定是否有离群值，随后将实验室测量值进行统计计算，并计算其重复性限 *r* 和再现性限 *R*，最终确定的 *r*，*R*。原始数据汇总统计见表 4~表 11。

表 4 实验室名称及编号

实验室编号	实验室名称
1	中国地质科学院矿产综合利用研究所
2	广东省科学院资源利用与稀土开发研究所
3	江西铜业技术研究院有限公司

4	赛默飞中国客户实验室
5	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司测试中心

熟料中钒酸钙含量测定原始数据见表 5，钒酸钙含量以质量分数（w/%）表示。

表 5 钒酸钙含量原始数据

实验室 i	水平 j	
	V ₂ O ₅ =14%	V ₂ O ₅ =17%
1	23.24	27.44
	22.61	27.12
	22.50	26.53
2	22.69	27.34
	23.12	27.98
	22.81	27.66
3	23.51	26.53
	23.11	27.62
	24.01	26.99
4	23.01	27.11
	22.63	26.23
	22.63	26.48
5	24.69	26.99
	24.33	26.58
	24.16	26.43

a) 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元方差，单位为质量分数(w/%)，结果分别见表 6、表 7。

表 6 单元平均值

实验室 i	水平 j	
	V ₂ O ₅ =14%	V ₂ O ₅ =17%
1	23.24	27.44
	22.61	27.12
	22.50	26.53
2	22.69	27.34
	23.12	27.98
	22.81	27.66
3	23.51	26.53
	23.11	27.62
	24.01	26.99
4	23.01	27.11
	22.63	26.23
	22.63	26.48

5	24.69	26.99
	24.33	26.58
	24.16	26.43
平均值	23.20	27.00

表 7 单元间标准差

实验室 i	水平 j	
	1	2
1	23.24	27.44
	22.61	27.12
	22.5	26.53
2	22.69	27.34
	23.12	27.98
	22.81	27.66
3	23.51	26.53
	22.11	27.62
	24.01	26.99
4	23.01	27.11
	22.63	26.23
	22.63	26.48
5	24.69	26.99
	24.33	26.58
	24.16	26.43
sr2	0.3266	0.4253
sL2	0.4631	0.1158
SR2	0.7548	0.5447
r	0.9238	1.2031
R	2.1348	1.5407

b) 一致性和离群性的检查

对于表 6 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 8，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 1，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 8 实验室间一致性检验 hi j 表

实验室 i	水平 j	
	1	2
1	-0.6892	0.0667
2	-0.5618	1.5700
3	0.3871	0.1064
4	-0.7270	-0.9420
5	1.5700	-0.7990

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $h=1.57$

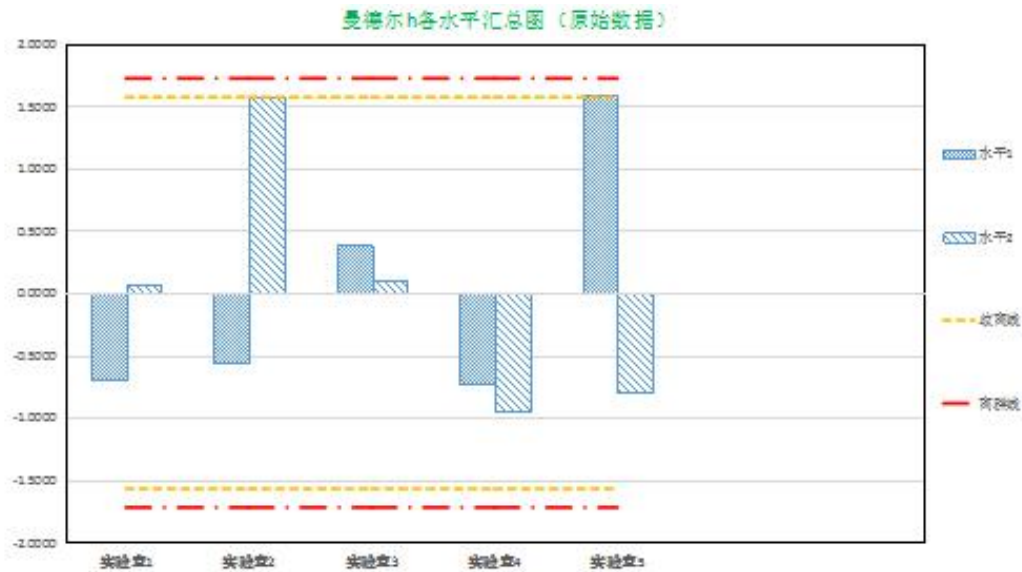


图1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图1表明曼德尔统计量 h 值，表明没有离群值和歧离值。

对于表7中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表9，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图2，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表9 实验室内一致性检验 k_{ij} 表

实验室 i	水平 j	
	1	2
1	1.2225	1.0853
2	0.7523	0.7523
3	1.3806	1.2865
4	0.6717	1.0661
5	0.8286	0.6815

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $h=1.62$

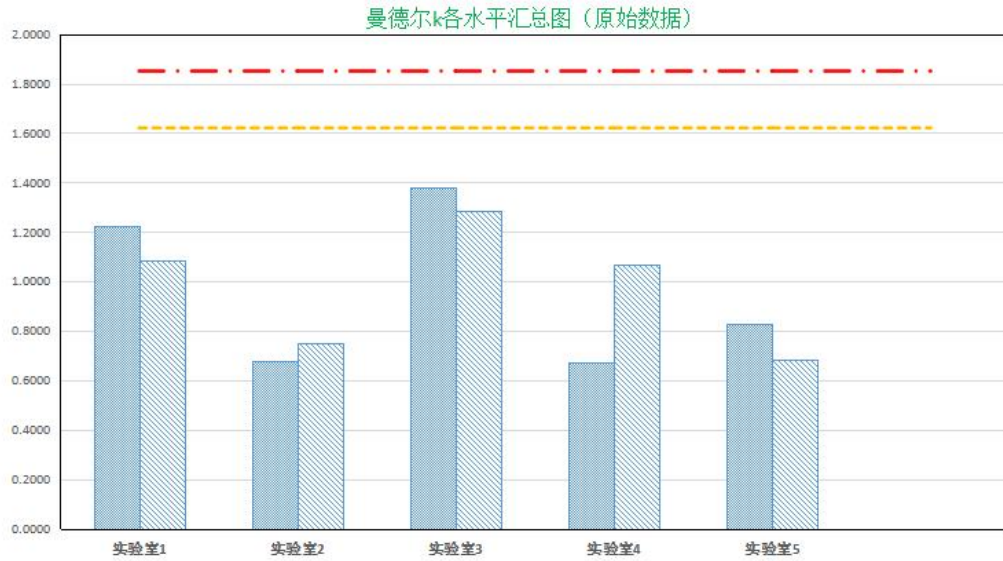


图2 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图2表明曼德尔统计量 k 值，表明没有离群值和歧离值，按 GB/T 6379.2-2004 标准，用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 10。

表 10 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
C	0.380	0.356	0.271	0.375

注：显著水平 1%(离群)时 C=0.928, 显著水平 5%时 (歧离) C=0.841

从表 10 可见，Cochran 法检验均未超出统计临界值。

c) 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 11 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2
p_j	5	5
\hat{m}	23.2700	27.0020
s_{rj}	0.3266	0.4253
s_{Rj}	0.7548	0.5447

d) 精密度与 m 的关系

由于两个水平相差较近，固不对其进行线性拟合，仅给出重复性限最大值为1.2031，再现性限的最大值为2.1348。

7、与国际、国外同类标准水平的对比情况

国内外技术研究情况简要说明：因该项工艺为攀钢自主开发，国内外均无钙化提钒工艺中钒酸钙相含量的检测标准。

项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：该标准项目尚无对应的国际标准或国外先进标准。

与国内相关标准间的关系：国内无相关标准。

8、与有关的现行法律、法规和标准的关系

符合有关的现行法律、法规和规章制度；不与国家有关产业政策相抵触；与同类标准和标准体系中其他标准协调一致。

9、知识产权情况

本文件不涉及专利。

10、重大分歧意见的处理经过和依据。

本标准制定过程中未出现重大分歧意见。

11、贯彻标准的要求和措施建议

发布后数月实施，最长不超过 6 个月。

12、替代或废止现行相关标准的建议

本文件首次发布。

13、其它应予说明的事项

无。

14、编制说明附件

无。

CSTM 团体标准《钙化提钒 第 1 部分 钒酸钙相的定量检测方法》编制工作组

2024-10-31