

碳酸氢钠沉淀法制备大粒度高纯度氧化镨钕研究^①

叶毅¹, 李益民¹, 曾纪术¹, 周志伟¹, 秦健春¹, 李宽², 潘务霞², 江泽佐², 何琦²

(1.广西科技大学机械与汽车工程学院, 广西柳州 545616; 2.广西国盛稀土新材料有限公司, 广西崇左 532200)

摘要:以碳酸氢钠为沉淀剂,采用正序分段加料的方式制备氧化镨钕,研究了沉淀终点pH值、沉淀温度对氧化镨钕前驱体及产品氧化镨钕粒度、杂质含量的影响。结果表明,当沉淀终点pH值为5.10、沉淀温度50℃时,制备的氧化镨钕粉体中位粒度 D_{50} 为21.45 μm,粒度分布窄,形貌为片状结晶团聚形成的类球形粉体,其中Cl⁻含量为0.017%,Na₂O含量为0.012%,关键指标优于国家标准的要求。

关键词:氧化镨钕; 温度; pH值; 粒度; 杂质; 沉淀剂; 碳酸氢钠; 沉淀法

中图分类号: TF114

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.025

文章编号: 0253-6099(2023)01-0114-04

Preparation of Large-Sized High-Purity Praseodymium and Neodymium Oxide by Precipitation with Sodium Bicarbonate

YE Yi¹, LI Yimin¹, ZENG Jishu¹, ZHOU Zhiwei¹, QIN Jianchun¹, LI Kuan², PAN Wuxia², JIANG Zezuo², HE Qi²
(1. School of Mechanical and Automobile Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545616, Guangxi, China; 2. Guangxi Guosheng Rare Earth New Materials Co Ltd, Chongzuo 532200, Guangxi, China)

Abstract: With sodium bicarbonate as a precipitant, praseodymium neodymium oxide was prepared by feeding step by step in a positive sequence. The effects of pH value at the end of precipitation and precipitation temperature on particle size and impurity content of the precursor and product of praseodymium neodymium oxide were all investigated. The results show that precipitation at 50 °C with pH value of 5.10 at the end can prepare a praseodymium neodymium oxide powder with a median particle size D_{50} of 21.45 μm and narrow particle size distribution. It is sphere-like powder formed by flake crystallization agglomeration, with the content of Cl⁻ and Na₂O at 0.017% and 0.012%, respectively, indicating higher than the national standards.

Key words: praseodymium neodymium oxide; temperature; pH value; grain size; impurity; precipitant; sodium bicarbonate; method of precipitation

氧化镨钕是一类非常重要的稀土氧化物,是电解生产镨钕金属的原材料,而镨钕金属是制造新能源汽车核心部件电机的关键材料。如何制备有利于电解镨钕金属工艺的大颗粒($D_{50}>20\ \mu\text{m}$)、高纯度、流动性好的氧化镨钕日益引起人们关注^[1-2]。相比草酸和碳酸氢铵,碳酸钠或碳酸氢钠作为沉淀剂具有环境友好、成本低廉等显著优势,是非常具有潜力的沉淀剂,国内已有不少学者开展了相关研究^[3-6]。但使用碳酸(氢)钠作为沉淀剂,容易生成无定形沉淀,沉淀粒度小、结晶度差^[7-10];结晶度差的沉淀,夹带了大量Cl⁻和Na⁺,难

以洗涤分离,产品品质较低^[11-12]。

本文以制备用于电解的大颗粒、高纯度氧化镨钕为目标,以碳酸氢钠作为沉淀剂,研究了沉淀终点pH值、沉淀温度对产品粒度和杂质含量的影响,为碳酸(氢)盐沉淀法生产电解用氧化镨钕的工业化生产提供技术支持。

1 实验

1.1 实验原料和仪器

实验原料氯化镨钕来自广西国盛稀土新材料有限

① 收稿日期: 2022-09-03

基金项目: 崇左市科技计划项目(崇科20220607); 柳州市科技计划项目(2020GBDA0601)

作者简介: 叶毅(1996—),男,重庆忠县人,硕士研究生,主要研究方向为特殊物性稀土化合物制备。

通信作者: 李益民(1971—),男,湖南永兴人,博士,主要研究方向为粉末冶金。

曾纪术(1974—),男,湖南邵阳人,博士,主要研究方向为有色金属冶炼及材料。

公司,化学成分见表 1(以 REO 比例表示,%)。

表 1 氯化镨钕料液化学成分(质量分数) %

P ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	其余稀土
25.74	74.16	<0.005	0.08	<0.014

主要试剂包括:碳酸氢钠(AR,国药集团化学试剂有限公司);超纯水(满足 GB/T 6682—2008 标准,主要用于稀释原料液、溶解沉淀剂、洗涤沉淀)。

主要仪器包括:V1200 型可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);SP-3520AA 型原子吸收分光光度计(上海光谱仪器有限公司);TopSizer 激光粒度分析仪(珠海欧美克仪器有限公司);KSL-1100X 型马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司);DF-101T 型集热式磁力搅拌器(常州普天仪器制造有限公司);PB-260 型酸度计(上海佑科仪器仪表有限公司);TESCAN MIRA LMS 型扫描电子显微镜(捷克泰恩肯)。

1.2 氧化镨钕的制备

以氯化镨钕为原料液,调配成 0.5 mol/L 溶液 300 mL,在水浴锅中加热至 50 °C(工业中以碳酸氢钠作为沉淀剂时,反应温度一般在 40~60 °C,首先选择温度 50 °C),沉淀剂浓度 1.0 mol/L,采用正序分段加料(每隔一定时间将一定量的沉淀剂加入到原料液中),控制沉淀终点 pH 值,陈化 24 h 后用 4 L 超纯水抽滤洗涤得到前驱体,在 950 °C 中煅烧 4 h 后得到氧化镨钕。在最佳沉淀终点 pH 值条件下,控制沉淀温度,相同试验方法制备得到氧化镨钕。

1.3 表 征

用可见分光光度计分析 Cl⁻ 含量;用原子吸收分光光度计分析 Na₂O 含量;用激光粒度仪分析测试粒度和粒度分布 $R = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ 的变化, R 值越小,粒度分布越均匀^[13];用扫描电子显微镜观察优化条件下氧化镨钕形貌。

2 实验结果和讨论

2.1 沉淀终点 pH 值对粒度的影响

50 °C 时,不同沉淀终点 pH 值下前驱体粒度和粒度分布如图 1 所示。随着沉淀终点 pH 值升高,前驱体粒度逐渐降低,pH 值在 4.50~5.10 时,中位粒度 D_{50} 在 29.11~48.83 μm 之间变化,前驱体粒度大,沉降性能好,为晶型前驱体;pH 值 4.90 和 5.10 时的粒度分布 R 值小于 pH 值 4.50 和 4.70 的 R 值,前者粒度分布更窄、更均匀,粉体性能更好。pH 值大于 5.10 后,

虽然粒度分布窄、分布均匀,但粒度迅速降低,制备的前驱体粒度小,为不定型前驱体,沉降性能差,抽滤洗涤效率低。这是由于 pH 值较低时,溶液过饱和度低,体系酸度较高,增加了前驱体的溶解度,不利于前驱体稳定存在,粒度较小的前驱体会溶解,在粒度较大前驱体的诱导下吸附生长,在实验中表现为陈化 24 h 后,开始时产生的糊状不定型沉淀随着时间的推移向晶型沉淀转变,粒度增大;而随着 pH 值升高,溶液过饱和度增加,反应体系酸度降低,前驱体溶解度降低,新生成的前驱体成核速度大于生长速度,生成的前驱体粒度小,不定型前驱体经过陈化后向晶型转变的能力弱。

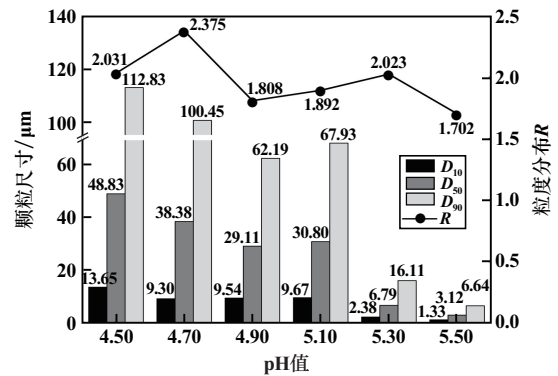


图 1 沉淀终点 pH 值对前驱体粒度和粒度分布的影响

图 2 为 50 °C 时不同 pH 值下氧化镨钕粒度和粒度分布情况。氧化镨钕粒度和粒度分布主要取决于前驱体的粒度和粒度分布。对比图 1 发现,沉淀终点 pH 值在 4.50~5.10 时,前驱体经过灼烧后其中位粒度 D_{50} 会降低 10%~50%,灼烧前 R 值在 1.808~2.375 之间变化,灼烧后 R 值在 1.336~1.713 之间变化,粒度分布更窄。pH 值为 5.30 时,灼烧前后粒度变化不明显,灼烧使 R 值由 2.023 变为 2.214,使粒度分布变宽。pH 值为 5.50 时,中位粒度增大了 9.3%,这是由于前驱体粒度较小,经过灼烧后产生了烧结,使粒度不减反增,也使得 R 值由 1.702 变为 2.097,粒度分布变宽。综上所述,将沉淀终点 pH 值设置为 5.10,可以制备粒

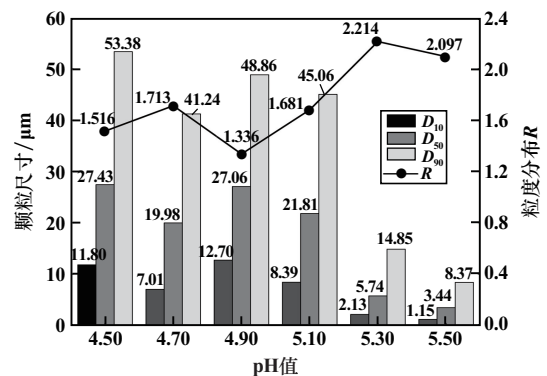
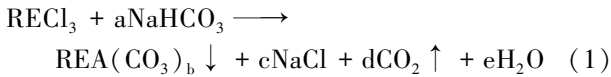


图 2 沉淀终点 pH 值对氧化镨钕粒度和粒度分布的影响

度大、粒度分布窄的前驱体和氧化镨钆。

2.2 沉淀终点 pH 值对杂质的影响

图3为50℃时不同沉淀终点pH值下氧化镨钆中Cl⁻和Na₂O含量的变化趋势。从图3可见,pH值4.50~5.50时用碳酸氢钠作沉淀剂制备的氧化镨钆中Cl⁻含量在0.005%~0.087%之间变化、Na₂O含量在0.014%~0.062%之间变化。随着体系沉淀终点pH值升高,Cl⁻含量不断下降。pH值4.70时,Cl⁻含量为0.033%,与pH值4.50时相比下降了62.07%。杂质离子以3种方式存在于前驱体中:结合态、吸附态和夹带^[14]。在这3种方式中,结合态和颗粒内部夹带的杂质离子难以用洗涤的方式去除,吸附态和外夹带的杂质离子可以用水或其他洗涤剂去除。沉淀终点pH值会影响反应溶液的过饱和度,进而影响前驱体的生成和长大,同时也会改变其沉淀产物的组成^[11]。沉淀反应方程式为:



式中A为Cl⁻或OH⁻,a、b、c、d、e为系数(这里不作讨论),当反应体系pH值较低时,A中Cl⁻所占的比例较大,前驱体经过灼烧后晶体分解的水分会带走一部分Cl⁻,但仍有大量Cl⁻残留在氧化镨钆中;随着反应体系pH值升高,OH⁻占比升高,Cl⁻含量较低,而OH⁻在经过高温灼烧后挥发。从图3可知,沉淀终点pH值在4.50~5.10时,氧化镨钆中Na₂O含量逐渐降低,当pH值超过5.10后,Na₂O含量迅速增加。结合前述反应终点pH值对粒度的影响,选择pH值为5.10,此时可以制得粒度大、粒度分布窄、杂质含量低的氧化镨钆。

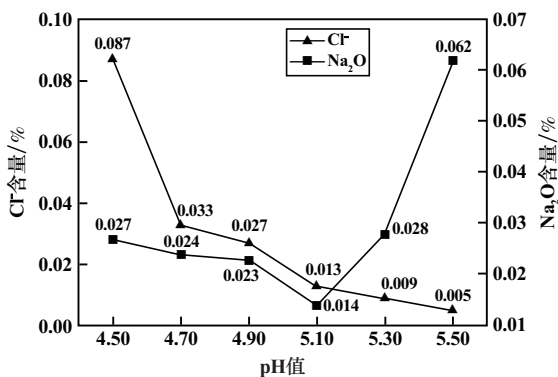


图3 沉淀终点 pH 值对氧化镨钆中 Cl⁻ 和 Na₂O 含量的影响

2.3 沉淀温度对粒度的影响

沉淀温度在影响杂质含量的同时,也会影响前驱体和氧化镨钆粒度和粒度分布。设置沉淀终点pH值为5.10,沉淀温度对前驱体和氧化镨钆粒度和粒度分布的影响分别如图4、图5所示。

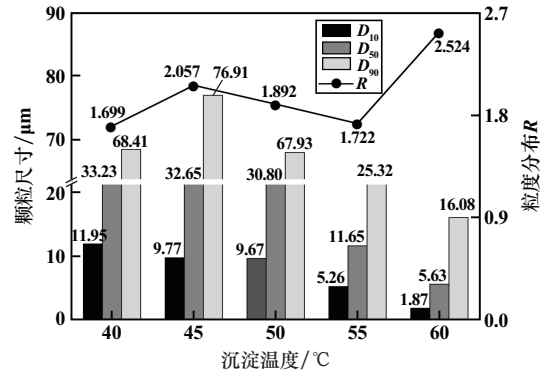


图4 沉淀温度对前驱体粒度和粒度分布的影响

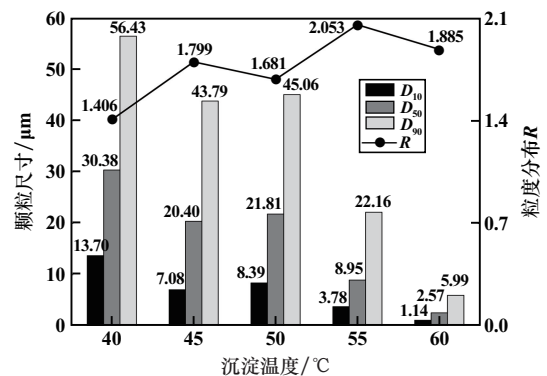


图5 沉淀温度对氧化镨钆粒度和粒度分布的影响

从图4可以发现,当沉淀温度在40~50℃之间时,前驱体中位粒度D₅₀在30.80~33.23μm之间,粒度分布R值在1.699~2.057之间波动,此条件下所制备的前驱体为晶型前驱体,抽滤洗涤性能好,粒度分布范围窄。当温度达到55℃和60℃时,前驱体中位粒度D₅₀下降至11.65μm和5.63μm,粒度分布R值分别为1.722和2.524,此时粒度分布变宽,所制备的前驱体为不定型,实验时抽滤困难,前驱体中含有大量水分,粉体质量差。这是由于低温时,过饱和度大,成核速度大于生长速度,每次加入沉淀剂后产生大量细小的不定型前驱体,这些细小的前驱体在沉淀过程中不会向晶型沉淀转变,而是在适合的pH值环境中经过陈化后向晶型前驱体转变,陈化时,这些细小的不定型前驱体发生溶解、生长,粒度增加^[15-16];随着温度升高,溶液过饱和度逐渐降低,生长速度加大,产生少量晶型前驱体,这些前驱体在陈化过程中不会发生溶解、生长,致使前驱体粒度维持在沉淀过程中的水平,粒度较小。

对比图4和图5发现,沉淀温度40℃时,前驱体中位粒度D₅₀为33.23μm,经灼烧后样品中位粒度变为30.38μm,两者粒度变化不大;粒度分布R由1.699减小为1.406,分布更窄。沉淀温度45℃和50℃时,灼烧前后中位粒度分别减少了37.52%和29.19%,粒

度分布也更加均匀。温度超过 50 °C 后,由于前驱体粒度较小,经过灼烧后受热分解^[17-18],氧化物粒度更小。综合考量,沉淀温度在 50 °C 时可以制备出粗粒度、粒度分布窄的氧化镨钕和前驱体。

2.4 沉淀温度对杂质的影响

溶液 pH=5.10,沉淀温度对氧化镨钕中 Cl⁻ 和 Na₂O 含量的影响如图 6 所示。由图 6 可见,随着温度升高,Cl⁻ 含量逐渐降低,在 55 °C 时降到最低,为 0.007%;之后再升高温度,Cl⁻ 含量又升高。温度从 40 °C 升到 45 °C 时,Na₂O 含量降低;温度从 45 °C 升高到 60 °C 时,Na₂O 含量逐渐升高。原因在于温度较低时,晶体以成核为主,有大量细小的晶核形成,导致团聚,使杂质离子夹杂或包裹于前驱体中,抽滤洗涤时不能有效洗出,使最终氧化镨钕中 Cl⁻、Na₂O 杂质含量高^[12]。随着温度升高,晶体以生长为主,晶体有序生长可以减少包裹与夹杂对最终粉体质量的影响。温度继续升高时,虽然过饱和度变小,但沉淀反应速率会增加,反应再次以成核为主,粉体尺寸细小,产生包裹与夹杂的同时,使抽滤洗涤困难。因此,选择沉淀温度为 50 °C,此时可以制备出粗粒度、粒度分布窄、杂质含量少的氧化镨钕。

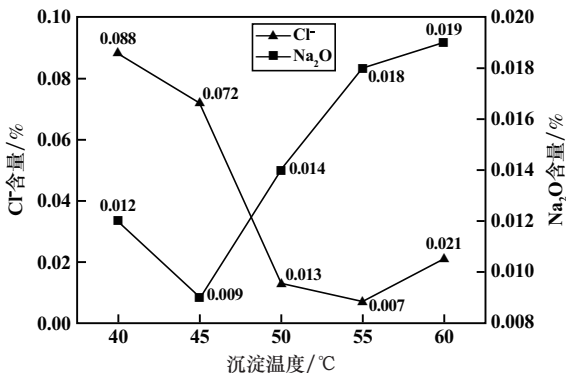


图 6 沉淀温度对氧化镨钕中 Cl⁻ 和 Na₂O 含量的影响

2.5 优化条件实验

在沉淀终点 pH=5.10、沉淀温度 50 °C 条件下,进行优化条件实验,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,在优化条件下所制备的氧化镨钕中非稀土杂质含量远低于国家标准(GB/T 31965—2015,产品牌号:040075)要求,氧化镨钕中位粒度 D_{50} 大、粒度分布均匀。

表 2 优化条件下所得样品性能

名称	REO	Cl ⁻ /%	Na ₂ O/%	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	R
实验产品	99.96	0.017	0.012	7.86	21.45	40.24	1.510
国家标准	≥99	≤0.05	≤0.05	—	—	—	—

优化条件下所得氧化镨钕样品形貌如图 7 所示。

样品形貌为片状结晶团聚形成的类球形粉体,分散均匀。

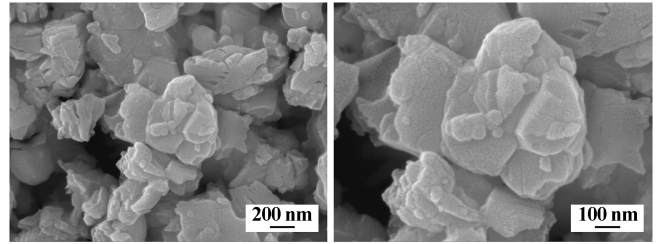


图 7 优化条件下所得氧化镨钕样品形貌

3 结 论

1) 以碳酸氢钠为沉淀剂,正序分段加料,可以制备出晶型碳酸镨钕前驱体,在 950 °C 下保温 2 h,可以制备出大粒度、高纯度的氧化镨钕,制备方法简单。

2) 氧化镨钕中 Cl⁻ 含量随 pH 值升高而降低、随温度升高先降低后升高,Na₂O 含量随 pH 值和温度升高先降低后升高。前驱体的优化制备条件为:沉淀终点 pH 值 5.10、沉淀温度 50 °C,前驱体经灼烧后,氧化镨钕中 Cl⁻ 含量为 0.017%,Na₂O 含量为 0.012%,含量远低于国家标准(GB/T 31965—2015)要求。

3) 氧化镨钕粒度随着沉淀终点 pH 值、沉淀温度升高逐渐降低。在优化实验条件下,氧化镨钕中位粒度 $D_{50} = 21.45 \mu\text{m}$,粒度大、粒度分布均匀;形貌为片状结晶团聚形成的类球形粉体。

参考文献:

- [1] 张永华,吴锦秀,郭晓晖.降低氧化镨钕中氯根的工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2017(6):58-61.
- [2] 赵文怡,许延辉,李志强,等.制备条件对氧化镨钕物理性能的影响研究[J].稀土,2015,36(6):111-117.
- [3] 李慧琴,刘海旺,张瑞祥,等.灼烧温度对镨钕二元氧化物比表面积、密度影响的研究[J].稀土,2010,31(6):78-80.
- [4] 张瑞祥,李慧琴,刘海旺,等.灼烧温度对镨钕二元氧化物粒度和形貌影响的研究[J].稀土,2010,31(1):48-52.
- [5] 王高龄,刘艳,程福祥,等.碳酸钠作沉淀剂制备碳酸稀土的研究[J].矿冶,2015,24(2):44-46.
- [6] 高习贵,孙明华,孙明霞,等.正交试验法优选碳酸氢钠制备碳酸镨钕的研究[J].中国资源综合利用,2019,37(5):17-19.
- [7] 岑治,夏长林,姬志强,等.高浓度溶液共沉技术制备晶型碳酸镨钕工业化生产试验研究[J].稀土,2010,31(4):92-95.
- [8] 何小彬,李永绣.碳酸镨的结晶活性、外观形貌及结晶生长机制[J].中国稀土学报,2002(S2):95-98.
- [9] 李永绣,黎敏,何小彬,等.碳酸稀土的沉淀与结晶过程[J].中国有色金属学报,1999(1):169-174.

(下转第 122 页)

2.3 物料衡算

单级纳滤产水率约为30%，故一级纳滤处理 1 m^3 料液可获得产水 0.3 m^3 ，浓水 0.7 m^3 。对 0.3 m^3 产水进行二级纳滤处理，产水率为50%，获得产水 0.15 m^3 。分别对二级纳滤产水 0.15 m^3 进行离子交换除镍，二级纳滤浓水 0.15 m^3 返回原水槽，对一级纳滤浓水 0.7 m^3 进行硫化铵沉镍和硝酸回收硝酸镍。即使用二级纳滤处理 1 m^3 含镍料液，得到产水 0.15 m^3 ，浓水 0.7 m^3 ，其中产水采用离子交换除镍，浓水采用沉淀法回收镍。

处理 0.7 m^3 镍含量为 15.99 g/L 的含镍料液，需投加有效浓度20%~26%的硫化铵 $36\text{ mL/L}\times 700\text{ L}=25.20\text{ L}$ ，产生含水率为73%的湿硫化镍滤饼 64.10 kg ，需消耗浓硝酸体积 $7.10\text{ mL}/12.23\text{ g}\times 64.10\text{ kg}=37.21\text{ L}$ ，需添加水体积 $[(16.00-7.10)\text{ mL}\times 64.10\text{ kg}/12.226\text{ g}+7.10\text{ mL}/12.23\text{ g}\times 64.10\text{ kg}]\times 1.30=109.05\text{ L}$ ，可得到 258.40 g/L 的硝酸镍溶液 $[(16.00-7.10)\text{ mL}\times 64.10\text{ kg}/12.23\text{ g}+7.10\text{ mL}/12.23\text{ g}\times 64.10\text{ kg}]\times 2.30=192.93\text{ L}$ 。

3 结 论

1) 纳滤技术可实现硝酸铵与硝酸镍的分离，当浓水侧压力为 0.8 MPa 时，调节进水 $\text{pH}=6$ ，经两级纳滤，产水总氮浓度为 12.98 g/L （硝酸铵浓度 74.21 g/L ），镍离子浓度为 1.56 g/L （硝酸镍浓度 4.86 g/L ），两级纳滤产水中镍含量降至 0.181 g/L （硝酸镍 0.56 g/L ），再经KLNi-01镍离子交换树脂除镍后，镍含量降低至 0.002 mg/L 。

2) 硫化铵沉镍工序初始 $\text{pH}=6$ 、质量浓度20%~26%的硫化铵溶液加入量为 36 mL/L ，此时沉淀出水镍含量 4.7 mg/L （硝酸镍 0.015 g/L ）、硝酸铵 166.77 g/L 、

$\text{pH}=6.96$ ，无硫化物检出。

3) 使用硝酸溶解硫化镍沉淀，可获得浓度 258.40 g/L 的硝酸镍溶液，硝酸铵含量 0.69 g/L ，全流程镍回收率98.42%，氮回收率99.18%。

参考文献：

- [1] 罗雅虹. 国内外镍资源开发现状分析[J]. 技术与市场, 2015, 22(12): 417.
- [2] 张魁芳, 刘志强, 钟晓聪, 等. 高镁低品位铜镍矿氧压硫酸浸出液综合回收研究[J]. 2022, 42(4): 90-94.
- [3] 李 静. 镍钴冶炼中典型重金属污染识别与防控对策研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 2015.
- [4] 王永录. 我国贵金属冶金工程技术的进展[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 59-71.
- [5] 刘志健. 工业电解镍沉积层微观组织及晶粒演变特征[D]. 兰州: 兰州理工大学材料科学与工程学院, 2021.
- [6] 何焕华, 蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [7] 翟莉慧. 镍湿法冶炼过程中含砷铁渣的无害化处理暨综合利用研究[D]. 兰州: 兰州大学化学化工学院, 2017.
- [8] 刘建东, 刘三军, 孙 伟, 等. 镍钼矿选废水处理回用试验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(1): 62-64.
- [9] 潘 涛, 田 刚. 废水处理工程技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [10] Rautenbach R, Groschl A. Separation potential of nanofiltration membranes[J]. Desalination, 1990, 77(1/2/3): 73-84.
- [11] Garcia A J, Dickson J M. Mathematical modeling of nanofiltration membranes with mixed electrolyte solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 235(1/2): 1-13.
- [12] 塞世杰. 纳滤膜在高盐废水零排放领域的分盐性能研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(9): 75-78.

引用本文: 李 雅, 王启伟, 赵宇婧, 等. 含镍料液中硝酸铵和硝酸镍的分离研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 118-122.

(上接第117页)

- [10] 王毅军, 郭军勋. 晶型碳酸镧沉淀制备工艺的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003(2): 12-14.
- [11] 李永绣, 何小彬, 辜子英, 等. RECl_3 与 NH_4HCO_3 的沉淀反应及伴生杂质的共沉淀行为[J]. 稀土, 1999(2): 21-24.
- [12] 姜晓丽, 陈建博, 国树山, 等. 用碳酸钠作沉淀剂制备低钠碳酸镧[J]. 稀土, 2015, 36(6): 118-122.
- [13] 王 军, 姜晓丽, 李维华, 等. 大颗粒 LSM 的制备及表征[J]. 稀土, 2011, 32(3): 75-79.
- [14] 张梅英, 张 松, 简春晖. 代采缓蚀剂用氧化钨粉末的制备[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 121-124.
- [15] Lamer V K, Dinegar R H. Theory, Production and Mechanism of

Formation of Monodispersed Hydrosols[J]. IEEE, 1950, 72(11): 4847-4854.

- [16] Voorhees P W. The theory of Ostwald ripening[J]. Journal of Statistical Physics, 1985, 38(1): 231-252.
- [17] 高国华, 赖安邦, 廖春发, 等. Na_2CO_3 沉淀制备超细 Y_2O_3 粉体的研究[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(5): 622-632.
- [18] 黄 昕, 李 琴, 杨 明, 等. 大颗粒草酸铵热分解特性及动力学研究[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(1): 83-92.

引用本文: 叶 毅, 李益民, 曾纪术, 等. 碳酸氢钠沉淀法制备大粒度高纯度氧化镧研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 114-117.