

基于酒石酸盐体系的铈隔膜电解精炼技术及杂质脱除研究

陶星睿^{1,2,3}, 王 雨^{1,2,3}, 王光平^{1,2,3}, 林 艳^{1,2,3}

- (1. 昆明理工大学 云南省中老能矿分析与技术创新国际联合研发中心, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;
3. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要:以精铈为原料, 研发了适用于酒石酸盐体系的铈隔膜电解精炼技术, 系统考察了不同隔膜类型和电解工艺参数, 包括电流密度、电解温度、电解液循环速度和极间距对阴极电流效率、槽电压、直流电耗、阴极铈纯度及典型杂质脱除率的影响规律。试验确定最佳工艺条件为: 酒石酸根离子质量浓度 250 g/L, 铈离子浓度 45 g/L, 电流密度 150 A/m², 电解温度 35 °C, 电解液循环速度 300 mL/min, 极间距 70 mm。研究结果表明: 参照国标《高纯铈》(GB/T 10117—2021) 中 5N 级别高纯铈的单点杂质含量要求, 酒石酸铈电解体系易超标的杂质主要是砷、铋、铅和铜, 仅调控电解工艺条件无法实现上述杂质的深度脱除, 需配合进一步的电解液净化措施才能保证高纯铈产品的批次稳定性, 而其余 16 种主控杂质通过电解精炼即能满足国标 Sb-05 要求; 在最优电解条件下, 配合铈基吸附剂(主相为 H₁₄Sb₁₄O₂₁(OH)₄₂ 的多羟基铈酸)对电解液进行深度净化, 可获得纯度为 99.995% 且表面致密光亮的阴极铈, 平均槽电压为 0.708 V, 电流效率达 96.27%, 吨铈直流电耗为 485.75 kWh/t。

关键词:高纯铈; 酒石酸盐体系; 隔膜电解精炼; 杂质; 脱除

中图分类号:TF803.27; TF818

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2026)04-0510-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.007

铈(Sb)作为关键战略金属, 具有极高的稀缺程度。美国地质调查局(USGS)统计数据表明, 2024 年全球铈资源储量同比增长 1.4%, 达 220.1 万 t; 其中, 中国储量为 67 万 t, 占全球总储量的 30.4%, 位居世界第一, 其后依次为俄罗斯(35 万 t, 占比 15.9%)和玻利维亚(31 万 t, 占比 14.1%)。这 3 国储量合计占全球总量的 60%, 资源区域集中性显著。铈在室温下具有良好的抗氧化性与耐腐蚀性, 其导电性介于导体与绝缘体之间, 铈化合物则具备高耐热性和低电阻特性^[1]。由于铈及其化合物具有独特的光电性质, 近年来作为半导体元器件、红外探测器及相变材料的关键原材料而备受关注。但半导体产业链对铈品纯

度要求极为严格, 除主金属铈纯度需达到 5N(99.999%)以上外, 对金、银、铜、铁、镁、镍、铅、锌、硼、铝、锡、铬、铋、钠、硅、硫、钙、锰、镓、砷等 20 种杂质元素亦设有严格的限量要求。

目前, 高纯铈的制备技术以物理法与化学法相结合的工艺为主。其中, 物理法包括真空蒸馏、区域熔炼及拉制单晶法, 化学法主要包括氯化-蒸馏-还原法与电解精炼法等^[2]。由于规模化生产技术尚不成熟, 高纯铈价格居高不下, 严重制约了其在关键技术领域的推广应用。为满足半导体产业对高纯铈原材料日益增长的需求, 开发低成本、短流程的高纯铈制备技术迫在眉睫。相较于传统的氯化精馏—氢还原—区域熔炼工艺, 电解提纯

收稿日期:2026-04-24; **修订日期:**2026-05-18

基金项目:广西科技重大专项(桂科 AA24263069); 云南省科技计划项目(202303AP140019)。

第一作者简介:陶星睿(1999—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属电解精炼。

通信作者简介:林艳(1979—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为金属电解精炼、大宗固废资源化回收。

E-mail: yue-810416@kust.edu.cn。

法是最具潜力实现短流程、低能耗及批量化生产高纯铈的替代技术。当前,铈电解提纯可选的电解液体系主要分为酸性与碱性两大类,其中酸性体系包括氢氟酸-硫酸盐体系^[3]、氯化盐体系^[4]、柠檬酸盐体系^[5]及酒石酸盐体系。氢氟酸-硫酸盐体系的酸度和毒性均较高,为保证较高的铈离子浓度与良好的阴极沉积质量,通常需控制硫酸质量浓度在 300 g/L 以上、氟离子质量浓度不低于 80 g/L;但高酸条件下氢氟酸挥发性强,且多数伴生金属的氟化盐与硫酸盐溶度积较大,导致除杂效率有限^[6]。氯化盐体系虽能维持较高的铈离子浓度,但阴极易产生“爆铈”现象,电解液稀释时易发生水解,且电解液再生困难。柠檬酸盐体系^[7]对铈离子具有特定配位能力,在处理含铅较高的粗铈原料时表现出显著的脱铅效果,且溶液腐蚀性弱、对设备要求较低;但电解过程中柠檬酸根易氧化分解,仅能采用低电流密度操作,长期电解时杂质离子易在电解液中富集,导致体系稳定

性下降^[8]。相比之下,酒石酸盐体系具备较好的工业应用前景,不仅能维持较高的铈离子浓度,且毒性低、电解液酸度低,酒石酸根的配合作用亦有利于杂质脱除。为此,以酒石酸盐体系为基础,开发了铈的隔膜电解精炼技术,系统开展了工艺优化试验,深入分析了电解液组成及电解工艺参数对阴极铈产品质量及各项技术经济指标的影响规律,揭示了电解过程中典型杂质的行为特征,以期短流程电解精炼制备高纯铈技术提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

精铈:由广西某铈冶炼厂提供,经线切割预制成规定规格的阳极板,再经打磨、酸洗、水洗及烘干处理,之后采用辉光放电质谱法(GDMS)进行成分分析,其主金属及典型杂质含量见表 1。

表 1 铈阳极板的主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of antimony anode plate

Sb *	As	Cu	Bi	Pb	Na	S	Fe	Ni	Ag	Cd
99.98	15	27	19	22	0.771	5	5.5	9	3.2	1.1

*. 单位为 %。

混合电解液:以酒石酸和三氧化二铈为原料,配制酒石酸铈溶液,并加入一定量无水硫酸钠与草酸制得。所用试剂为酒石酸(AR)、三氧化二铈(99.9%)、无水硫酸钠(AR)及草酸(无水级, >99%)。电解液配制完成后,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分析其典型杂质浓度,结果见表 2。

表 2 初始电解液的主要成分分析
Table 2 Main composition of initial electrolyte mg/L

Sb *	As	Cu	Bi	Pb
45.59	13.46	1.00	0.58	14.1

*. 单位为 g/L。

1.2 试验设备与仪器

电解槽为自制的 2 L 亚克力方形槽;DZKW-S-8 型水浴锅;BT300-02/YZ1515 型蠕动泵;N-MS-H280D 型恒温磁力搅拌器;G6 型精细过滤装置;UTP1306S 型直流稳压电源;A830L 型万用电表;美国 Agilng5110(OES)电感耦合

等离子体质谱;赛默飞世尔 LH-S-046 型 Element GD 辉光放电质谱仪;SK7210HP 型超声波清洗器。

1.3 分析方法

采用电感耦合等离子体质谱(ICP,美国 Agilng5110(OES))分析电解液成分;采用辉光放电质谱法(GDMS,赛默飞世尔, LH-S-046, Element GD)分析测定阴极铈中各杂质含量,并用扣减法计算主金属铈纯度。

1.4 试验原理与方法

1.4.1 试验原理

经前端火法处理后,精铈原料中仍存在一定含量的杂质。参照《高纯铈》(GB/T 10117—2021)所规定的 20 种主控杂质,原料中超标的典型杂质主要包括 As、Cu、Bi、Pb、Na、S、Fe、Ni、Ag 和 Cd 等^[9]。根据金属杂质与主金属铈的标准电极电位差异,可将杂质分为 3 类:第 1 类是析出电位显著正于铈的金属元素,如 Au、Ag;第 2 类是析出电位显著负于铈的金属元素,如 Na、Mg、Al、

Zn、Fe、Cd、Si、Ni、Pb 等;第 3 类是析出电位与锑相近的金属元素,如 Cu、As、Bi。一般而言,电位较锑显负电性的金属杂质会在阳极发生电化学溶解,若对应的金属离子不与电解液组分发生沉淀反应,则进入电解液并不断循环积累,通常不会在阴极上与锑共沉积,但当其浓度较高时需定期开路脱除;电位较锑显正电性的杂质金属通常不会在阳极溶解,大部分进入阳极泥中,但某些正电性金属可能与其他负电性杂质生成复杂金属间化合物析出相,从而有可能在阳极发生溶解后又因置换反应重新沉积,此外也可能被酸度较高的电解液浸蚀,部分以游离离子形式(其浓度取决于相应生成物的溶度积)进入电解液,最终在阴极上与锑共沉积或被阴极沉积层包埋,从而降低阴极锑纯度;而电位与锑相近的杂质会在阳极上与锑共同溶解进入电解液,并在阴极上与锑发生竞争还原反应。主金属 Sb 及各主控杂质元素的标准电极电位见表 3。

表 3 主金属及典型杂质的标准电极电位
Table 3 Standard electrode potentials of base metals and typical impurities

元素(Me)	电极反应	标准电极电位/V
Au	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.83
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
As	$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As}$	0.30
Sb	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}$	0.24
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0.317
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.414
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.56
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
Si	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.86
B	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.87
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.360
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.868

根据阳极板的化学成分分析结果、各元素的电极电位差异以及前期探索性试验,采用酒石酸锑体系进行锑的电解精炼时,Pb、Bi、Cu、As 为易超标杂质,而 Ag、Fe 等其余 16 种元素均能较好脱除。因此,本研究将后 16 种元素归为易脱除杂质,重点考察电解工艺条件对易脱除杂质总和以及单一杂质 Pb、Bi、Cu、As 脱除率的影响。值得注意的是,在酸性酒石酸锑体系中,三氧化二锑与酒石酸发生配合反应,锑离子并非以游离 Sb^{3+} 或简单 SbO^+ 形态存在,而是主要以双核酒石酸锑配合阳离子 $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$ 为优势物种。该配合物在低 pH 值区间溶解性好、电化学活性高,是后续还原与电沉积的主要活性物种^[10]。因此,在实际电解过程中,仅依据简单金属离子的标准电极电位判断各元素的电化学走向可能存在一定局限性。

1.4.2 试验方法

试验中采用不同材质的隔膜将电解槽分隔为阳极室与阴极室。以精锑为可溶性阳极,316L 不锈钢板为阴极板。以三氧化二锑、DL-酒石酸、微量 Na_2SO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 配制酒石酸锑电解液体系,使用前经静置过滤以除去悬浮物。电解过程中,整个回路通以直流电,在设定的电流密度、电解温度、电解液循环速度及阴阳极间距条件下进行电解。电解一定时间后,即可在不锈钢阴极板上获得精锑产品。电解结束后,将阴极锑剥离,依次用超纯水与无水乙醇冲洗、吹干并称重,计算阴极电流效率及直流电耗;阳极板亦经超纯水与无水乙醇冲洗、吹干后称重备用。采用辉光放电质谱法(GDMS)检测阴极锑中的杂质含量,主金属锑的纯度按照《高纯锑》(GB/T 10117—2021)中 5N 级别要求,以 100%扣减 20 种主控杂质含量后的余量计算。

2 试验结果与讨论

2.1 隔膜的影响

采用酒石酸锑电解液体系,阳极板为火法精炼获得的精锑,其中除主金属锑外,还含有铁、镍、银、镉等其他杂质元素。用隔膜将电解槽分隔为阳极室与阴极室,其目的是限制阳极室中的杂质金属离子直接向阴极室扩散,辅助外接电解液循环净化系统,对阳极室的电解液进行深度净化,之后再循环进入阴极室进行电沉积,从而保证阴极

室中铈电解液的洁净度,减少杂质金属离子与铈共沉积,并维持阴极室内铈离子浓度的稳定。控制电流密度为 50 A/m^2 、温度为 25°C 、电解液循环速度为 300 mL/min ,相邻阴阳极的中心

间距为 70 mm ,考察隔膜类型对阴极电流效率、槽电压和直流电耗、阴极室铈离子浓度、阴极铈纯度及典型杂质含量的影响,结果如图 1~3 所示。

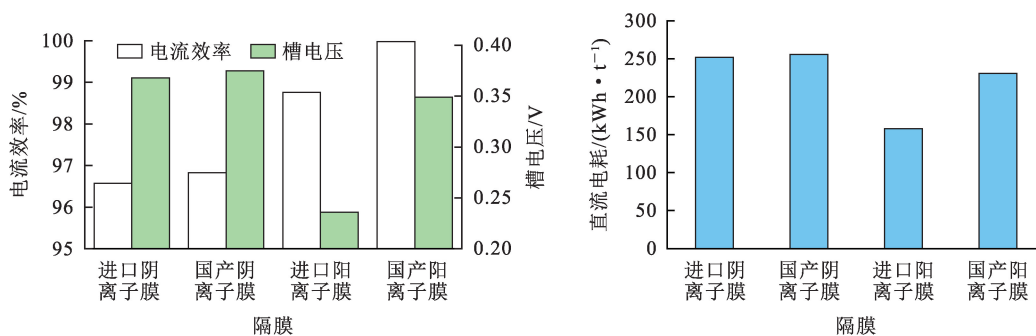


图 1 隔膜类型对电流效率、槽电压和直流电耗的影响

Fig. 1 Effects of diaphragm type on current efficiency, cell voltage and electrical energy consumption

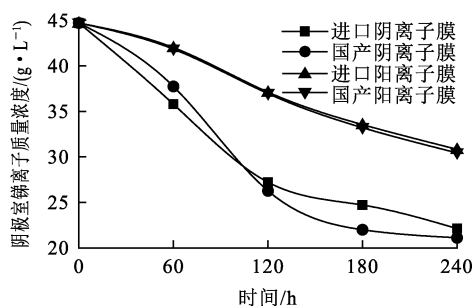


图 2 隔膜类型对阴极室内铈离子质量浓度的影响

Fig. 2 Effect of membrane type on antimony ion mass concentration in cathode chamber

由图 1、2 可知,使用阳离子膜作为隔膜时,电解的电流效率高于使用阴离子膜时,而槽电压和直流电耗均低于使用阴离子膜时。这主要是因为,在酸性酒石酸体系中,铈离子主要以 $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2+}$ 形式存在,使用阴离子膜

时,阳极溶解产生的铈配合离子及带正电荷的杂质金属离子均被阴离子膜阻隔于阳极室内,无法直接迁移至阴极室,导致阴极室中的铈离子浓度发生贫化;而使用阳离子膜为隔膜时,铈离子可与其他带正电荷的杂质金属离子穿过隔膜进入阴极室,在此过程中,隔膜会减缓铈配合离子传质过程,但不会阻碍铈配合离子和其他带正电荷的杂质金属离子进入阴极室,因此以阳离子膜作为隔膜,阴极室内铈离子浓度也会略有下降。进口阳离子膜对铈离子的选择透过率要高于国产膜,因此其槽电压最低。受电流效率和槽电压的共同影响,以阴离子膜为隔膜时的电解直流电耗均显著高于以阳离子膜为隔膜时。其中使用国产阴离子膜为隔膜的电解直流电耗最高,为 255.8 kWh/t ;而使用进口阳离子膜时的电解直流电耗最低,为 157.9 kWh/t 。

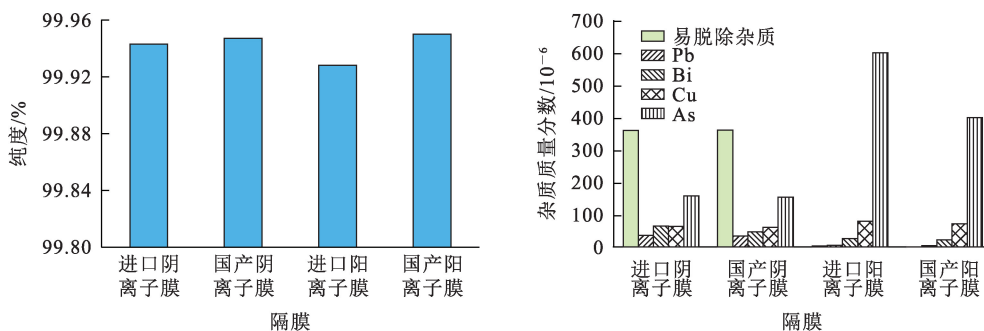


图 3 隔膜类型对阴极铈纯度及典型杂质质量分数的影响

Fig. 3 Effect of diaphragm type on purity and typical impurity mass fraction of cathode antimony

由图 3 可知:不同隔膜产出的阴极锑纯度均在 99.9% 以上,使用国产阳离子膜、阴离子膜为隔膜时产出阴极锑的纯度相对进口的较高,都可达 99.95%;使用阳离子膜作为隔膜时,易脱除杂质及铅、铋去除效果明显优于使用阴离子膜为隔膜时,但其对砷、铜脱除效果明显比使用阴离子膜作为隔膜时更差。这主要是因为各杂质在电解液中的离子构型不同,所带电荷有区别,造成隔膜对其的选择透过性存在显著差异。考虑到砷是高纯锑制备过程最难控制的杂质,因此为保证电解过

程具有优异的脱砷效果,后续选择牺牲电流效率和直流电耗指标,而采用国产阴离子膜作为隔膜。

2.2 电流密度的影响

电解过程中,使用国产阴离子膜作为隔膜,采用水浴锅保持电解槽内温度恒定,控制电解温度在 25 ℃、电解液循环速度为 300 mL/min、相邻阴阳极的中心间距为 70 mm、电流密度变化范围为 50~250 A/m²,考察电流密度对电流效率、槽电压和直流电耗、阴极锑纯度及典型杂质质量分数的影响,结果如图 4、5 所示。

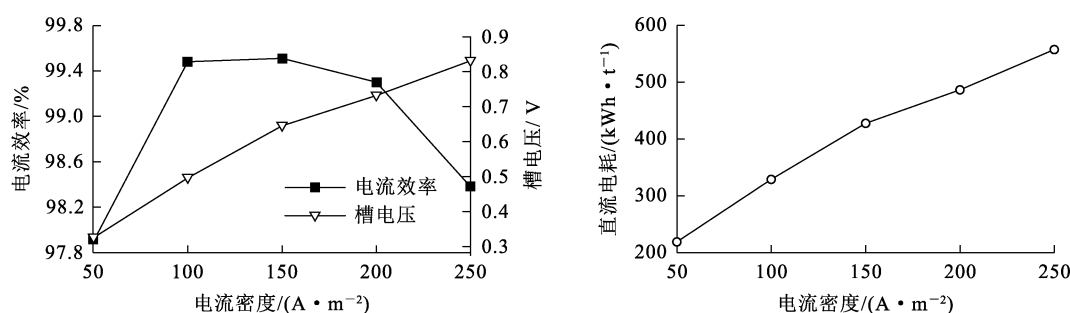


图 4 电流密度对电流效率、槽电压和直流电耗的影响

Fig. 4 Effect of current efficiency, cell voltage and electrical energy consumption

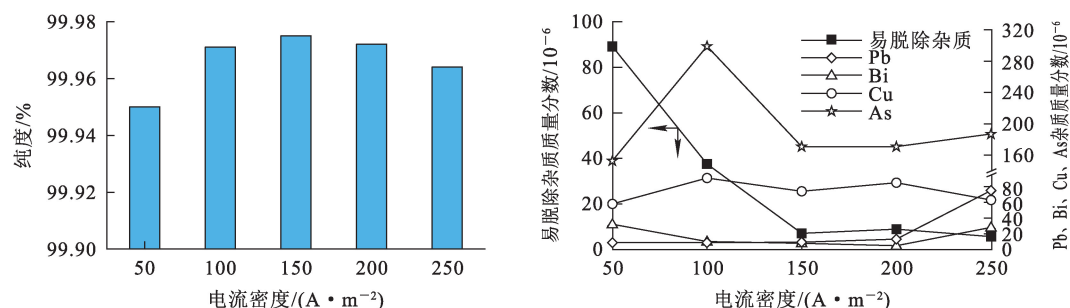


图 5 电流密度对阴极锑的纯度及典型杂质质量分数的影响

Fig. 5 Effect of current density on purity and typical impurity mass fraction of cathode antimony

由图 4 可知:电流效率随电流密度增大呈先升高后降低趋势,并在电流密度增至 150 A/m²时达到峰值,为 99.51%;随电流密度增大,槽电压和直流电耗持续升高。这主要是因为随电流密度增大,电极过电位增大,会使槽电压升高,而槽电压持续升高将导致阴极电位负移,造成副反应增多,从而降低电流效率。

由图 5 可知:随电流密度增大,阴极锑中易脱除杂质质量分数降低,但铅质量分数有所升高,这主要是因为随电流密度增大,阴极锑沉积速率加快,单位时间沉积的锑占阴极沉积物的比重增大,

但杂质铅主要是因为是在阴极沉积层中包埋引起的,阴极锑沉积速率越快,阴极表面的含铅物质越难以脱附并易被包埋,因此导致铅质量分数增大;铋质量分数随电流密度增大先降低后升高,主要是因为前期电流密度增大时,阴极还原电位还未达到铋离子还原的平衡电位,此时随阴极锑沉积速率加快,铋相对含量降低,但当电流密度增至 250 A/m²时,随阴极过电位显著增大,此时与锑电极电位相近的铋离子有可能在阴极和锑共沉积,造成阴极锑中含铋量显著增大;铜和砷质量分数随电流密度变化规律不明显,但在极低电流密

度(50 A/m^2)时,阴极铈中铜、砷质量分数最低。电流密度为 150 A/m^2 时,沉积相同质量的阴极铈所需电解周期虽较长,但阴极铈纯度最高,各杂质含量均较低,因此,选择 150 A/m^2 为较适宜的电流密度。

2.3 电解温度的影响

电解过程采用国产阴离子膜作为隔膜,设

置电流密度为 150 A/m^2 ,电解液循环速度为 300 mL/min ,相邻阴阳极的中心间距为 70 mm ,采用水浴锅保持电解槽内温度恒定,控制温度变化范围为 $15 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$,考察电解温度对电流效率、槽电压和直流电耗、阴极铈纯度及典型杂质质量分数的影响,结果如图 6、7 所示。

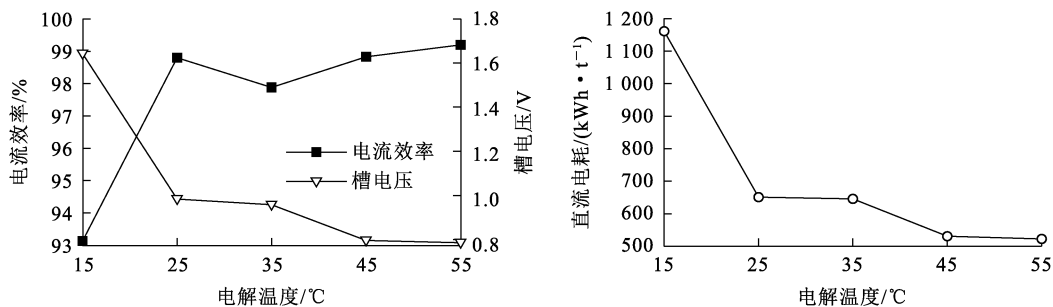


图 6 电解温度对电流效率、槽电压和直流电耗的影响

Fig. 6 Effect of temperature on current efficiency, cell voltage and electrical energy consumption

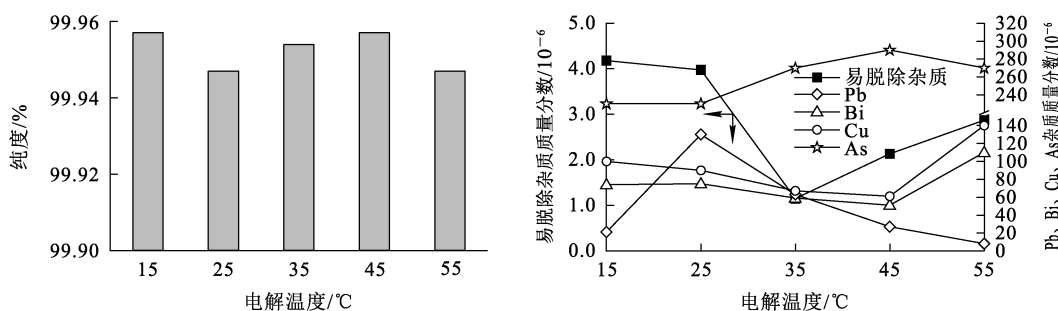


图 7 电解温度对阴极铈的纯度及典型杂质质量分数的影响

Fig. 7 Effect of temperature on purity and typical impurity mass fraction of cathode antimony

由图 6 可知:随电解温度升高,槽电压逐渐降低,这主要是因为随温度升高,电解液电导率增大,离子扩散和迁移速度加快,使得电解液电阻降低;而电解温度由 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,电流效率显著增大,继续升高电解温度至 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,电流效率略有降低后又缓慢升高。这主要是因为随温度升高,离子扩散及迁移、阴极电化学还原反应和阴极铈受酸腐蚀的速度均加快,但离子扩散及迁移速度受温度的影响程度要低于电化学还原和酸的腐蚀反应,受多重竞争因素的影响,电流效率总体随温度升高呈升高趋势,故而直流电耗随电解温度升高而呈逐渐降低趋势。

由图 7 可知:随电解温度升高,阴极铈中易脱除杂质及铋、铜质量分数均先降低后升高,这主要

是因为温度升高,有助于铈离子的扩散和迁移,还会促进阴极还原反应速率加快,因此阴极铈沉积速率加快,单位时间内沉积的铈量增多,但温度升至一定程度时,还将促进阳极板上杂质的酸腐蚀反应,造成电解液中杂质富集,从而引起阴极铈质量下降;随电解温度升高,阴极铈中铅、砷质量分数先升高后降低,在低温电解时铅和砷含量均较低,这主要是低温时,铅和砷传质较慢,铅、砷扩散到阴极表面被包埋或和铈共沉积的速率较慢,但砷质量分数总体受温度影响较小。综合考虑电解经济技术指标和杂质脱除效率的影响,确定适宜的电解温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.4 铈基吸附剂的影响

综合电流密度与电解温度对杂质脱除效率的

影响可知,即便在较优电解条件下,Pb、Bi、Cu、As含量仍较高,尚未达到国标 5N 高纯铈的限值要求,甚至部分杂质在阴极铈中的含量较原料中有所上升。进一步分析电解过程中杂质元素的走向与分布规律发现,配制电解液所用试剂引入的杂质质量远高于阳极铈板所引入的杂质质量。因此,为保证除杂效果,在后续电解试验中引入铈基吸附剂对配制后的酒石酸铈电解液进行净化处理。将初始电解液与铈基吸附剂按一定比例混合,搅拌反应一定时间后,经真空抽滤与精细过滤实现固液分离,净化后电解液中各典型杂质浓度见表 4。采用国产阴离子膜为隔膜,在电流密度 150 A/m^2 、恒温 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、阴阳极的中心间距 70 mm 、电解液循环速度 300 mL/min 条件下,对比未使用与使用铈基吸附剂对阴极铈纯度的影响,结果见表 5。

表 4 净化后电解液的主要成分分析

Table 4 Main composition analysis of electrolyte after purification

mg/L				
Sb ⁺	As	Cu	Bi	Pb
40.348	4.13	0.79	0.025	<0.02

*. 单位为 g/L。

表 5 阴极铈的主要成分分析

Table 5 Main composition analysis of cathodic antimony

试验组别	阴极铈纯度/%	$w_B/10^{-6}$				
		易脱除杂质	As	Cu	Bi	Pb
未使用铈基吸附剂	99.954	1.15	270	67	59	63
使用铈基吸附剂	99.983	9.459	110	43	6.4	0.17

由表5看出:使用铈基吸附剂后,阴极铈纯度

从 99.954% 提升至 99.983%;同时,阴极铈中典型杂质砷、铜、铋和铅质量分数显著降低,砷质量分数从 270×10^{-6} 降至 110×10^{-6} ,铜质量分数从 67×10^{-6} 降至 43×10^{-6} ,铋质量分数从 59×10^{-6} 降至 6.4×10^{-6} ,铅质量分数从 63×10^{-6} 降至 0.17×10^{-6} 。这说明铈基吸附剂可有效去除电解液中的难脱除杂质,减少难脱除杂质在阴极的析出,从而显著提升阴极铈纯度。因此,在后续试验中,将引入铈基吸附剂先对电解液进行净化处理,之后再继续进行电解试验。

2.5 电解液循环速度的影响

电解过程采用国产阴离子膜作为隔膜,采用水浴锅保持电解槽内温度恒定,设置温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、电流密度为 150 A/m^2 、相邻阴阳极的中心间距为 70 mm ,控制电解液循环速度变化范围为 $200 \sim 600\text{ mL/min}$,考察电解液循环速度对阴极电流效率、槽电压和直流电耗、阴极铈纯度及典型杂质质量分数的影响,结果如图 8、9 所示。

由图 8 可知,随电解液循环速度加快,电流效率先升高后降低,在 300 mL/min 时,电流效率达最高,为 99.78%;但槽电压和直流电耗则表现为先降低后略有升高,在 400 mL/min 时,槽电压和电能消耗达到最低,分别为 0.657 V 和 441 kWh/t 。加快循环速度会加快电解液传质速率,使阴极表面铈离子的浓差极化得到有效缓解,因此电流效率升高;但电解液循环速度过快会对电极表面有较强的冲刷作用,在阴极上表现为部分铈离子可能还未充分参与还原就被电解液冲刷带走,而电解液冲刷也会加剧阴极铈的腐蚀及铈结晶形核,在阳极上则表现为电解液冲刷加速杂质腐蚀溶解,使电解液纯度受影响,从而加剧副反应发生,因此导致电流效率呈下降趋势。

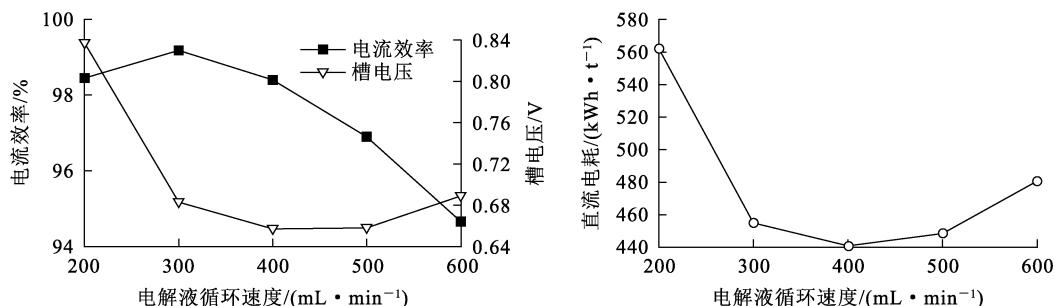


图 8 电解液循环速度对电流效率、槽电压和直流电耗的影响

Fig. 8 Effect of cycle speed on current efficiency, cell voltage and electrical energy consumption

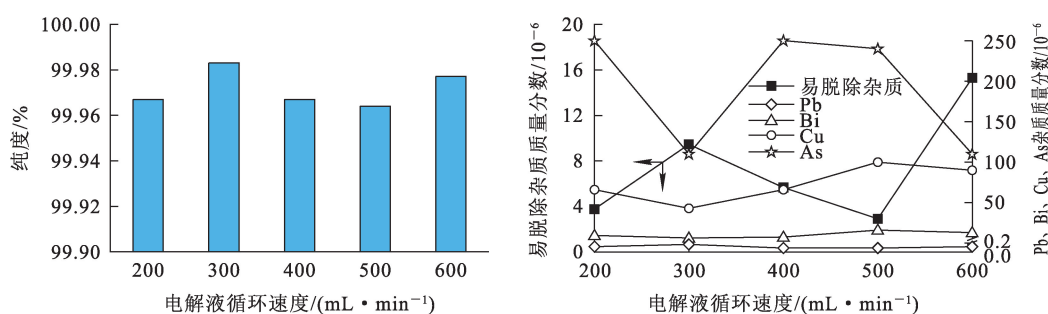


图 9 电解液循环速度对阴极铈纯度及典型杂质质量分数的影响

Fig. 9 Effect of cycle speed on purity and typical mass fraction of cathode antimony

由图 9 可知:在对电解液进行净化预处理后,当电解液循环速度为 300 mL/min 时,阴极铈纯度最高,可达 99.983%;随电解液循环速度加快,阴极铈纯度先上升后下降,在循环速度为 600 mL/min 时,阴极铈纯度为 99.977%,得到明显提升,且其中 Pb 质量分数可达到《高纯铈》(GB/T 10117—2021)中 5N 级别要求,降至 0.2×10^{-6} 以下;易脱除杂质质量分数在电解液循环速度较慢时较低(均低于 10×10^{-6}),而当循环速度增至 600 mL/min 时达最大值,为 15.299×10^{-6} ;Bi、Cu、As 质量分数在循环速度为 300 mL/min 均降至最小值,分别为 6.4×10^{-6} 、 43×10^{-6} 、 110×10^{-6} ,进一步加快电解液循环速度至 500 mL/min 时,Bi、Cu 和 As 质量分数显著升高,分别为 16×10^{-6} 、 100×10^{-6} 、 240×10^{-6} ,导致阴极铈纯度显著降低。综合考虑,将电解液循环速度控制在 300~400 mL/min 较为适宜。

2.6 极间距的影响

电解过程采用国产阴离子膜作为隔膜,采用水浴锅保持电解槽内温度恒定,设置温度为 35 °C、电流密度为 150 A/m²、电解液循环速度为 300 mL/min,采用铈基吸附剂对所配置的酒石酸

铈电解液进行预净化处理,相邻阴阳极的中心间距控制为 55~75 mm,考察极间距对阴极电流效率、槽电压和直流电耗、阴极铈纯度及典型杂质质量分数的影响,结果如图 10、11 所示。

由图 10 可知,随极间距的增大,槽电压先降低后升高,而电流效率先升高后降低,在两者共同作用下,直流电耗先降低后升高。这主要是因为,随阴阳极之间距离增大,离子扩散路径变长,当采用合适的极间距时,由于本体溶液中主金属铈浓度远高于杂质离子,因此扩散到阴极表面的杂质离子数量相对减少,在阴极上与铈竞争还原的杂质数量也变少;但过大的极间距也会显著加剧铈离子贫化速率,同时升高的槽电压又会促进副反应的发生。由图 11 可知:相邻阴阳极的中心间距为 65 mm 时,阴极铈纯度最高,达 99.985%;当极间距进一步增大时,阴极铈纯度略有降低。考虑到控制相邻阴阳极的中心间距为 70 mm 时,阴极铈中易脱除杂质总质量分数虽较大,但难脱除的典型杂质 Pb、Bi、As、Cu 质量分数均较小,其中 Pb、Bi 质量分数降至最小。因此,综合考虑,相邻阴阳极的中心间距以 70 mm 为宜。

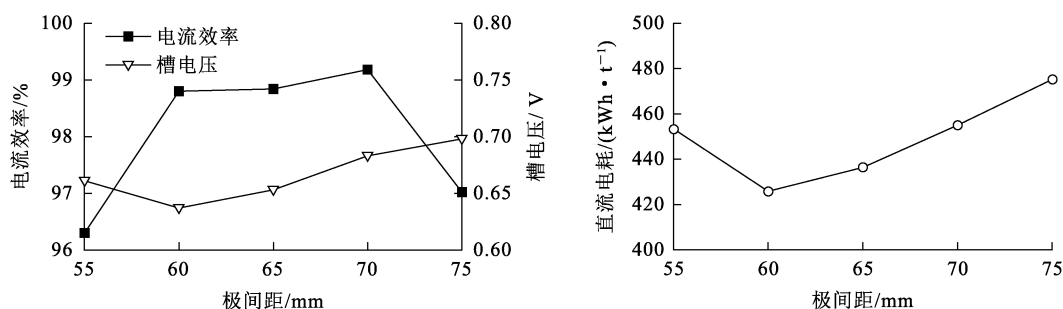


图 10 极间距对电流效率、槽电压和直流电耗的影响

Fig. 10 Effects of pole spacing on current efficiency, cell voltage and electrical energy consumption

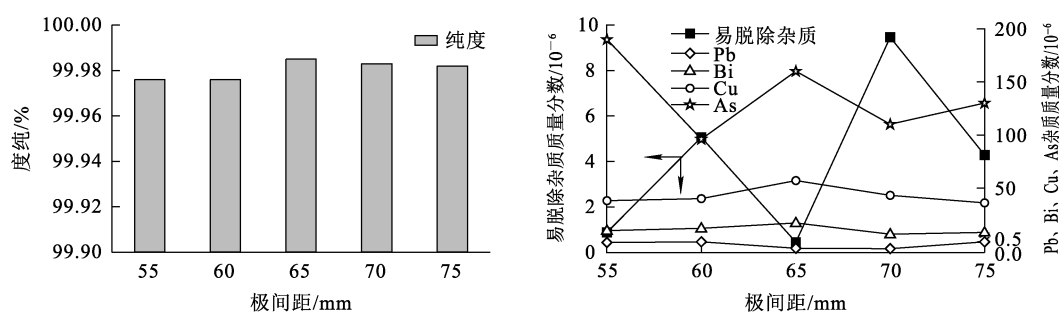


图 11 极间距对阴极锑的纯度及典型杂质质量分数的影响

Fig. 11 Effect of pole spacing on the purity and typical mass fraction of cathode antimony

2.7 最优条件试验

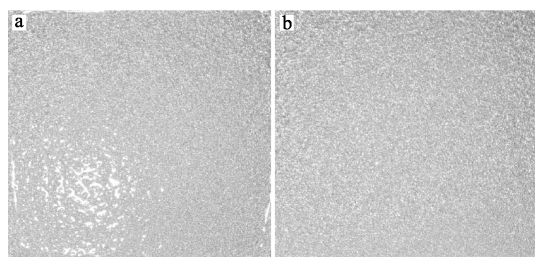
根据上述单因素条件试验结果,确定酒石酸锑体系最优的电解提纯工艺参数为:采用国产阴离子膜为隔膜,电流密度为 150 A/m^2 ,电解温度为 35°C ,电解液循环流速为 300 mL/min ,相邻阴阳极的中心间距为 70 mm 。对比分析使用锑基吸附剂和不使用锑基吸附剂时阴极锑的纯度及典型杂质含量的变化差异发现,在电解前,使用锑基吸附剂对电解液进行预净化,可显著提高阴极锑纯度。为进一步提高除杂效率,在最优条件试验

中,不仅在电解前使用锑基吸附剂对电解液进行预净化,而且增加电解液外循环净化系统,将阳极室的电解液通过外循环进行深度除杂净化后,再循环回阴极室中进行沉积。在此最优条件下进行 2 组平行试验,结果见表 6。可知,在最优条件下,2 组平行试验所得阴极锑最高纯度可提升至 99.995% ,易脱除杂质质量分数仅为 2.10×10^{-6} ,Pb、Bi、Cu、As 等典型杂质质量分数均控制在较低水平。试验所得的阴极锑表面光滑、结晶致密、颜色均匀,形貌如图 12 所示。

表 6 最优条件试验结果

Table 6 Experimental results under optimal conditions

试验组别	阴极锑纯度/%	$\tau w_B/10^{-6}$					槽电压/V	电流效率/%	直流电耗/ ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$)
		易脱除杂质	As	Cu	Bi	Pb			
1	99.995	2.10	16	20	9.5	0.40	0.708	96.27	485.75
2	99.993	13.80	18	27	15.0	0.20	0.691	97.59	467.68



a—第 1 组;b—第 2 组

图 12 2 组试验所得阴极锑的沉积形貌

Fig. 12 Deposition morphologies of cathode antimony obtained from two sets of experiments

3 结论

为满足半导体产业对高纯锑原材料日益增长的需求,研发了一种适用于酒石酸盐体系的锑隔

膜电解精炼技术。在酒石酸根离子质量浓度 250 g/L 、锑离子质量浓度 45 g/L 、电流密度 150 A/m^2 、电解温度 35°C 、电解液循环速度 300 mL/min 、相邻阴阳极的中心间距 70 mm 最佳工艺条件下,可制备纯度达 99.983% 、表面致密光亮的阴极锑,除砷、铋、铅和铜外的其余 16 种主控杂质含量均能满足国标 5N 级高纯锑 Sb-05 的单点杂质含量要求。但仅靠电解工艺条件优化,无法实现难脱除杂质(砷、铋、铅和铜)的深度净化去除,需进一步辅助电解液外循环净化系统才能保证阴极高纯锑的稳定制备。在最优的电解工艺条件下,辅助锑基吸附剂及电解液外循环净化系统可实现电解液的深度净化,并获得纯度达到 99.995% 的阴极锑,电流效率达 96.27% ,直流电耗为 485.75 kWh/t 。鉴于有效控制电解液中

Pb、Bi、Cu、As 等典型杂质浓度是稳定制备高纯锑的核心难点,后续建议进一步开发选择性更强、除杂效果更好且不引入外源性污染的大分子锑基吸附剂,通过“以锑净锑”策略实现电解液深度净化,从而保证高纯锑产品的批次稳定性。

参考文献:

- [1] Meng Chaosong, Yang Huan, Wei Xiaohui, et al. A novel process for directional impurity removal and preparation of front-end high-purity antimony from crude antimony[J]. Vacuum, 2023, 215: 112736.
- [2] 雷霆,朱从杰,张汉平. 锑冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009:303.
- [3] 吕勇明. 脆硫铅锑矿生产精锑的工艺总结[J]. 有色金属(冶炼部分), 2001(2): 23-26.
Lü Yongming. Summary of the process for producing pure sulfuric anhydride from brittle sulfur lead antimony ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2001 (2): 23-26.
- [4] Madkour L H, Salem I A. Electrolytic recovery of antimony from natural stibnite ore[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39: 101-110.
- [5] Krastev I, Koper M T M. Pattern formation during the electrodeposition of a silver-antimony alloy[J]. Physica: A, 1995, 213(4): 543-554.
- [6] 张峰,徐宝强,邓勇,等. 中国粗锑精炼研究现状与展望[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2021, 46(1): 1-8.
Zhang Feng, Xu Baoqiang, Deng Yong, et al. Status and prospect of crude antimony refining in China[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2021, 46(1): 1-8.
- [7] 湘西钨矿. 贵锑电解收金生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 1976(5): 63-64.
Xiangxi Tungsten Mine. Practice of extracting gold from silver sulfate electrolysis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1976(5): 63-64.
- [8] 赵天从. 锑[M]. 北京:冶金工业出版社, 1987:12.
- [9] 李素青,朱君. GB/T 10117《高纯锑》标准解读[J]. 世界有色金属, 2022(12): 138-140.
Li Suqing, Zhu Jun. Interpretation of GB/T 10117 "High-Purity Antimony" Standard [J]. World Nonferrous Metals, 2022(12): 138-140.
- [10] Garnica M C, Arcos J, Lopez Palacios J. Electroanalytical study of the reduction of Sb(III) in tartrate medium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1989, 277 (1/2): 351-363.

Antimony Diaphragm Electrorefining Technology and Impurity Removal Based on Tartrate Salt System

TAO Xingrui^{1,2,3}, WANG Yu^{1,2,3}, WANG Guangping^{1,2,3}, LIN Yan^{1,2,3}

(1. Yunnan Sino-Laos International Joint R&D Center of Analysis and Technological Innovation for Energy, Mineral and Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: An antimony diaphragm electrorefining technology suitable for tartrate system was developed using refined antimony as raw material. The effects of different diaphragm types and electrolysis process parameters including current density, electrolysis temperature, electrolyte circulation speed and electrode spacing on cathode current efficiency, cell voltage, direct current consumption, cathode antimony purity and typical impurity removal rate are systematically investigated. The optimum process conditions are determined as follows: tartrate ion mass concentration is 250 g/L, antimony ion mass concentration is 45 g/L, current density is 150 A/m², electrolysis temperature is 35 °C, electrolyte circulation speed is 300 mL/min, electrode spacing is 70 mm. The research results show that according to the single point impurity content requirements of 5N grade high purity antimony in

the national standard 'high purity antimony' (GB/T 10117—2021), the impurities that are easy to exceed the standard in the antimony tartrate electrolysis system are mainly arsenic, bismuth, lead and copper. Only regulating the electrolysis process conditions can not achieve the deep removal of the above impurities. Further electrolyte purification measures are needed to ensure the batch stability of high purity antimony products, while the remaining 16 main control impurities can meet the requirements of the national standard Sb-05 by electrolytic refining. Under the optimal electrolysis conditions, the electrolyte is deeply purified with antimony-based adsorbent (polyhydroxyantimonic acid with the main phase of $H_{14}Sb_{14}O_{21}(OH)_{42}$) to obtain cathode antimony with a purity of 99.995% and a dense and bright surface. The average cell voltage is 0.708 V, the current efficiency is 96.27%, and the direct current consumption is 485.75 kWh/t.

Key words: high purity antimony; tartrate salt system; diaphragm electrolytic refining; impurities; removal

欢迎订阅 2027 年《湿法冶金》

《湿法冶金》(双月刊)创刊于 1982 年,全国中文核心期刊,由中国核工业集团有限公司主管、核工业北京化工冶金研究院主办,主要内容涉及有色金属、稀有金属、稀散金属、稀土金属、贵金属的选矿及湿法冶金工艺,相关材料(萃取剂、离子交换树脂、吸附剂、絮凝剂等)的合成工艺,冶金过程自动控制系统,设备及仪器仪表的研发技术,分析测试方法,三废治理、二次资源综合回收流程,是一本湿法冶金技术综合性刊物,可供相关科研、设计、生产人员及高校师生参阅。

《湿法冶金》国内统一连续出版物号 CN 11-3012/TF,国际标准连续出版物号 ISSN 1009-2617,广告发布登记为京通市监广登字 20190002 号,由《湿法冶金》编辑部编辑出版。2027 年定价 25.00 元/期,全年 150.00 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 80-181。编辑部常年办理订刊业务。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开 户 名:核工业北京化工冶金研究院

账 号:0200 0498 0900 8800 221(汇款备注:《湿法冶金》订刊费)

联系电话:010-51674124,51675321

电子邮箱:shifayejin@cnmstc.com

投稿网址:https://sfyj.cbpt.cnki.net

广告联系:13911227093(陈先生)

