碱性体系隔膜电积提取锑工艺的控杂研究

刘浩东[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:针对湿法提锑过程中 Cu、Pb、As、Bi 等关键杂质难以深度脱除的技术瓶颈,开展了碱性体系隔膜电积制备低杂阴极锑的工艺研究。系统分析了 Na_2S-NaOH 碱性体系隔膜电积提锑过程中电流密度、电解温度、电解液循环速度和极间距等单因素条件对阴极锑纯度及典型杂质含量、阴极沉积层表面形貌、电解过程槽电压、电流效率和直流电耗的影响规律。研究结果表明:预电解可显著降低并有效控制电解液中与锑电极电位相近或更正电性的金属杂质,适宜的预电解前处理技术配合最优的碱性隔膜电积工艺,可实现阴极锑中 Cu、Pb、As、Bi 等难脱除杂质的有效控制;在最优工艺条件下,可获得致密光亮、形貌优良、纯度为 98.61%的阴极锑,平均槽电压为 2.3 V,阴极电流效率为 90.93%,直流电耗为 1 667.2 kWh/t,杂质 As 含量满足国标《高纯锑》(GB/T 10117—2021)中 5N 级高纯锑 Sb-05 的单点杂质含量要求,且 Cu、Pb、Bi 的脱除率分别达 66.41%、99.62%、98.56%,可为后续高纯锑低成本制备提供稳定原料。

关键词:锑;碱性体系;隔膜电积;预电解;提取;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)05-0712-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.011

锑是稀缺战略金属,在地壳中丰度为千万分之二至千万分之五。截至 2024 年,全球锑资源储量约为 225.5 万 t,按当前消费量测算,其静态储采比仅余 22 年。凭借在阻燃协同、合成催化、合金强化、耐腐蚀及光电性能等方面的独特优势,锑及其化合物在光伏玻璃、国防军工、生物医药、精密轴承、光电器件、航空及半导体等关键领域发挥着不可替代的作用[1-2]。受限于其金属属性与应用场景,除铅酸蓄电池中的锑可部分回收外,大多数锑产品难以实现有效的再生循环。近年来,随着半导体元器件、红外探测器及相变材料等前沿技术的突破性发展,锑已成为支撑极端环境与超高效能需求的第四代半导体材料中不可或缺的核心元素[3],相继被中国、美国、日本及澳大利亚等多个国家及欧盟列为关键矿产资源。但当前锑产业正面临资源短缺与产能利用失衡的双重困境:一方面,国内锑矿储量持续衰减,新增勘探不足导致资源供应日趋紧张;另一方面,冶炼端产能虽充裕,但因原料短缺,导致行业整体开工率不足 40%。因此,紧扣前沿发展机遇,延伸锑产业链条,攻关高端锑品研发与产业化,已成为提升企业核心竞争力、推动行业转型升级的关键任务。

目前,锑的冶炼及提纯技术主要可归纳为火法和湿法两大类[4-6]。火法冶炼主要是利用三氧化二锑的挥发性,通过挥发焙烧—还原熔炼,以及碱性精炼或电解精炼等工序获得高品质锑锭。而湿法冶炼主要是通过碱性或酸性浸出、净化、电积工序制备粗锑,并结合火法精炼、电解精炼、真空蒸馏或区域熔炼进一步脱除杂质。由于锑与砷(As)、铅(Pb)、铋(Bi)、铜(Cu)等伴生元素化学性质相似、电极电位相近,因此在冶炼过程很难实

收稿日期:2026-05-08;**修订日期**:2026-06-08

基金项目:广西科技重大专项(桂科 AA24263069);建设面向南亚东南亚科技创新中心专项(202303AP140019)。

第一作者简介:刘浩东(1999—),男,硕士,主要研究方向为电化学。

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沉积、大宗固废资源化回收。E-mail:yue_810416@126.com。

现深度脱除[7-11]。尤其是规模化制备高纯锑时，由于上述共伴生杂质脱除难度极大，目前多采用“氯化精馏提纯—氢还原—真空蒸馏/区域熔炼深度纯化”工艺路线。在真空蒸馏方面，砷与锑在高温低压下同步挥发，单一蒸馏难以实现深度脱砷；铅和铋的蒸气压与锑接近，同样难以通过蒸馏有效去除。砷作为高挥发杂质更易进入上部馏出物，可通过分段冷凝与低挥发杂质分流，但砷和铋的去除率可能受限；多温区真空蒸馏路线对铜、铁、镍、铅等低挥发性杂质去除效果显著，但对砷和铋的去除效果相对有限。引入铝并结合多级区域熔炼可在一定程度上强化脱砷，但可能引入新的污染风险，且工艺复杂。针对砷、铋难脱除的问题，已有相关研究将其作为主要控制对象，建立了挥发行为及馏出物平均浓度预测模型，指出铋需通过工况设计与模型化控制进行稳定管理，但现有真空蒸馏技术对砷、铋和铅的深度分离仍存在不足[12-18]。在火法精炼方面，在机械搅拌条件下利用 $NaPO_3$ 或 $SbPO_4$-$NaPO_3$ 复合精炼剂可实现粗锑中铅、镉的选择性造渣分离[19-21]。该类方法对铅的去除较为有效，但对砷和铋的净化能力有限，且多为单一杂质脱除工序，难以在同一环节协同处理多种关键杂质。湿法方面，硝酸浸出可选择性脱除锑氧化物中的砷和铅，砷脱除率可达 86%，铅脱除率可达 98%以上[22-23]；采用 K_2S 硫化共沉淀则能将高纯 Sb_2O_3 中的砷降至极低水平[24]。在含锑溶液水解回收过程中，砷(Ⅴ)和铋的共沉淀及水解行为会造成产物结构改变和纯度下降[25]，氯化锑溶液水解时砷(Ⅴ)与锑(Ⅲ)的并行水解易导致水解产物中砷的夹杂[26]，表明湿法分离实现砷、铋的精准控制仍存在困难。综合来看，现有工艺对铜、铅、砷、铋等关键杂质的脱除各有侧重。真空蒸馏对铜、铁、镍等脱除效果显著，但对砷、铋、铅深度脱除能力不足；火法造渣可脱铅，但对砷、铋作用有限；湿法浸出或沉淀可高效去除氧化物中的砷和铅，使用 Na_2S-NaOH 体系进行电沉积制锑具有一定优势，铜、铅、铋等多种杂质可与硫离子结合生成不溶性硫化物从体系中开路脱除。碱性浸出—电积工艺是从低品位或复杂共伴生多金属锑矿中提取锑的一种清洁、高效且极具推广价值的技术路径。

本研究立足于碱性体系在高效脱除 Cu、Pb、As、Bi 等关键杂质方面的显著优势，提出了一条“预电解净化耦合隔膜电积”的创新技术路线，系统考察了电解工艺参数对技术经济指标、阴极锑纯度及典型杂质脱除效果的影响规律，并确定了最优除杂工艺参数，旨在为高纯锑的低成本制备提供稳定、低杂的金属锑原料保障。

1　试验部分

1.1　试验原料

碱性锑电解液：由三氧化二锑、氢氧化钠和无水硫化钠配制而成，主要化学成分见表 1。配制电解液用三氧化二锑、无水硫化钠纯度均为 3N，氢氧化钠为 AR 级；水为超纯水，由实验室超纯水机（舒活泉 YK-RO-B 型）制备，电导率为 0.054 μS/cm。

表 1　碱性锑电解液的主要化学成分

Table 1　Chemical composition of antimony alkaline electrolyte　　μg/L

Sb*	Cu	As	Bi	Pb
80.24	2 344.11	26 906.78	191.89	286.78

*. 单位为 g/L。

1.2　试验步骤

在恒温水浴和磁力搅拌条件下，将氢氧化钠和无水硫化钠按一定比例溶解于超纯水中，配制成氢氧化钠质量浓度为 25 g/L、无水硫化钠质量浓度为 125 g/L 的基础溶液。待溶质完全溶解后，向该溶液中加入三氧化二锑，在设定温度下持续搅拌以促进溶解反应进行。反应结束后，固液分离，过滤，去除悬浮杂质，所得澄清滤液即为电积试验所需电解液。

采用定制的 120 mm×80 mm×80 mm 亚克力板方形槽作为电解槽，并用特制的阴离子交换膜将电解槽分为阴极室和阳极室，如图 1 所示。将 0.45 L 电解液加入 0.5 L 的电解槽阴极室内，0.2 L 的氢氧化钠溶液加入电解槽阳极室内。采用 50 mm×90 mm 的 304 不锈钢网为阳极，75 mm×72 mm 的 316 L 不锈钢板为阴极，阴极板的有效面积为 50 mm×50 mm，其余非工作区用聚氯乙烯软质透明胶布绝缘。将处理过后的阳极板和阴极板外接 UTP1306S 型直流稳压电源的正极和负极，并通以直流电。在试验过程中，电解槽全程置于 DZKW-4

型水浴锅中，以保证电解过程恒温。采用BT300-02/YZ1515型蠕动泵控制电解液的循环流速，循环方式采用下进上出式。使用聚偏二氯乙烯薄膜覆盖在阴极室表面，使蒸发的电解液能回流，以保证电解液体积稳定在0.45 L。待电积结束后，将阴极锑剥板，用超纯水冲洗、吹干称重，计算电流效率和直流电耗；阳极板用超纯水冲洗、吹干，保存，待下次试验使用。电积过程主要工艺参数见表2。

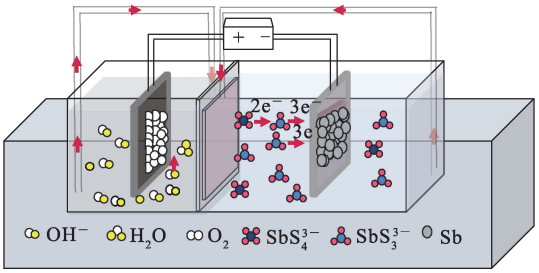


图1 电解装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis device

表2 电积过程主要工艺参数

Table 2 Key process parameters of electrolytic deposition

试验参数	取值范围
电流密度/(A·m^{-2})	50、100、150、200、250
电解温度/℃	40、50、60、70、80
电解液流量/(mL·min^{-1})	50、100、150、200、250
电极间距/mm	35、40、45、50、55

1.3 电解反应原理

电积锑过程中，根据电解液的成分及工艺条件，阴极上可能发生的反应包括金属锑的沉积、氢的析出及电解液成分的分解，具体可能发生的阴极反应如式(1)～(5)所示，可能发生的阳极反应如式(6)～(7)所示。由于溶液中锑配合离子浓度很高，氢离子浓度很低，氢在锑上的超电压又较高，一般阴极反应主要是锑配合离子的还原反应，由于电解过程存在多硫化物的离子穿梭效应，因此还将存在硫元素的还原反应。在阴极上，只有溶液中锑离子的浓度很低时，氢离子才开始还原析出。

$$SbS_4^{3-}+2e^-\longrightarrow SbS_3^{3-}+S^{2-},E^0=-0.61\ V \quad (1)$$

$$SbS_3^{3-}+3e^-\longrightarrow Sb+3S^{2-},E^0=-0.90\ V \quad (2)$$

$$2H_2O+2e^-\longrightarrow H_2+2OH^-,E^0=-0.828\ V \quad (3)$$

$$S_2O_3^{2-}+3H_2O+6e^-\longrightarrow S_2^{2-}+6OH^-,\ E^0=-0.65\ V \quad (4)$$

$$S_2^{2-}+2e^-\longrightarrow 2S^{2-},E^0=-0.524\ V \quad (5)$$

$$S^{2-}-2e^-\longrightarrow S,E^0=-0.59\ V \quad (6)$$

$$4OH^--4e^-\longrightarrow 2H_2O+O_2,E^0=+0.40\ V \quad (7)$$

1.4 分析方法

1.4.1 电解液成分的检测

采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES，美国安捷伦5110)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS，美国安捷伦7800)分析电解液成分。

1.4.2 阴极锑样品制备及表征分析

从阴极板上剥离的阴极锑，用超纯水充分洗涤，清除全部外来污染物及表面余碱后干燥，并用塑封袋包装。采用场发射扫描电镜(德国ZEISS Sigma 300)分析阴极锑表面形貌，采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS，美国Agilent 7800)检测阴极锑杂质元素。

1.4.3 电解经济技术指标的计算

阴极电流效率η根据法拉第定律计算，计算公式如下：

$$\eta=\frac{m}{1.514It}\times 100\% \quad (8)$$

式中：m—阴极锑质量，g；I—电流强度，A；t—电解持续时间，h；1.514—Sb^{3+}的电化学当量，g/(A·h)。

电能消耗是每生产1 t阴极锑所消耗的直流电耗，计算公式如下：

$$W=\frac{1\ 000V}{1.514(\eta/100)}=\frac{66\ 050V}{\eta} \quad (9)$$

式中：W—直流电耗，kW·h/t；V—槽电压，V；η—阴极电流效率，%；1 000—质量单位换算系数。

2 试验结果与讨论

2.1 碱性体系锑电积液的预处理

在电流密度为200 A/m^2、极间距为45 mm、电解温度为60 ℃条件下，分别考察不同电解周期下阴极室电解液中杂质富集程度，结果如图2所

示。电积过程阴极锑中的杂质金属主要是由配制电解液的试剂带入，而研究发现，这主要是因为初始电解液总量相对于刚沉积的阴极锑要大得多。由图 2 可知：阴极室电积液中 Cu、Pb、Bi 质量浓度随电解周期延长而持续下降；As 质量浓度在预电解前期（0～6 h）内，由 26.9 mg/L 降至 25.87 mg/L，降低幅度约 3.83%，但在电解 6～24 h 期间基本保持稳定，平均质量浓度约为 25.97 mg/L，最大波动幅度约 1.08%。不同预电解时间下，阴极锑中典型杂质质量分数变化如图 3 所示。可知：阴极锑中 Cu、Pb、Bi 含量随电解时间延长呈下降趋势，电解 12 h 后产出阴极锑的 Cu、Pb、Bi 质量分数均显著减少；此外，电解 0～24 h 获得的阴极锑中，As 质量分数均在 0.4×10^{-6} 左右波动。综上可知，预电解措施具有明显的净化脱除电解体系中 Cu、Pb、Bi 等典型杂质的效果，而电解液中 As 浓度波动较小。电解12 h后获得的阴极锑形貌比电解 12 h 前的更优（图 4）。

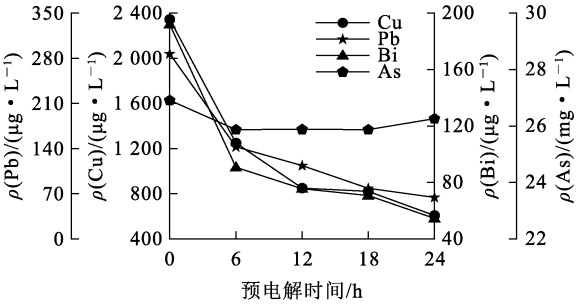


图 2　电解液中杂质质量浓度随预电解时间的变化规律

Fig. 2　Variation of impurity mass concentration in the electrolyte with pre-electrolysis time

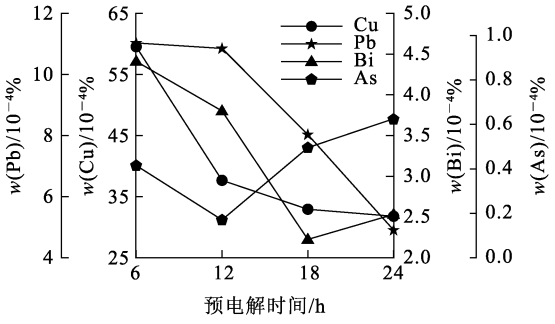
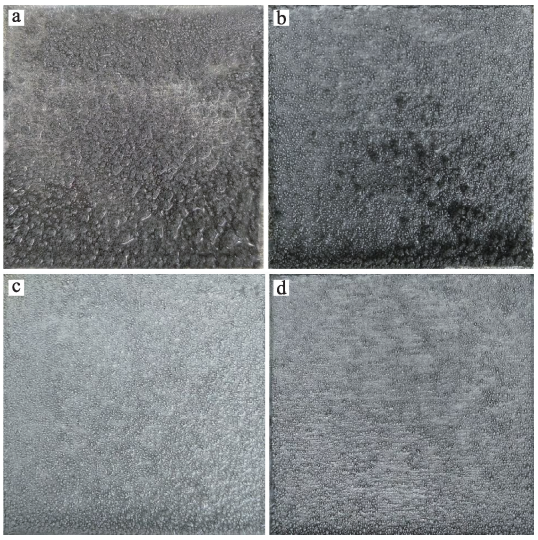


图 3　阴极锑中典型杂质质量分数随预电解时间的变化规律

Fig. 3　Variation of mass fraction of typical impurities in cathode antimony with pre-electrolysis time



a—0～6 h；b—6～12 h；c—12～18 h；d—18～24 h

图 4　不同预电解时间下阴极锑的形貌变化

Fig. 4　Morphological changes of cathodic antimony at different pre-electrolysis times

在电流密度为 200 A/m²、极间距为 45 mm、电解温度为 60 ℃条件下预电解。根据测定的电流效率计算结果可知，锑离子贫化速度约为 1.5 g/(L·h)，电解 12 h 后阴极室电解液中锑离子质量浓度从初始时的 80 g/L 降至 60 g/L 左右。虽然预电解 12 h 会消耗电解液总量中约 25%的锑，但这不仅能降低杂质元素浓度，同时还有助于改善阴极锑形貌。由于初始电解液中锑质量浓度较高，在本电解周期内终点锑质量浓度可控制在不低于 20～30 g/L，因此锑离子浓度能完全满足后续试验需求，确保阴极上获得结晶致密、形貌优良的锑沉积层。预电解所产出的锑可达到精锑标准，能直接用于熔炼铸锭。阳极室中使用的不锈钢网型号为本研究团队专利型号，其可通过调控不锈钢中铬、镍、锰含量（铬 18%～20%、镍 8%～10.5%、锰≤2%），降低阳极析氧过电位，避免阳极发生钝化。综合考虑，确定适宜的电解液预电解时间为 12 h。

2.2　碱性体系锑电沉积脱杂工艺研究

2.2.1　电流密度的影响

采用预电解 12 h 后的电积液作为电解液，在电解温度为 60 ℃、极间距为 45 mm、流量为 200 mL/min条件下，考察电流密度对阴极锑中典型杂质质量分数的影响，结果如图 5 所示。分别控制电流密度为 50、100、150、200 和250 A/m²，

为保证阴极锑的质量基本相同，上述电流密度对应的电解时间分别为 24、12、8、6 和 4.8 h。

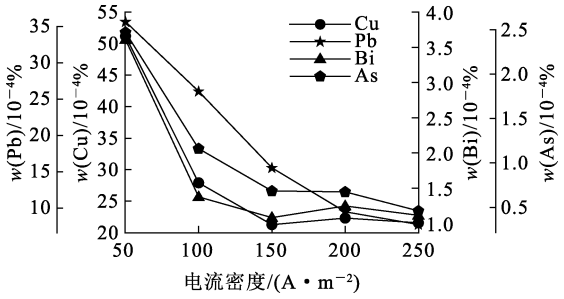


图 5 电流密度对阴极锑中典型杂质质量分数的影响

Fig. 5 Effect of current density on mass fraction of typical impurities in cathode antimony

由图 5 可知：随电流密度增大，阴极锑中铅、铋、砷、铜质量分数均呈下降趋势。当电流密度为 50 A/m² 时，Pb 质量分数远高于预电解产品中的 Pb，这是因为预电解与正式电解在电流密度、电解时间等工艺条件上存在差异，而不同杂质在阴极的共沉积行为受电流密度变化影响显著，较低电流密度下铅的析出过电位更易达到，导致其在阴极锑中的夹带量增大。这表明该条件下不利于铅的脱除，其他含量高于预电解产品的元素同理。当电流密度为250 A/m² 时，阴极锑中铅、砷质量分数最低，分别为 9.4×10^{-4}% 和 0.46×10^{-4}%；当电流密度为 150 A/m² 时，阴极锑中铜、铋质量分数最低，分别为 21×10^{-4}% 和 1.1×10^{-4}%。这主要归因于溶液中的杂质离子浓度远低于锑离子浓度，其在阴极表面的沉积主要受扩散控制。随电流密度增大，锑配合离子在阴极上的还原速率加快，单位时间析出的金属锑量增大，而杂质离子因浓度低、迁移动力相对不足，在阴极上共沉积的数量相应减少。

电流密度对阴极锑的纯度、电流效率、槽电压、直流电耗的影响如图 6 所示。可知：随电流密度增大，阴极锑纯度变化规律较复杂，在电流密度为 100 A/m² 时纯度最高，这是由硫和氧等非重点关注的元素质量分数变化所致；随电流密度增大，槽电压和电流效率均逐渐增大，当电流密度增至 200 A/m² 后，电流效率趋于稳定，基本保持在 93%；在槽电压和电流效率共同影响下，直流电耗在电流密度为 200 A/m² 时最小，为1 607 kWh/t。在锑的电解过程中，较高的阴极电流密度可加速电化学反应进程，使阴极表面锑的形核和生长更易进行，有助于阴极锑表面形成更加致密平整的沉积层。综合考虑，确定适宜的阴极电流密度为 250 A/m²。

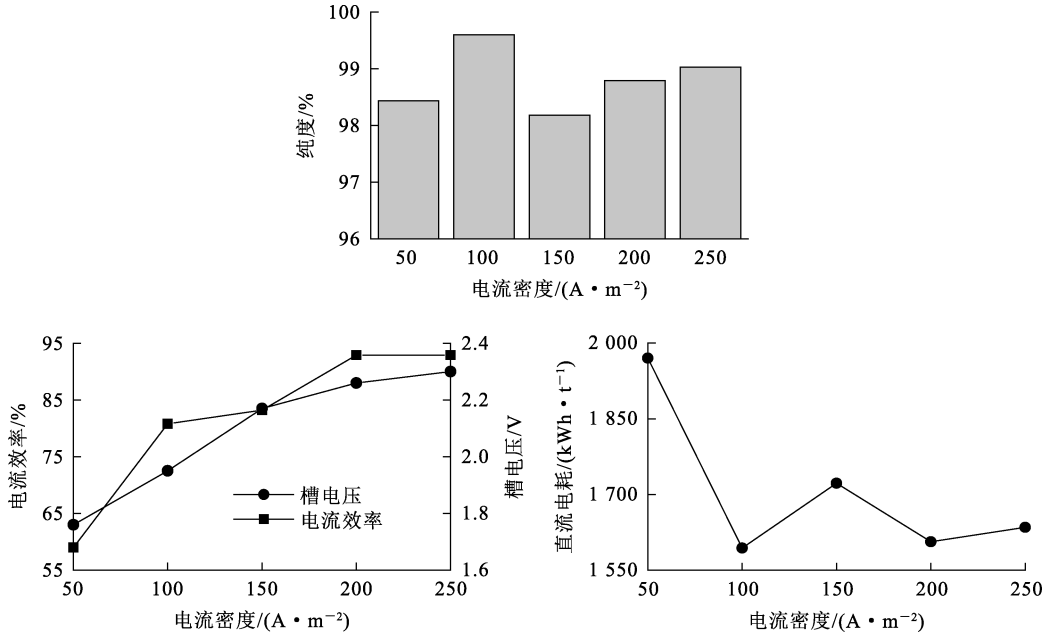


图 6 电流密度对阴极锑纯度、电流效率、槽电压和直流电耗的影响

Fig. 6 Effects of current density on cathode antimony purity, current efficiency, cell voltage and DC power consumption

2.2.2　电解温度的影响

采用预电解 12 h 后的电积液作为电解液，在阴极电流密度为 250 A/m²、极间距为45 mm、流量为 200 mL/min、电积周期为 4.8 h 条件下，控制电解温度范围为 40～80 ℃，考察电解温度对阴极锑典型杂质质量分数的影响，结果如图 7 所示。

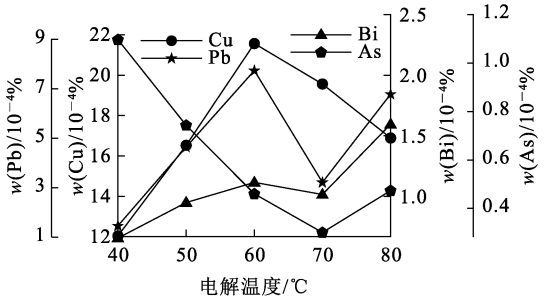


图 7　电解温度对阴极锑中典型杂质质量分数的影响

Fig. 7　Effect of electrolysis temperature on mass fraction of typical impurities in cathode antimony

由图 7 可知：随电解温度升高，阴极锑中铜质量分数先升高后降低，这主要是由于铜的电极电位较锑更正，其在阴极与锑共沉积的机制包含电沉积和置换反应两种路径，温度升高会使硫化铜溶度积增大、铜离子扩散速度加快，导致阴极锑中铜质量分数在初期逐渐上升，但体系内铜离子质量分数相对较低，而温度升高也会同步促使锑沉积速度加快，通过竞争析出效应限制铜在阴极表面的附着，最终使铜质量分数回落；温度≤70 ℃时，阴极锑中铅质量分数变化规律与铜的相似，但温度升至 80 ℃时，铅质量分数升高，这是由于阴极沉积层结构疏松度显著提升，大幅促进硫化铅在阴极锑内部的机械包埋；锑、砷和铋属于同一主族，化学性质相近，但阴极锑中砷和铋质量分数随温度的变化趋势相反，这可能是因为随温度升高，有利于砷进一步氧化为五价砷，进而生成砷酸锑或锑酸砷沉淀并从电解液中定向脱除，而阴极锑中铋质量分数随温度升高而逐渐升高，这主要是因为随温度升高，硫化铋在电解液中的溶度积增大，溶解进电解液中的铋离子浓度同步升高，最终在阴极发生共沉积。综上，在该电解体系下，低温条件对脱除铜、铅、铋效果显著，而脱砷则在较高温度环境下更有利。试验中发现，阴极锑形貌在温度高于 60 ℃后劣化，这主要是因为电解温度过高时，阴极锑沉积层组织较疏松，难溶杂质在阴极表面被包埋的可能性更大。温度变化对阴极锑纯度、电流效率、槽电压、直流电耗的影响如图 8 所示。

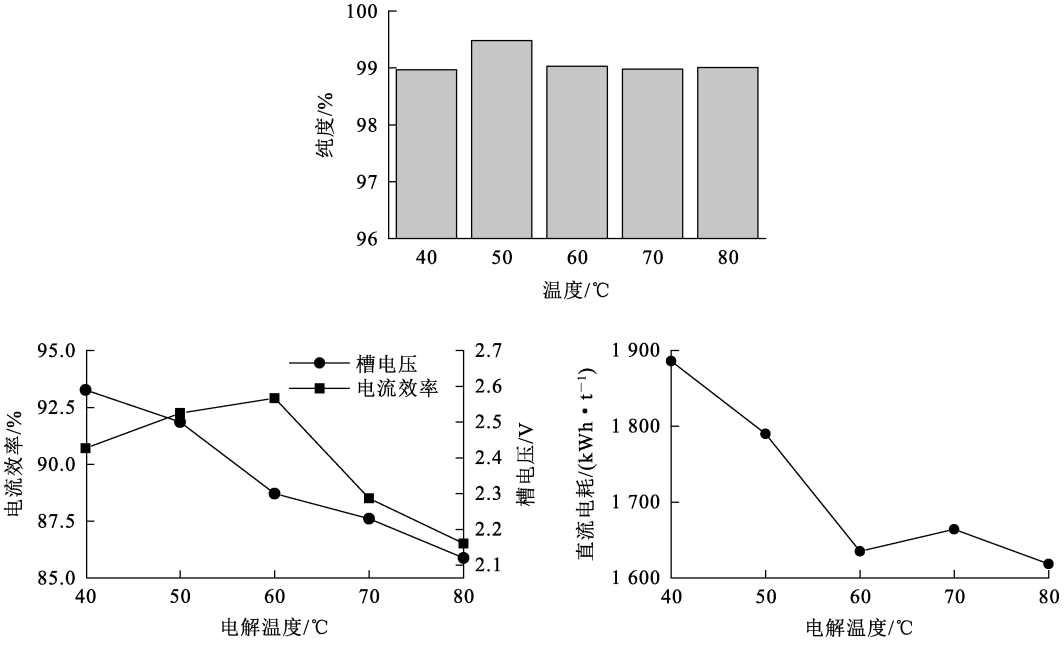


图 8　电解温度对阴极锑纯度、电流效率、槽电压、直流电耗的影响

Fig. 8　Effect of electrolysis temperature on cathode antimony purity, current efficiency, cell voltage and DC power consumption

由图 8 可知，电解温度为 40 ℃时，除砷以外的其他杂质质量分数均最低（图 7），但阴极锑纯度未达最高，这主要是受硫和氧等非重点关注的元素质量分数变化的间接影响；随温度升高，平均槽电压逐渐减小，这是因为温度升高可显著提升电解液电导率，进而降低槽电压；温度由 40 ℃升至60 ℃时，电流效率逐渐增大，但继续升高温度，电流效率呈降低趋势，这主要是因为升温初期可加速阴极锑还原析出速度，而温度超过 60 ℃后，阴极沉积层较疏松，既会加速阴极沉积层对杂质的包埋夹带，也会促进析氢副反应的发生，最终导致电流效率回落；在槽电压和电流效率的共同作用下，直流电耗随温度升高整体呈逐渐降低的变化趋势。

综上可知，低温虽有利于铜、铅、铋的脱除，但砷的脱除需在较高温度下进行。考虑到砷是后期酸性体系锑电解精炼中最难控制的杂质，若在碱性电积阶段未能有效脱除，将大幅增加后续提纯难度，因此应优先保障砷的深度脱除。综合确定适宜的电解温度为 70 ℃。

2.2.3 电解液流量的影响

采用预电解 12 h 后的电积液作为电解液，在阴极电流密度为 250 A/m^2、极间距为 45 mm、温度为 70 ℃，电积周期为 4.8 h 条件下，控制电解液流量为 50～250 mL/min，考察电解液流量对阴极锑中典型杂质质量分数的影响，结果如图 9 所示。电解液流量对阴极锑纯度、电流效率、槽电压、直流电耗的影响如图 10 所示。

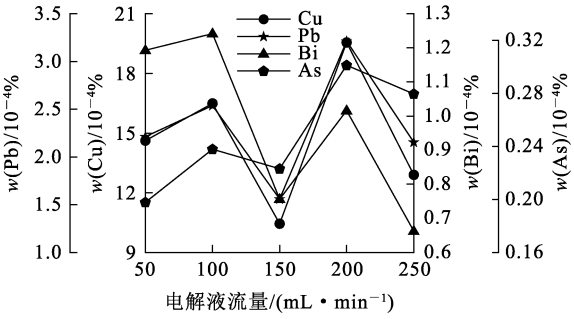


图 9 电解液流量对阴极锑中典型杂质质量分数的影响

Fig. 9 Effect of electrolyte flow rate on content of impurity elements in cathode antimony

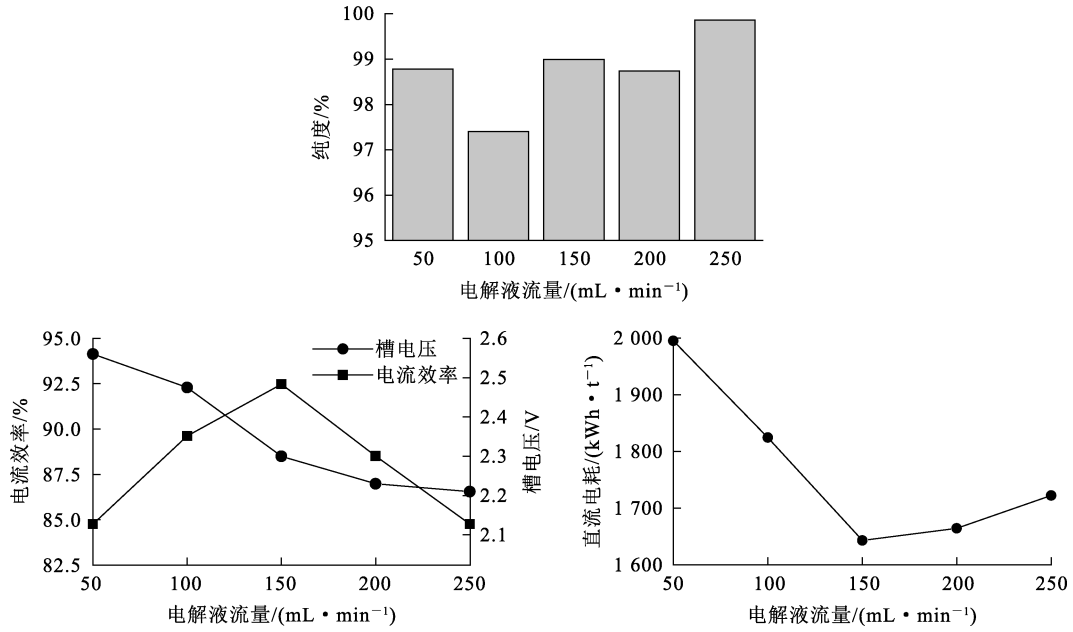


图 10 电解液流量对阴极锑纯度、电流效率、槽电压及直流电耗的影响

Fig. 10 Effects of electrolyte flow rate on cathode antimony purity, current efficiency, cell voltage and DC power consumption

由图 9 可知，阴极锑中铜、铅、砷、铋质量分数在电解液流量增大呈非单调性、波动性变化趋势。结合不同流量下获得的阴极锑形貌分析可知：当电解液流量为 50 和100 mL/min时，阴极锑形貌较差，且部分阴极板面未沉积锑，板面出现大量包丁；电解液流量为 150 mL/min 时，阴极锑板面平整、致密且包丁较少，但超过 150 mL/min 后，阴极锑表面致密但包丁数量明显增加，分布范围更广。这可能是因为流量较慢时，锑离子不能及时补充到阴极表面，单位时间生成的晶核数量较少，晶粒突起使电流密度线集中，加剧包丁的生成和杂质共沉积；当流量增加时，锑离子和杂质离子传质均加快，有效缓解阴极表面浓差极化，阴极锑表面沉积质量得到改善；当电解液流量过大（超过 150 mL/min）时，强制对流促使已形成的晶核返溶，导致阴极沉积质量劣化，包丁数量增加。由图 10 可知，电解液流量增大，促进了金属离子的迁移，降低了电解液电阻，使得槽电压和直流电耗均逐渐降低。综合考虑，确定适宜的电解液流量为 150 mL/min。

2.2.4　极间距的影响

采用预电解 12 h 后的电积液作为电解液，在阴极电流密度为 250 A/m^2、流量为 150 mL/min、温度为70 ℃，电积周期为 4.8 h 条件下，控制极间距为35～55 mm，考察极间距对阴极锑中典型杂质质量分数的影响，结果如图 11 所示。极间距对阴极锑纯度、电流效率、槽电压及直流电耗的影响如图 12 所示。

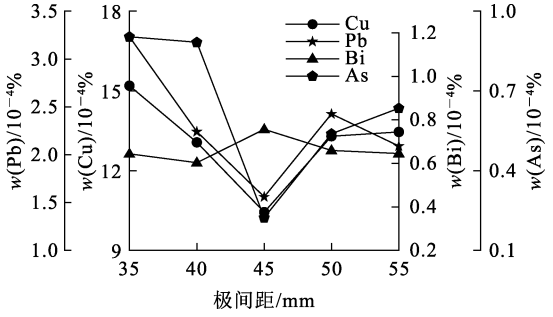


图 11　极间距对阴极锑中典型杂质质量分数的影响

Fig. 11　Effect of electrode spacing on content of impurity elements in cathode antimony

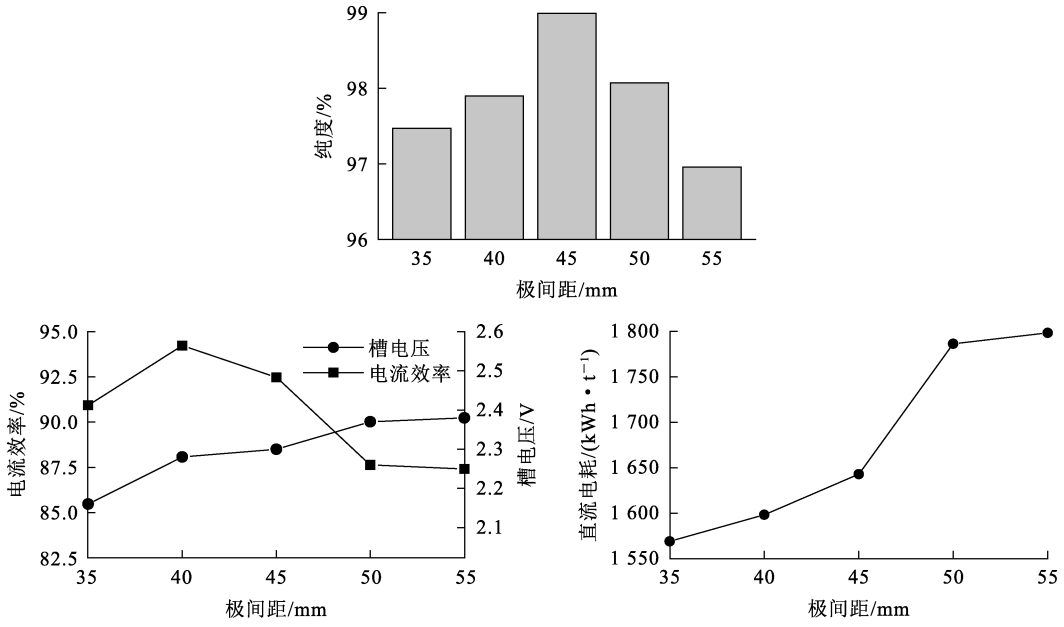


图 12　极间距对阴极锑纯度、电流效率、槽电压及直流电耗的影响

Fig. 12　Effects of electrode spacing on cathode antimony purity, current efficiency, cell voltage and DC power consumption

由图 11、12 可知：极间距为 45 mm 时，阴极锑纯度最高且杂质铜、铅、砷质量分数均最低，而铋质量分数最高，但从整体来看，铋质量分数变化较小；槽电压随极间距增大而增大；当极间距从 35 mm 增至 40 mm 时，电流效率随极间距增大而增大，但进一步增大极间距，电流效率逐渐降低。

这是因为随极间距增大，离子由阳极扩散到阴极的通道变长，电解液电阻增加，导致槽电压升高。适宜的极间距有利于阻止杂质离子扩散到阴极表面还原，降低副反应发生；但极间距过大会使阴极表面锑离子贫化加剧，叠加槽电压增大，促使阴极过电位升高，同时促进副反应发生，降低阴极电流效率。由图 12 还可知，随极间距增大，直流电耗逐渐增大。综合考虑，确定适宜的极间距为 45 mm。

2.3 最优条件试验

根据上述单因素条件试验结果，确定碱性体系锑电沉积最优的电解工艺参数为：以阴离子膜为隔膜、预电解 12 h 后的电积液作为电解液，电流密度 250 A/m^2，电解温度 70 ℃，电解液流量 150 mL/min，极间距 45 mm。在此条件下进行 2 组平行试验，所得产品编号分别记作为 1# 和 2#。阴极锑产品成分及电解技术经济指标与国标《高纯锑》(GB/T 10117—2021)中 5N 级高纯锑 Sb-05 的对比结果见表 3。可以看出：在最优条件下，阴极锑纯度最高达 98.61%，Pb、Bi、Cu、As 等典型杂质质量分数均控制在较低水平。获得的阴极锑表面光滑、结晶致密，形貌如图 13 所示。

表 3 最优条件下所得阴极锑成分及电解技术经济指标

Table 3 Cathode antimony composition and technical and economic indicators of electrolysis obtained under optimal conditions

序号	w(Sb)/%	$w_B/10^{-4}$%				电解经济指标		
		As	Cu	Bi	Pb	槽电压/V	电流效率/%	直流电耗/(kWh·t^{-1})
国标中 5N 级高纯锑 Sb-05	99.999	1.00	0.05	0.20	0.2	—	—	—
1# 阴极锑	97.14	0.54	8.28	0.60	1.72	2.28	90.04	1 672.53
2# 阴极锑	98.61	0.37	9.86	0.58	1.95	2.31	91.81	1 661.87

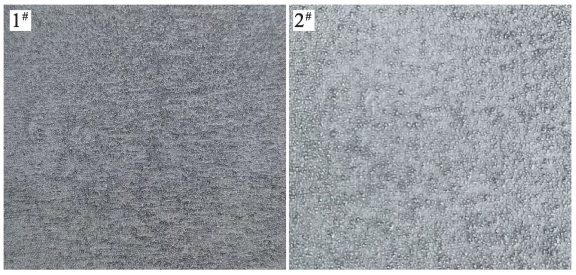


图 13 阴极锑形貌

Fig. 13 Morphology of cathode antimony

3 结论

针对湿法提锑过程中 Cu、Pb、As、Bi 等杂质难以深度脱除问题，开展了 Na_2S-NaOH 碱性体系隔膜电积提取锑工艺的控杂研究，主要结论如下：

1)预电解处理可显著降低碱性锑电解液中 Cu、Pb 等典型杂质浓度，预电解耦合隔膜电积工艺可获得金属杂质质量分数极低的阴极锑。

2)针对碱性电积提锑工艺，最优的电解工艺条件为：以阴离子膜为隔膜、预电解 12 h 后的电积液为电解液，阴极电流密度 250 A/m^2，电解温度 70 ℃，电解液流量 150 mL/min，极间距 45 mm。在此条件下，可获得表面致密平整的阴极锑产品，平均槽电压为 2.3 V，电流效率为 90.93%，直流电耗为 1 667.2 kWh/t，阴极锑纯度达 98.61%，其中 As 含量满足国标《高纯锑》(GB/T 10117—2021)中 5N 级高纯锑 Sb-05 的单点杂质含量要求，Bi、Pb、Cu 质量分数分别低于 0.6×10^{-4}%、2.0×10^{-4}% 和 10×10^{-4}%，可为后续高纯锑生产提供低杂金属锑原料。

参考文献：

[1] Perpetua Resources. Antimony: a Critical Metalloid for manufacturing, national defense and the next generation of energy generation and storage technologies[R/OL]. 2021-12-05. https://perpetuaresources.com/wp-content/uploads/Antimony-White-Paper.

[2] Van den Brink S, Kleijn R, Sprecher B, et al. Resilience in the antimony supply chain[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 186: 106586.

[3] Jaworski C M, Tobola J, Levin E M, et al. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride[J]. Physical Review: B, 2009, 80(12): 125208.

[4] Ling Hongbin, Malfliet A, Blanpain B, et al. A review of the technologies for antimony recovery from refractory ores and metallurgical residues[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2024, 45(3): 200-224.

[5] Dembele S, Akcil A, Panda S. Technological trends, emerging applications and metallurgical strategies in antimony recovery from stibnite[J]. Minerals Engineering, 2022, 175: 107304.

[6] Moosavi-Khoonsari E, Mostaghel S, Siegmund A, et al. A review on pyrometallurgical extraction of antimony from primary resources: current practices and evolving processes [J]. Processes, 2022, 10(8): 1590.

[7] 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, 2024, 219: 112736.

[8] Cao Pan, Han Jibiao, Ma Jinping, et al. The separation behavior of antimony and arsenic in the process of one-step separation of lead-antimony-arsenic alloy by vacuum method[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 382: 136002.

[9] Dupont D, Arnout S, Jones P T, et al. Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, 2(1): 79-103.

[10] 郑金旺. 铜电解精炼过程中砷、锑、铋的危害及脱除方式的进展[J]. 铜业工程, 2002(2): 17-20.
Zheng Jinwang Harmfulness of as, sb and bi in copper electrolysis and the development of removal method[J]. Copper Engineering, 2002(2): 17-20.

[11] 张晓瑜. 铜电解精炼过程中砷锑铋杂质分布及其脱除研究[D]. 西安：西安建筑科技大学, 2014.

[12] Zhang Xiaoxin, Friedrich S, Friedrich B, et al. Separation behavior of arsenic and lead from antimony during vacuum distillation and zone refining[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 4386-4398.

[13] Zheng Lin, Zhang Lei, Li Jiaxuan, et al. Exploring arsenic removal behavior in purification process of antimony metal through vacuum volatilization[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 349: 127797.

[14] Li Jiaxuan, Zhang Lei, Sun Yanrong, et al. One-step purification of crude antimony by vacuum distillation-selective condensation[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 381: 135477.

[15] Chen Liangliang, Wang Yanan, Kong Lingxin, et al. Sustainable antimony upgrading through multi-zone vacuum distillation: eliminating chemical reagents in 4N purity metal production[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 382(4): 135966.

[16] Li Yaxing, Li Zongbo, Wang Richu, et al. The separation behavior of impurity in antimony during vacuum distillation[J]. Vacuum, 2023, 211: 111669.

[17] Zheng Lin, Zhang Lei, Zhou Yi, et al. New approach to predict impurity mass concentration in high-purity antimony metal prepared by vacuum distillation[J]. Vacuum, 2024, 226: 113285.

[18] Selivanov E N, Sergeeva S V, Korolev A A, et al. Impurity distribution during electrolytic refining of antimony[J]. Metallurgist, 2021, 64(11/12): 1198-1207.

[19] Ye Longgang, Hu Yuejie, Xia Zhimei, et al. Separation of lead from crude antimony by pyro-refining process with $NaPO_3$ addition[J]. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2016, 68(6): 1541-1546.

[20] Ye Longgang, Yang Shenghai, Tang Chaobo, et al. Lead removal from crude antimony in the pyrometallurgical refining process by using $NaPO_3$[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(11): 1429-1433.

[21] Tang Shiyang, Yang Jianguang, Nan Tianxiang, et al. Technical application of removing lead and cadmium from crude antimony by $SbPO_4$-$NaPO_3$ composite refining agent[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2025, 42(3): 1837-1846.

[22] Ling Hongbin, Malfliet A, Blanpain B, et al. Selective removal of arsenic from crude antimony trioxide by leaching with nitric acid[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119976.

[23] Shen Zhikun, Ma Baozhong, Zhang Yang, et al. Efficient removal and recovery of lead from high arsenic antimony oxide powder[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 191: 1804-1815.

[24] Zhu Jiangling, Wang Gang, Xiang Hongjie, et al. Eliminating arsenic impurities from high-purity antimony trioxide through potassium sulfide co-precipitation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125920.

[25] Díaz-Gutiérrez E, Hernández-Saz J, Maldonado Calvo J A, et al. Role of arsenic(Ⅴ) and bismuth in the recovery of antimony by hydrolysis and precipitation from eluates produced during copper electrorefining[J]. Hydrometallurgy, 2025, 237: 106548.

[26] Feng Wenyu, Kong Junfeng, Liu Jiagen, et al. The hydrolysis behavior of antimony trichloride and phase transformation mechanism of hydrolysates with the effect of arsenic [J]. JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2024, 76(8): 4617-4627.

Impurity Control in Antimony Extraction by Diaphragm Electrowinning in Alkaline System

LIU Haodong[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. *Faculty 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: To address the technical bottleneck of deep removal of key impurities such as Cu, Pb, As and Bi in the hydrometallurgical extraction of antimony, a process for producing low-impurity cathode antimony by diaphragm electrowinning in alkaline system was investigated. The effects of single-factor conditions, including current density, electrolysis temperature, electrolyte circulation rate, and electrode spacing, on the purity of cathode antimony and typical impurity content, surface morphology of the cathode deposit, cell voltage, current efficiency, and DC power consumption during the diaphragm electrowinning process in Na_2S-NaOH alkaline system were systematically analyzed. The results show that pre-electrolysis can significantly reduce and effectively control metal impurities with electrode potentials close to or more positive than that of antimony in the electrolyte. The appropriate pre-electrolysis pretreatment technology combined with the optimal alkaline diaphragm electrowinning process can achieve effective control of difficult-to-remove impurities such as Cu, Pb, As, and Bi in cathode antimony. Under the optimal process conditions, a dense, bright cathode antimony with excellent morphology and a purity of 98.61% can be obtained, with an average cell voltage of 2.3 V, a cathode current efficiency of 90.93%, and a DC power consumption of 1 667.2 kWh/t. The impurity As content meets the single impurity content requirement of 5N-grade high-purity antimony Sb-05 specified in the national standard "High Purity Antimony" (GB/T 10117—2021), and the removal rates of Cu, Pb, and Bi reach 66.41%, 99.62%, and 98.56%, respectively, which can provide stable raw materials for the subsequent low-cost preparation of high-purity antimony.

Key words: antimony; alkaline system; diaphragm electrowinning; pre-electrolysis; extraction; impurity removal