氰化镀锌工艺无氰化的研究

李凤海，刘晓星，李静

大连海事大学环境科学与工程学院，辽宁大连（116026）

E-mail: lifenghai@yahoo.com.cn

摘要: 国家发改委 40 号令要求 2006 年底淘汰氰化物镀锌工艺。大连市采用氰化镀锌工艺的企业较多，氰化电镀液用量很大，很难将这一工艺全部直接淘汰。本文提出了一种将氰化镀锌工艺进行无氰化的方案。实验证实该方案成本低，对环境污染小，经济合理，便于推广，符合大连地区实际要求，有利于清洁生产，是现阶段氰化镀锌工艺向无氰化镀锌过渡的一种十分可行的方法。

关键词: 氰化镀锌 碱性锌酸盐镀锌 镀锌无氰化 清洁生产

1. 引言

剧毒物质氰化钠在氰化镀锌工艺中被大量使用，使用量约占所有氰化镀种的 70%，淘汰氰化镀锌工艺是实现电镀行业清洁生产的一条重要途径。国家发改委第 40 号令要求 2006 年底淘汰含氰镀锌工艺[1]。

淘汰氰化镀锌工艺可以通过新配无氰电镀槽液和将现有氰化镀锌槽液逐步转化为无氰镀锌槽液两种方法来实现。大连市电镀行业的氰化镀锌槽液现有 1000 吨左右，如采用前一种方法，将现有槽液直接作为废水处理需花费几千万元，且处理难度很大，不但增加了电镀企业的运行成本，同时也可能给环境带来很大影响，不符合清洁生产的要求。因此，有必要考虑将现有氰化镀锌槽液逐步转化为无氰镀锌槽液，使氰化物在电镀生产过程中逐渐消耗掉。

目前无氰镀锌工艺有碱性锌酸盐镀锌、氯化钾镀锌、硫酸盐镀锌等方法。其中碱性锌酸盐镀锌的工艺和设备与氰化镀锌最为相近。本研究将氰化镀锌工艺向碱性锌酸盐镀锌工艺的转化作为研究内容。

氰化镀锌槽液主要成分为氧化锌、氰化钠、氢氧化钠、添加剂。碱性锌酸盐镀锌镀液主要成分为氧化锌、氢氧化钠、添加剂。下表列出了现有氰化镀锌工艺和碱性锌酸盐镀锌工艺的主要成分和工艺参数。

表 1 氰化镀锌与碱性锌酸盐镀锌的主要成分及电镀工艺参数

镀锌液组成及工艺条件	现有氰化镀锌		碱性锌酸盐镀锌
ZnO / g • L^{-1}	10～25	14～16	8～12
NaCN/ g • L^{-1}	15～45	15～26	0
NaOH/ g • L^{-1}	90～110	110～120	100～120
光亮剂 ml • l^{-1}	4～6①	4～7①	4～6②
添加剂 ml • l^{-1}			5～10③
温度 / ℃	10～45	15～35	10～40
阴极电流密度 / A • dm^{-2}	1～5	1～5	1～4

①为哥伦比亚 750 光亮剂或 HT 等其他同类产品；②为哥伦比亚锌酸盐镀锌光亮剂或其

他同类产品；③为哥伦比亚锌酸盐镀锌添加剂或其他同类产品；

氰化镀锌中 CN^-离子络合 Zn^{2+}离子形成 $Zn(CN)_4^{2-}$，提高了 Zn^{2+}阴极极化电位，使得镀层结晶细致、光亮；氢氧化钠则起着辅助络合剂和导电盐的作用。碱性锌酸盐镀锌工艺中氢氧化钠做为主络合剂和导电盐，通过添加光亮剂或添加剂来获得光亮、细致镀层。两种工艺不同之处主要在于碱性锌酸盐镀锌工艺不使用氰化钠，而是通过添加的光亮剂吸附在阴极表面，阻挡 Zn^{2+}放电，提高阴极极化从而获得良好的镀层。

大连市主要电镀厂氰化镀锌槽液使用时间长，杂质含量很高。碱性锌酸盐镀锌工艺对杂质控制比较严格，氰化镀锌槽液停止添加氰化钠后，槽液对于铅、铁等络合能力降低，杂质放电电位降低，严重影响电镀产品的质量。去除杂质已成为在降氰过程中保证电镀质量的关键因素。

因此，我们提出了氰化镀锌向碱性锌酸盐镀锌工艺转化的思路：在镀液中停止添加氰化钠和氧化锌，正常电镀，在镀液中加入转化剂（自制的转化剂），定期加入适量除杂剂，同时使用过滤机过滤槽液。氰化槽液中氰化物在电镀生产中逐渐减少，直至消耗完全，从而实现氰化镀锌工艺的无氰化。

2. 实验

2.1 实验药品和设备

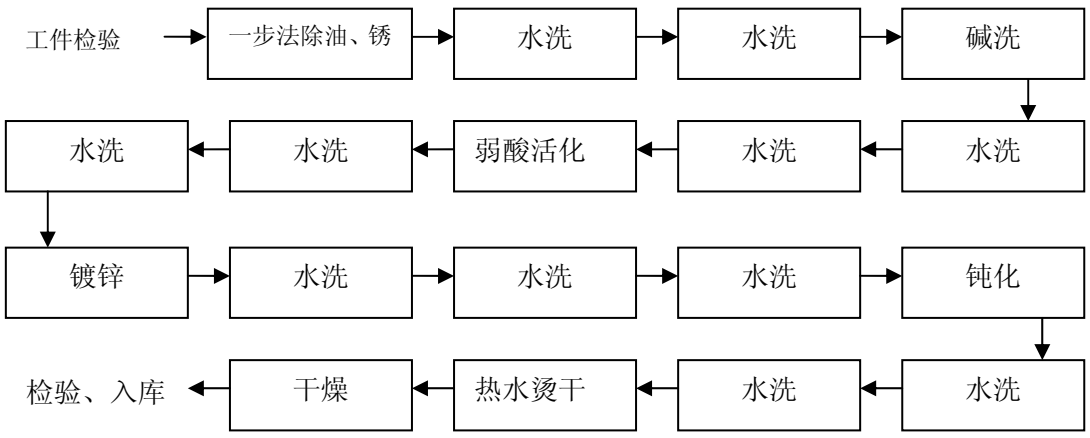
电镀槽液、氢氧化钠、锌粉、转化剂（主要成分络合剂）、盐酸、10％酒石酸钾钠、缓冲溶液 PH=10、1+9 甲醛溶液、铬黑 T、0.05mol/lEDTA 溶液、10％碘化钾溶液、25％氢氧化钠、0.1mol/L 硝酸银、10％氯化钡、0.1mol/L 硝酸银、麝香草酚酞指示剂、Hull 槽、直流电源、过滤器。

2.2 实验方案

停止添加氰化钠及氧化锌，正常电镀，定期分析镀液中主要成分含量，使用 Hull 槽实验确定加入转化剂的最佳量及电镀工艺参数，在镀槽中按最佳比例调整氢氧化钠和转化剂加入量。定期加入 1.5～2.5g/L 锌粉（或适量除杂剂）或以低电流密度（0.5A～1A·dm-2）电解槽液以除去杂质，同时使用过滤机过滤槽液。槽液中氰化物逐渐消耗，直至消耗完全，实现氰化镀锌工艺的无氰化。

2.3 结果与讨论

2.3.1 转化后镀锌工艺流程



2.3.2 最佳电镀条件及镀液成分变化趋势

本研究对电镀最佳实验条件进行了探讨，在转化实验过程中，氰化物含量减少，使用 Hull 槽调整并测定了不同浓度的氰化物的氧化锌、氢氧化钠和转化剂最佳含量（见表 2）。

表 2　不同氰化物含量的最佳电镀条件

氰化物/ g • L^{-1}	>10	10－5	<5
氧化锌/ g • L^{-1}	10～15	8～12	8～10
氢氧化钠 / g • L^{-1}	60～100	80～120	100～130
光亮剂 / g • L^{-1}	4～6	4～6	4～6
深镀能力	优良	优良	优良
分散能力	优良	优良	优良
电流效率	70%	75%	80%以上
温度 / ℃	10～45	10～45	10～45
阴极电流密度 / A • dm^{-2}	1～3	1～3	0.5～3
镀层质量	优良	优良	优良

电镀槽液中 CN^-、OH^-、转化剂与 Zn^{2+}形成了 Zn（CN）4^{2-}、Zn（$OH）_4^{2-}$、Zn［（CN）$_3$（OH）］$^{2-}$、Zn［（CN）$_2$（$OH）_2$］$^{2-}$、Zn［（CN）（$OH）_3$］$^{2-}$、Zn^{2+}m［转化剂］n 等多元络合物[2]。这些络合物相互转化，在溶液中共同作用。随着氰化物含量减少，络合物类型逐渐转向 Zn（$OH）_4^{2-}$，槽液络合能力变弱，杂质离子析出，Zn（$OH）_4^{2-}$的放电超电压低，锌离子容易放电，镀层变粗。所以必须提高氢氧化钠和转化剂的含量。

Zn^{2+}与转化剂结合为放电超电压较高的络合物，从而使 Zn^{2+}的放电超电压升高，镀层结晶细致。氢氧化钠逐步取代氰化钠成为电镀溶液中的主盐和导电盐；转化剂成为镀液中的辅助络合剂，起到调节的作用。

2.3.3 氰化物的消耗

消耗的途径主要有镀件带出和阳极放电消耗：

（1）镀液带出由生产量和镀件形状以及操作条件决定。一般滚镀锌带出液量最大，镀锌自动线带出量最小。根据某电镀厂一条挂镀锌自动生产实测，镀件带出液约 200ml/m^2,产量 400m^2 / 天,槽液容积 8000L，计算得每天带出液约占槽液总体积的 1%，一般正常生产时每天带出液量占整个镀槽的 1～3%左右。镀件带出液随清洗水进入废水处理系统，一般采用化学进行处理。以碱性氯化法破氰[3]为例，其反应如下：

$CN^-+ClO^-+H_2O=CNCl+2OH^-$

$CNCl+2OH^-=CNO^-+Cl^-+H_2O$

$2CNO^-+3ClO^-+H_2O=2CO_2\uparrow+N_2\uparrow+2OH^-+3Cl^-$

（2）电镀阳极消耗[4]是氰化物减少的另一个途径，其基本原理是直接电化学氧化还原过程。具体反应如下：

$CN^-+2OH^-−2e=CNO^-+H_2O\uparrow$

$2CNO^-+4OH^-−6e=2CO_2\uparrow+N_2\uparrow+2H_2O$

氰化物含量随着电镀生产而组建消耗减少，一般经过 1 至 2 个月，氰化物含量可由 20g / L 降至 5g / L 以下。

3. 总结

通过试验将氰化镀锌工艺转化为一种全新的碱性镀锌工艺。这种工艺不同于传统的碱性锌酸盐镀锌工艺，它采用氢氧化钠作为主络合剂和导电盐，添加另外一种络合剂作为辅助络合剂，二者共同作用，从而最终取代镀液中的氰化钠。该工艺转化的费用较直接新配制槽液费用少，且对环境的影响小。工艺具有镀液成份简单、对设备腐蚀性小、镀层结晶细致光亮、质量接近氰化镀锌镀层、镀液分散能力和深镀能力好、废水处理简单、可以使用氰化物原有设备的优点。转换后不使用氰化钠，无挥发性气体产生，从而极大地改善了车间的环境，从源头消减了污染物的产生，充分体现了清洁生产的思想。

参考文献

[1] 国家发展和改革委员会第 40 号令《产业结构调整指导目录(2005 年本)》.第三类（十五）
[2] 方景礼.多元络合物电镀［M］.北京：化工出版社，2001.
[3] 祝天林.含氰废水的处理和综合利用［J］.资源节约和综合利用，2000，6（2）：32－34.
[4] 安成强 崔作兴.电镀三废治理技术［M］.北京：国防工业出版社，2002.

Research of Non-cyanide for Cyanide Zinc Plating Process

Li Fenghai, Liu Xiaoxing, Li Jing
Dalian Maritime University Environmental Science and Engineering Institute, Dalian (116026)

Abstract

National Development and Reform Commission［2005］No.40 require the cyanide zinc plating process eliminated by the end of 2006. There are many companies to use cyanide zinc plating process in Dalian , and the dosage of cyanide electroplating solutions are demanded too much, therefore it is too hard to directly eliminate the whole cyanide electroplating. This paper proposed a project to replace the cyanide zinc plating process, and it is proved to be low cost, few pollution, easy to spread and be propitious to clean production. It is an available transition from cyanide zinc plating to non-cyanide.

Keywords: cyanide zinc plating　alkaline zincate　non-cyanide　clean production