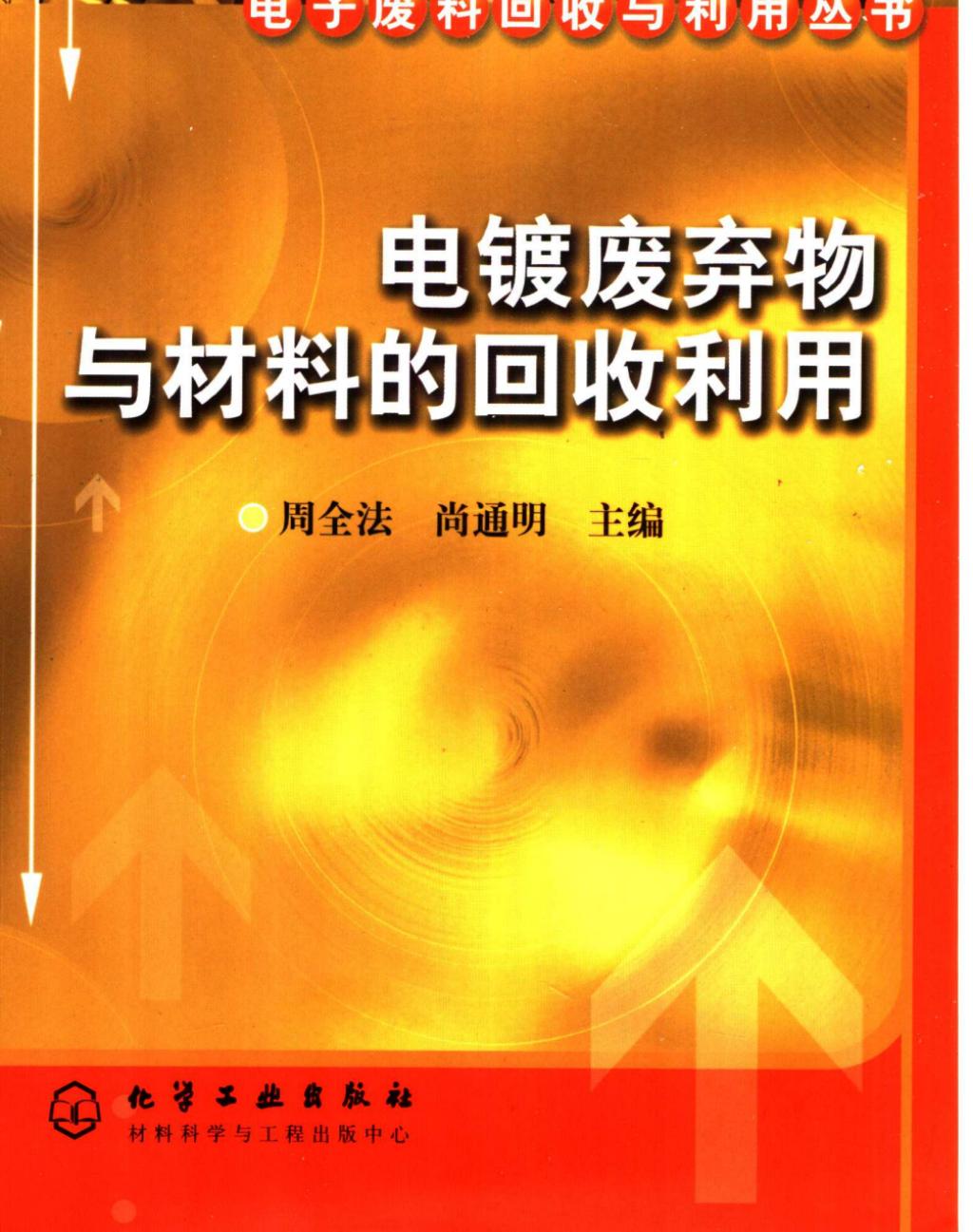




电子废料回收与利用丛书

# 电镀废弃物 与材料的回收利用



● 周全法 尚通明 主编



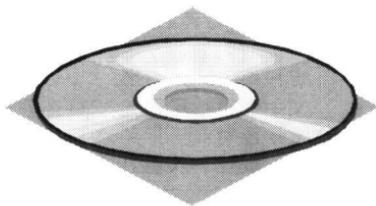
化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

电子废料回收与利用丛书

# 电镀废弃物与材料的回收利用

周全法 尚通明 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

3B301706

# (京) 新登字 039 号

## 图书在版编目 (CIP) 数据

电镀废弃物与材料的回收利用/周全法，尚通明主编。  
北京：化学工业出版社，2004  
(电子废料回收与利用丛书)  
ISBN 7-5025-5798-9

I. 电… II. ①周… ②尚… III. 电镀-废物综合  
利用 IV. X781.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 073899 号

---

## 电子废料回收与利用丛书 电镀废弃物与材料的回收利用

周全法 尚通明 主编

责任编辑：朱 形

文字编辑：操保龙

责任校对：王素芹

封面设计：蒋艳君

\*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行  
材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发 行 电 话：(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京永鑫印刷有限责任公司印刷  
三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 8 1/4 字数 227 千字  
2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷  
ISBN 7-5025-5798-9/X · 492  
定 价：24.00 元

---

版 权 所 有 违 者 必 究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

## 出版者的话

进入 21 世纪，和平与发展已经成为世界主旋律。发展经济、不断满足人类在物质和精神生活上日益增长的各类需求，是 21 世纪人类面临的重大任务。在满足上述需求的过程中必然带来的一个重大问题是大量废弃，其后果必然是资源的极大浪费和严重的环境污染。从材料角度讲，这些废弃物只是暂时失去了使用价值，其基本特征并未发生变化。正因为如此，人们通常将各种废弃物统称为“二次资源”，以区别于石油等一次性天然资源。

近年来，信息技术、信息载体和信息材料得到了飞速发展。与其他产品一样，由电子材料组成的各种电子产品都有一个使用寿命问题：当电子产品使用一段时间以后，最终都将被淘汰并进入废弃物行列。当前，各类电子废料已经成为增长最快的固体废弃物之一：废电脑、废家电、废通讯工具等废弃电器以及制造这些电器过程中产生的各类废弃物占用着大量资源，对这些废旧电子器件和电子材料的不合理处置和回收又会给环境造成极大污染。因此，广泛开展有关废旧电器和各类废旧电子材料回收利用方面的研究，使这些宝贵的二次资源得到科学合理的资源化和无害化处置，对保证人类所需生产和生活资源的永续，促进人类的可持续发展具有十分重要的意义。

二次资源的资源化是指对二次资源进行一系列处理，使其中较有使用价值的组分和材料重新转化为目前可以直接使用的材料的过程。对废旧电器和各类电子废料而言，其中所含组分和材料种类与生产这些电器和电子材料所需组分和材料基本相同。以废电脑的资源化为例，生产一台电脑所用材料的原料多达 1000 多种。这些材料的组合方式和组合技术水平的高低决定了计算机硬件的档次和性能的好坏，构成了丰富多彩的硬件世界。然而，当一台电脑报废以

后，将这些材料一一分开并恢复到原样是不可能的。目前有关电子废料的资源化只是对其中特别有价值的组分和材料（如各种贵金属元素和铜、铝、铅、锡等贱金属元素）进行再生和利用，资源化整体水平不高，而且在资源化过程中的污染问题还没有完全得到解决。因此，在电子废弃物的资源化过程中提出无害化处置的要求是非常必要的。目前在二次资源的回收利用过程中，对环境造成的污染相当惊人，甚至有时比二次资源不回收利用所造成危害还要大。如何解决该难题，是二次资源处置过程中必须重点考虑的问题之一。对各类电子废料而言，通常应当考虑以下几方面的问题。

(1) 回收利用工艺的全面性 在制订电子废弃物的回收利用方案时，除了考虑贵金属和贱金属的回收利用率以外，必须将回收利用过程中产生的废气、废液和废渣的治理问题放在与贵金属和贱金属的回收利用率同等重要的地位。如果某一回收方案不能解决二次污染问题，则必须放弃该回收工艺。

(2) 集中处理 由于单件废旧电器和电子材料的回收利用价值较低，将电子废弃物尽可能集中处置是减少资源化过程中二次污染的一条有效途径：集中处置可以充分利用各类废弃物的有用资源，并利用处理设备解决回收过程中的污染问题，尽可能地向无害化处理的目标迈进。

(3) 滞后处理 对于目前暂时还无法做到无害化处理的电子废料，将其暂时集中放置是一条明智之举。例如，电脑的板卡、显示器等，如果当初没有得到真正的无害化处理，应当通过适当拆解后再集中储存，以便今后找到科学合理的无害化处置方案后再统一处理，这样会比现在简单地用火法或酸碱浸泡的方法处理要好得多。

(4) 政府协调、加大投入 无论对何种二次资源进行无害化处理，其处置过程都涉及环保、化工、冶金、电子等众多学科，其科学技术研究跨度很大，有关工作必须得到政府部门的大力协调和全社会的支持和理解。

目前，国内各类电子材料回收利用方面的研究刚刚起步，这方面的图书相对较少。为了配合国内电子材料回收利用领域的发展，

我社组织了一批在电子废料回收利用方面较有影响的专家和学者编写了一套《电子废料回收与利用丛书》，这套丛书包括《废电脑及配件与材料的回收利用》、《废通讯器材与材料的回收和利用》、《废旧家电与材料的回收利用》、《电镀废弃物与材料的回收利用》、《废电子元器件与材料的回收利用》、《废电池与材料的回收利用》等。我们希望这套丛书的出版对于我国电子废料回收利用领域的发展起到一定的推动作用。但是，由于该领域涉及面较广并且国内这方面的研究工作刚刚开始，诚望广大读者提出宝贵意见，以便我们改进工作更好地为读者服务。

化学工业出版社  
2003年10月

## 前　　言

电镀是借助电流的作用，将有关金属均匀涂覆到材料表面的过程。作为一种表面精饰工艺，电镀已经成为机械、电子、仪器、仪表、轻工、航空航天、军工等诸多行业和领域中提升产品质量档次不可缺少的重要手段之一。电镀废弃物的分布很广，除了电镀生产企业在生产过程中会产生电镀废弃物以外，报废汽车、包装容器、化工设备、废旧家电等都含有电镀产品。因此，电镀废弃物的回收利用实际上是一个涉及电子、机械、化工等多个行业的废料再生利用的系统工程。

电镀工业已经成为我国重要的加工行业之一，在国民经济中占有举足轻重的地位。我国电镀工作者在多年的研究和生产实践中积累了丰富的电镀生产工艺和经验，全国电镀生产已经基本能够满足工农业生产、国防建设和人民生活需要。在电镀废弃物的再生利用方面，许多企业和研究机构都做了大量工作，成绩显著。但电镀废弃物的处置过程与无害化处置的标准还相距很远，电镀废弃物中的有价值材料的回收利用率还有待进一步提高。

本书主要从电镀废弃物的无害化处置角度对电镀废弃物中的贵金属、铜铝铅锌等有色金属的资源化，电镀废弃物的成分分析，电镀废弃物处置过程中的环境保护和经济效益等方面进行探讨，期望能够为电镀废弃物的科学合理的再生利用积累必要的素材。

限于作者的专业和知识结构，许多问题有待进一步探讨。本书若能起到抛砖引玉的作用，引起全社会对电镀废弃物回收利用以及保护资源和环境的重视，我们将感到非常欣慰，这也是我们编写此书的初衷。

本书由周全法、王琪、尚通明、罗胜利和李雪飞等同志集体完成，并由周全法和尚通明负责统稿。

在本书编写过程中，得到了江苏技术师范学院专著出版基金的资助，还得到了江苏高校高新技术产业发展面上项目（JH 03—024号）的资助。南京大学博士后流动站、中国昆山留学人员创业园博士后工作站、昆山晶丰电子有限公司等单位为本课题的研究和专著的出版提供了各类支持。化学工业出版社领导和编辑为本书的顺利出版付出了辛勤劳动。在此，谨向关心支持本书出版和电子废弃物再生利用事业的各位同志表示衷心感谢！

编者

2004年5月

## 内 容 提 要

电镀是一种借助于电流的作用，将有关金属均匀涂覆到材料表面的过程。对电镀废弃物的无害化处理处置，以及对其中有价值材料的分析及回收利用等，是急需引起全社会关注的问题。

本书结合工业实际，详细介绍了常见电镀液的配方和电镀工艺，常见电镀材料的性质和镀前、镀后处理，电镀废弃物的分析及其回收利用，电镀废弃物回收利用的环境保护问题等，并提供工业生产用配方及工艺流程，具有较高的实践指导意义。

本书可供从事电镀行业或环保工作的人员参考，也可作为高等院校相关专业本科或研究生教材使用。

# 目 录

<b>第1章 电镀工业的发展概况和发展趋势</b>	1
1.1 电镀工业的发展概况	1
1.2 电镀材料的分类	2
1.3 国内外电镀废弃物的回收利用现状	4
<b>第2章 常见电镀液的配方和电镀工艺</b>	8
2.1 镀金液的配方和工艺	8
2.1.1 氧化镀金液的配方和工艺	9
2.1.2 柠檬酸盐酸性镀金液的配方和工艺	12
2.1.3 亚硫酸盐碱性镀金液的配方和工艺	13
2.1.4 金合金电镀液的配方和工艺	16
2.2 镀银液的配方和工艺	18
2.2.1 氧化镀银液的配方和工艺	19
2.2.2 银合金电镀液的配方和工艺	21
2.3 其他贵金属电镀液的配方和工艺	27
2.3.1 镀铂液的配方和工艺	27
2.3.2 镀钯液的配方和工艺	30
2.3.3 镀铑液的配方和工艺	32
2.3.4 镀钌液的配方和工艺	36
2.3.5 镀锇液的配方和工艺	36
2.3.6 镀铱液的配方和工艺	37
2.4 贫金属电镀液的配方和工艺	37
2.4.1 镀锌液的配方和工艺	37
2.4.2 镀铜液的配方和工艺	42
2.4.3 镀镍液的配方和工艺	45
2.4.4 镀铬液的配方和工艺	51
2.4.5 镀镉液的配方和工艺	51
2.4.6 贫金属合金电镀液的配方和工艺	53

2.5 典型产品的电镀工艺 .....	60
2.5.1 锁具、灯饰与装饰五金电镀 .....	60
2.5.2 摩托车、汽车配件与钢制家具电镀 .....	61
2.5.3 卫生洁具配件电镀 .....	61
2.5.4 电池壳电镀 .....	62
2.5.5 电子元器件电镀 .....	62
<b>第3章 常见电镀材料的性质和镀前、镀后处理 .....</b>	<b>66</b>
3.1 贵金属电镀材料的性质 .....	66
3.1.1 银的化学性质 .....	69
3.1.2 金的化学性质 .....	71
3.1.3 铂的化学性质 .....	73
3.1.4 钯的化学性质 .....	74
3.1.5 铑的化学性质 .....	76
3.1.6 铇的化学性质 .....	77
3.1.7 钯的化学性质 .....	77
3.1.8 钼的化学性质 .....	78
3.2 常见贱金属电镀材料的性质 .....	80
3.2.1 铜及其合金的性质 .....	80
3.2.2 铝及其合金的性质 .....	82
3.2.3 镍及其合金的性质 .....	83
3.2.4 锌及其合金的性质 .....	83
3.2.5 锡及其合金的性质 .....	84
3.2.6 铅及其合金的性质 .....	84
3.2.7 钛及其合金的性质 .....	85
3.2.8 钢铁材料的性质 .....	85
3.3 电镀有机基底材料的性质 .....	86
3.3.1 ABS 的性质 .....	86
3.3.2 聚碳酸酯的性质 .....	87
3.3.3 聚氯乙烯的性质 .....	88
3.3.4 聚酰胺的性质 .....	88
3.4 镀前、镀后处理工艺的影响 .....	88
3.4.1 镀前处理工艺的影响 .....	89
3.4.2 镀后处理工艺的影响 .....	90

<b>第4章 电镀废弃物分析</b>	94
4.1 电镀液的取样	94
4.2 金属元素的定性和定量化学分析	95
4.2.1 镀金溶液中金的分析	95
4.2.2 镀银溶液中银的分析	99
4.2.3 镀铂液中铂的分析	104
4.2.4 镀钯液中钯的分析	106
4.2.5 镀铑液中铑的分析	108
4.2.6 镀液中其他金属的分析	110
4.3 电镀液中金属元素的仪器分析	117
4.3.1 电镀液中金的仪器分析	117
4.3.2 电镀液中银的仪器分析	118
4.3.3 电镀液中铂的仪器分析	119
4.3.4 电镀液中钯的仪器分析	120
4.3.5 铑的仪器分析	121
4.3.6 电镀液中铜的仪器分析	122
4.3.7 电镀液中锌的仪器分析	123
4.3.8 电镀液中镍的仪器分析	124
4.3.9 电镀液中铬的仪器分析	125
4.3.10 电镀液中铅的仪器分析	131
4.4 电镀液中非金属元素的分析	134
4.4.1 电镀液中硼酸的分析	134
4.4.2 电镀液中硫酸根的分析	136
4.4.3 电镀液中氯化物的分析	138
4.4.4 电镀液中氰化物的分析	139
4.5 电镀基底材料的分析	140
4.5.1 分析样品的采集和制备	140
4.5.2 电镀基底材料中金属元素的分析	142
<b>第5章 电镀废弃物的回收利用方法</b>	147
5.1 电镀废弃物中贵金属的回收利用方法	147
5.1.1 金的回收	148
5.1.2 银的回收	162
5.1.3 铂的回收	173

5.1.4	钯的回收	175
5.1.5	电镀废弃物回收所得贵金属的精炼	178
5.2	电镀废弃物中贱金属的回收利用方法	200
5.2.1	铜的回收	200
5.2.2	铬的回收	201
5.2.3	锌的回收	203
5.2.4	镍的回收	206
5.2.5	镉的回收	213
5.2.6	铅的回收	213
5.3	废镀件金属基底材料的回收利用方法	216
5.3.1	破坏式回收	216
5.3.2	基底再生式回收	217
5.4	废镀件有机基底材料的回收利用方法	218
5.4.1	国外废塑料回收工艺	218
5.4.2	国内废塑料回收工艺	222
<b>第6章</b>	<b>电镀废弃物回收利用的环境保护问题</b>	<b>225</b>
6.1	环境保护与可持续发展的关系	225
6.2	电镀工业的环保问题	228
6.2.1	电镀污染及其治理方向	228
6.2.2	我国电镀废弃物无害化处置的必要性	232
6.2.3	回收电镀废弃物的效益分析	233
6.3	电镀废弃物回收利用中的废水治理	234
6.3.1	含氰废水的治理	235
6.3.2	酸碱废水的治理	243
6.3.3	重金属废水治理	246
6.4	电镀废弃物回收利用中的废气治理	252
6.4.1	废气治理方法	252
6.4.2	电镀过程中的废气治理	254
6.4.3	金属铸造过程中的废气治理	255
6.4.4	高分子材料再生过程中的废气治理	258
6.5	电镀废弃物回收利用中的废渣治理	259
<b>参考文献</b>		<b>261</b>

# 第1章 电镀工业的发展概况和发展趋势

## 1.1 电镀工业的发展概况

电镀是一种借助于电流的作用，将有关金属均匀涂覆到基底材料表面的过程。作为一种表面精饰工艺，电镀已经成为机械、电子、仪器、仪表、轻工、航空、航天等诸多行业和领域中提升产品质量档次的一种不可缺少的重要手段。它伴随着被镀产品的发展而发展，同时又对被镀产品质量的提高起着重要作用，其特有的装饰性、防护性及多功能性赋予了被镀产品多种新的功能，能够更好地满足工业和人们日常生活的需要，是被镀产品在激烈的市场竞争中占领市场的重要支撑。电镀工业已经成为我国重要的加工行业之一，在国民经济中占有举足轻重的地位。

据粗略统计，全国现有电镀生产企业约 15 000 多家，与电镀生产企业配套的企业数百家，形成了 5 000 多条不同规模的生产线，年生产能力达到  $3 \times 10^8 \text{ m}^2$  以上的电镀面积。近十年来，民营电镀企业发展迅速，但企业规模普遍较小，年电镀能力超过  $10^5 \text{ m}^2$  的企业不足 500 家，大多数企业使用的技术和设备较为陈旧，生产线一般为半机械化和半自动化控制，少数仍然是手工操作。从行业分布上讲，电镀企业中约有 33.8% 分布在机器制造工业，20.2% 在轻工业，5%~10% 在电子工业，其余主要分布在航空、航天及仪器仪表工业。从电镀品种上讲，我国电镀加工中涉及最广的是电镀锌、铜、镍和铬，其中镀锌占 45%~50%，镀铜镍铬占 30%，氧化铝和阳极化膜占 15%，电子产品镀铅、锡和金银等贵金属约占 5%。

我国电镀行业目前存在的主要问题包括以下几个方面。

① 工业布局欠合理，电镀工业的分布和发展缺少总体和完整

的规划。由于工厂多、规模小、专业化程度低，造成生产效率低，经济效益差。

② 对电镀工业和电镀技术研究投入不够，缺乏必要的技术支撑。生产工人缺乏必要的专业性训练和在岗培训，电镀企业的管理水平和技术更新能力普遍较低，适应市场变化的能力较差。

③ 大部分电镀企业的物耗、能耗和水耗都大大超过国外平均水平，对电镀废弃物的处置随意性较大。

上述三方面的原因使电镀行业变成了污染最大的行业之一。

电镀行业的污染状况和电镀废弃物的再生利用现状令人担忧。目前，全国电镀行业每年排放约  $4 \times 10^8$  t 含重金属的废水、 $5 \times 10^4$  t 固体废弃物和  $3 \times 10^7$  m<sup>3</sup> 酸性气体。尽管从统计数据看，约 70%~80% 的国有电镀厂建立了污染控制设施，但其中的许多设施由于多方面原因不能正常运转，城市电镀企业的污染控制设施中只有 50% 能运转，农村地区只有 25%，大多数民营和乡镇电镀企业采取实质性的污染控制措施较少。电镀废弃物的不当处置，一方面严重污染了日益脆弱的生态环境；另一方面也造成了资源的极大浪费。电镀废弃物中的有色金属，大部分是我国短缺的资源，其潜在价值很高，在 21 世纪将成为仅次于石油的重要战略资源。因此，积极开展电镀废弃物的无害化处置研究和有关知识的普及工作，对于电镀行业的技术更新和创造更高的经济效益、保护环境和合理利用资源，其意义非常重大。

本书主要从电镀废弃物的无害化处置角度对电镀废弃物中的贵金属、铜铝铅锌等有色金属的资源化，电镀废弃物的成分分析，电镀废弃物处置过程中的环境保护和经济效益等方面的问题进行探讨，为电镀废弃物科学合理地再生利用积累必要的素材。

## 1.2 电镀材料的分类

电镀废弃物中的有价值材料的类型和数量与电镀过程所用材料的种类和数量密切相关，除了镀件成品中的镀层金属和基底材料以外，电镀过程中所用的其他材料都将进入电镀废弃物行列。此外，

成品镀件在完成了其使用过程以后，最终也将进入电镀废弃物的行列。因此，从较长的时间段考虑，可以说电镀材料就是电镀废弃物的材料总和。电镀目的和电镀工艺是电镀过程中所用材料的主要决定因素。电镀材料按照功能可以分为基底材料、镀层材料和各类添加剂等三大类。

常见的电镀基底材料为钢铁、铜铝铅锌等有色金属、塑料和陶瓷。随着各类新型材料的出现和市场对电镀产品性能提出更高的要求，电镀基底材料的材质种类不断增加。

镀层材料主要是金属，根据价格和稀有程度通常分为贵金属和贱金属两大类。包括金银铂钯等在内的贵金属，以其特有的化学稳定性以及在电、光、声和催化等方面的特殊功能，使其在电镀工业的应用越来越多，主要应用范围涉及民用产品（如钟表、眼镜、电池和各类装饰品等）和工业产品（如电子元器件、集成电路芯片等）两大方面。贵金属作为镀层材料，主要用于贱金属和塑料等基底材料的电镀。近年来，在这些基底材料上电镀贵金属合金以及在某些贵金属上再镀上其他贵金属，使用面越来越宽，用量在稳步增加。贱金属镀层材料主要包括锌、铬、镉、镍、铜等有色金属及其合金，其中锌是使用量最大的贱金属镀层，主要用于钢铁表面的防护镀层。镀层材料的形态一般分为阳极金属和镀液主盐两大类型。作为阳极金属，镀层材料的纯度、表面状态和几何形状等都对电镀质量和电镀工艺产生影响。电镀工艺与各种镀层金属的主盐化合物的性质密切相关，电镀新工艺主要依赖于电镀主盐的开发和性质。目前，电镀主盐开发的主要方向是开发贵贱金属的各类非氰主盐以及可以电镀合金的复合主盐。各种金属基底材料和镀层材料的性质参见第3章。各种金属基底材料和镀层材料是电镀废弃物回收利用的重点和目的。

各类电镀添加剂是电镀配方中的核心组分之一，是在金属主盐确定后，决定电镀配方和工艺的关键材料。电镀添加剂的种类很多，一般可以根据添加剂在镀液中的功能分为润湿剂、光亮剂、配位剂、着色剂等多个类型，也可以根据添加剂的性质分为无机添加

剂和有机添加剂两大类型。对于电镀废弃物的回收利用而言，对这些电镀添加剂的处置，主要是从环境保护角度将其处理到对环境无害为止。

### 1.3 国内外电镀废弃物的回收利用现状

电镀废弃物的分布很广，除了电镀生产企业在生产过程中会产生电镀废弃物以外，报废汽车、包装容器、化工设备、废旧家电等都含有电镀产品。因此，电镀废弃物的回收利用实际上是一个涉及电子、机械、化工等多个行业的废料再生利用的系统工程。

为了资源的有效和重复利用，日本在 20 世纪 90 年代以来进一步强化了包括电镀废弃物在内的各类废弃物的回收利用措施。1991 年 10 月实施的《资源回收利用法》规定了资源回收利用的特定业种，规定了包括主、副产品等在内的 20 余类废弃物必须依法回收处理。1993 年 6 月实施了《省能源、资源回收利用支援法》，规定对能源、资源合理使用和资源回收利用事业活动给予资助，内容包括再生产品的市场开拓、再生企业的资金筹措、设备改进、技术开发等给予资金补助和利税优惠等多项措施。1995 年 10 月实施的《容器包装分类收集及再商品化法》规定，消费者要控制废弃物产量和负责彻底分类排出，地方负责分类收集，生产企业要履行再商品化的义务。由于再商品化费用反映在商品价格中，再生利用费用高的容器包装，商品价格高，因此，企业必须减少不必要的容器包装物，而转向再商品化容易的容器包装。这些法律的实施，有力地推动了日本在包括电镀废弃物在内的各类废弃物回收利用工作的开展，再生资源的利用也取得较好成绩，促进了物质的循环利用，极大地减轻了环境负荷。

日本是汽车生产和报废大国，汽车零部件中的各类金属（包括基底金属和镀层金属）约占报废汽车总质量的 90%（含钢材约 83.7%，有色金属 7.4%），经过拆解和火法熔炼后，99%以上得到了回收，其他材料的回收利用率也很高，总资源回收率达到 75% 以上。废旧家电中的镀件金属大部分也得到了很好的回收，贵