

表面处理新工艺

BIAO MIAN CHU LI XIN GONG YI

上海科学技术文献出版社

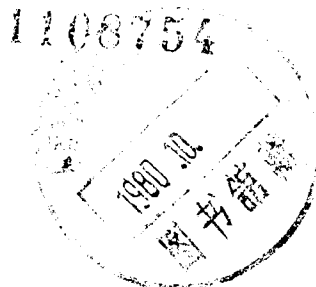
77.12.52
111

出版说明

表面处理技术是提高产品质量、发展品种的一个重要手段。至今世界各国每年发表有关表面处理方面的文献和专利不下数千篇,其中有的技术较先进,内容较丰富,为了吸取这方面的先进技术,这里选择了其中内容较新颖对生产有实际意义的部分文章,如:金属镀饰废水的先进处理成就、分散电镀、离子镀、关于脉冲电镀的设计要素、电镀在八十年代的重要性以及 HEDP 电镀、贵金属电镀等文章共二十余篇。

本译文集是由上海市机械工程学会表面处理学组主编的。选择了七十年代的英国、美国、法国、西德、日本有关表面处理文章计二十余万字供有关表面处理、电镀、环境保护等方面的技术人员、工人以及大专院校师生参考。

编者 1980 年 4 月



目 录

电镀技术在 80 年代的重要性

——关于一次学术会议的报道·····	(1)
金属镀饰废水的先进处理成就·····	(10)
分散电镀的进展·····	(24)
钢的化学气相沉积抗磨镀层·····	(32)
离子镀在工业上的应用·····	(36)
本世纪的电镀和电化学发展·····	(44)
从低温低金属溶液中电镀光亮镍和半光亮镍·····	(48)
光亮酸性镀铜的微细分散能力·····	(56)
从碱性氨溶液中化学镀镍-锡-磷合金·····	(59)
酸性溶液中化学镀镍-锡-磷合金·····	(64)
金和金合金的沉积·····	(68)
铑-镍和铑-铜合金的电沉积及其某些物理化学性能·····	(69)
氨基磺酸电解液电沉积铼镍合金·····	(72)
镍-钼和镍-钨合金电镀层经限量渗铬后的耐腐蚀性能·····	(75)
不锈钢与电镀·····	(79)
关于脉冲电镀的设计要素·····	(84)
脉冲电镀技术在金属沉积上的应用·····	(88)
HEDP 镀液·····	(90)
电镀溶液的过滤·····	(99)
金-铬镀层·····	(101)
代替赫尔槽的新建议·····	(103)
有机添加剂存在下镍镀层结构精密测定的改进·····	(107)
电镀 Ni-Al ₂ O ₃ 、Ni-TiO ₂ 和 Ni-ZrO ₂ 弥散性镀层·····	(112)

电镀技术在 80 年代的重要性——关于 一次学术会议的报道

前 言

长期以来,专业人员就有愿望,想通过详尽的讨论会,以明确电镀技术领域今后的发展方向。只有这样,才能从长远观点认清经济和技术的发展趋势,并且实施精确的规划以及避免错误的估计。从一定意义上讲,对目前相当一部分仍是根据经验进行的电镀专业特别有效。

因而西德电镀技术学会和本专业研究机构决定召集 DECHEMA, DFBO 和 ZVEI 以及 24 个电镀专业协会举行会议,商讨电镀专业的重点,以及应用于何处最佳。(DECHEMA: Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.)

会议于 1977 年 5 月 16 日召开,近 100 个组织派出有关人员就电镀专业进行了讨论。DG 研究所领导人 Bogenschütz 指出,特别是近年来,电镀技术在不同企业里越来越严重地受到干扰,同时也进行了一些改造。它的发展是不平衡的,但总的来说,要比其他工业部门的发展来得显著。面临这一局势,要求研究发展的原因以及进一步在这一行业促进技术发展的呼声越来越强烈了。

通过对现状的分析和对未来的研究,可以为所有从事电镀技术的人指明方向,从而开辟新的应用范围或找到新的出路。另一个努力方向是进一步减少原料的消耗。DG 研究机构完全清楚地意识到这些问题的重要性,但一些其他新成立的组织对这类问题也应有清醒的认识,这也就是进行学术讨论会

议的本意所在。

西德电镀技术协会在 80 年代期待什么?与会者于 1977 年 5 月 16 日分五个小组分别进行讨论。

第一组:宇航业、半成品和螺丝、刀具和机床包括农机,化学和工艺,仪器和设备制造业以及采矿业。

第二组:专题讨论电子技术和电子学。

第三组:汽车和自行车制造业,有轨车辆,造船工业和塑料电镀。

第四组:综合讨论建筑和安装业,家用仪器,家具工业和体育及娱乐器材的电镀问题。

第五组:医学、乐器、钢制品、办公设备、光学和钟表、首饰及工艺品、餐具和粒状物以及印刷业中的精密机械的电镀问题。

宇航业、半成品和螺丝、刀具、 机床及农机,化学和工艺、仪器 和设备制造业、采矿业组

最好的方法

这些行业常用的电镀技术有电镀硬铬、锌、镍、镉和银,化学镀镍及电化抛光。特别是在机床和仪器制造业中,由于化学、机械和热处理要求极其严格,硬铬和镍就具有一定的重要性。

如果选择电镀硬铬层,特别是表面面积较小的零件,目前较多采用等离子体喷射法。火焰喷镀看来今后没有特别前途,因为在扩大应用中会遇到难附着,气孔问题和基体不

希望有的升温现象。CVD 法要求沉积温度在 100°C , 升温会使基体受到损坏, 因此阻碍了扩大应用。不采用电镀的方法一般不是由于成本或质量竞争的原因, 而是基体材料或工艺路线改变之后迫使变更镀层方法所致。

就各种金属而论, 光亮性镀铬问题较多。镀银除了目前的应用范围以外, 对所有要求具有较高导热性的零件亦很有前途。镀金则稍差一点。表面贵金属化处理有待进一步考查。对于铜来说, 无论是用于防腐蚀还是其他应用方面, 例如要求材料有特殊物理性能, 其应用前途未变。此外, 随着化学镀镍或镍分散镀层的发展, 铬将可能失去其意义。延性镍之间的缝隙处硬度较低, 但耐腐蚀性能好, 并且兼有工程铬层的高硬度。精密零件可采用成本低的“标准镀镍”, 然后硬化, 与铬层后研磨一样。

质量保证

质量问题是讨论中的一个基本问题。要给用户一定的质量保证是非常困难的事情, 因为迄今预处理槽和主处理槽就其成分而言, 尚不能达到最佳控制。

经常更换工件和循环操作时, 根据最佳工作条件要求, 快速并可靠地进行槽液分析是个关键问题。关于电解槽与镀层质量之间的关系, 除了快速测得槽内参数以外, 还必须弄清槽内可能的分解物及其对加工结果的影响。这方面迫切需要有所进展。电镀工艺过程和电解液中出现问题的原因有各种各样, 不改进检测方法就意味着不能保证镀层质量。同时还须研究镀槽成分自动保持稳定。此外, 共同制定公差极限来调节质量波动很有好处。特别重要的是要找到新的抗干扰的测试方法, 尤其是基体的质量评定方法。同时希望对工艺过程中较为敏感方面有保护措施。

原料和能源节省问题

另一个重要的问题是节省原料及其可能产生影响和环境保护问题。至于第一个问题,

主要是在全过程中尽量减少废料并且能够回收铬、镍、铜、锌, 当然也包括贵金属在内。另外, 通过多层电镀法以减少镀层厚度, 从而节省原料。一般是努力使镀层薄化且致密。

对于废水法和净化工作场所方面也提出了严格的要求。

就设备制造业中的规则来看, 其中有些是有矛盾的, 有些甚至是不能实现的。总的来看, 成本和价格也必将提高。

局部与选择性的金属化有所区别。一般只有在镀贵金属时才希望或必须部分金属化。在镀锌、镀厚镍和镀硬铬时相反会提高成本, 但可节省材料。此外, 多数情况下对零件的某些部分, 如: 螺纹、键槽或配件需用涂层加以防护时, 这种涂层工艺或者挂件设备开支要比电镀本身的费用来得贵, 因此实际上是很难实现合理化生产。

节省能源的问题是一个很现实的课题。这里希望镀槽尽可能在室温下进行工作。另外应改进电流效率并采用新的方法, 以便能重新利用排放的余热。另一个要求是希望找到无毒镀槽和提高强度及耐腐蚀性能的合金镀层。

一个特殊要求是希望解决钛的加工方法和不吸氢地在钛上沉积较牢固的镀层。

工艺技术和情报传递

讨论了改进电镀方法的可能性。这方面主要是希望镀层无针孔, 提高附着力, 改进耐磨性以及用脉冲电镀获得最佳晶状。更重要的是改进防腐蚀性能。

目前, 关于自动化问题只是一种愿望, 而镀槽的控制和剂量则有改进的可能。当前急需的是要采取措施降低企业设备维修保养费用, 延长设备寿命和简化用户的修理手续。

关于技术情报和专利传递的问题, 由于意见相持不下, 使专利购买需要较高费用或者在较长时期内有效。

电子技术和电子学组

根据一般的观点,电子工业始终是一个发展着的部门。而 80 年代初得到了显著的进展,也就是说生产场所越来越多。

电镀工业在这一领域的发展不仅包括化学试剂方面而且也包括设备。

需要哪些材料和什么方法?

仔细分析和判断 80 年代表面贵金属处理方面最感兴趣的课题是电子技术和电子学。可用材料数量或者材料数值作为标准。电镀镀层中首先是采用化学法,特别是对一些功能电子元件。其次是采用涂漆法,该法特别适用于外部防腐蚀。这两种方法无论从数量还是从数值上来看都占表面处理的 90% 以上。电解法或化学沉积金属重点是铜、镍和锌镀层,从成本看金镀层最贵。

作为防腐蚀手段,锌较多地用于仪器和设备制造业,铜重点用于电子工业。目前约有 70% 的印刷线路板是按照减去法生产的。最多只有 3% 是用纯加法制成,其余部分用半加法制成。加法技术在 80 年代肯定有增长趋势,但其发展却比人们希望的来得慢。随着这种发展,生产印刷线路时铜的总需求将减少,而电解铜特别是化学镀铜将会增加。

在过去几年里,在电化学或电子学方面运用电解沉积金的总量稍有减少。基本原因是镀层厚度减少,采用金合金代替金和越来越多的局部镀金。这种发展在今后仍将继续保持着,即使是把金运用在连接技术上,如标准插座镀金在今后仍将保留。金镀层在 80 年代没有被取代的可能。

在贵金属中使用量最大的是银。它在电子工业中的运用估计将有下降,而在电子技术及强电技术的广泛应用中,将保持其传统地位。电镀白金的应用目前亦略有减少。但总的来说,在 80 年代的需求将有增加。

外部化学金属化方法的应用在 80 年代

将大大增加。这就要求用户公司和电镀公司共同解决一些问题,改进现有方法(如:化学镀铜)和发明新的方法,用这些新方法可以在实际条件下化学沉积金属(如银、金、锡等)。

用具有竞争性的镀层如:气相喷镀、喷镀, CVD 方法,涂漆或浸入式金属化来代替电解和化学沉积金属镀层将保留一定限度,因而电子浸入涂漆亦可取代镀锌。铜层或金层由于其本身性能,如:较高的传导性,较低的接触电阻,耐腐蚀和能保持光泽的性能,目前尚无其他材料能取代。

目前电镀镀层质量还不是最好,质量概念目前尚不普及,数据亦不精确。镀层有时优于要求,有时劣于要求。在实际操作中制定镀层质量标准是比较困难的,因为目前对一些重要的性能还没有标准的测试方法。尽管这些标准是完全可行的,但一时也拿不出来。这是一个在 70 年代还没有解决的问题。

应用电镀方法提高经济性,改进电镀方法,提高镀层性能,扩大了电镀的应用范围。新工艺如:有选择的局部金属化,因能节省材料肯定能广泛采用。合金沉积方面的发展暂时还不那么明显,因此也不能说出明显的增长情况。

用户提出了哪些要求?

用户期望电镀公司于 80 年代在多方面均有显著的新发展。然而事实上,往往是出现了一个新产品之后,才来衡量这种新发展的需求程度。新方法的发明在将来亦意味着是一种企业性的冒险。

就目前情况来看,从对质子有惰性的溶剂及熔融电解中进行金属沉积与其在水溶液中电解法比较,根本达不到相同作用。但这个方法在一些特殊用途中还是有效的。比如希望发明这样一种防腐蚀镀层:它在极薄层(1~6 μ)时就具有足够的防腐性,而抗变色银层、具有最佳分散性能的槽液和光亮锡镀层可避免形成桔皮结构。

一般电镀中不采用“不去毛”(降低镀层

质量)的方法,即使有些产品允许有一些线痕存在。然而,由于对镀层质量要求提高了,故应采用可能的电镀方法,比如电镀法取代金属材料包覆。

长期以来,贵金属回收在电子技术和电子学中是一门现代技术。材料回收几乎在所有企业里已经实现。除了铜以外,其他金属或化学试剂目前有一部分可回收了,然而是不经济的。可是这一经济观点面临了这样的背景,即电镀工作者受到法规制约,要求对废物进行再加工以及甚至避免采用一定的化学药剂。含铬和含镉溶液由于环保问题而越来越密切地受到关注。这些存在的问题只有找到合适替代方法才会得到解决。近年来只有暂时采用过滤技术加以适当改善,以尽量减少流入水中的有害物质,并使有效物质回流入电解槽中去。

用户自己安装电解槽在 80 年代仍属例外。根据电镀专业公司多年来的经验,使用过程中的超负荷和电镀公司用户服务部的原因,电镀槽一般还是和以前一样交货。

电镀设备趋于标准化。加工成批零件必须自动化,但由于型式多样,如导板生产,因而还保留手工操作设备,研究发展电解液和镀层性能监控仪是电镀工艺中近年来要解决的任务。

汽车和自行车工业, 塑料电镀组

一般趋势

部分不采用电镀的方法对装饰性涂饰就其技术和经济意义而言,具有下述特点:

1. 涂漆用于装饰和防腐蚀;
2. 铝阳极处理、涂漆和电镀(铜镍铬)、镀锌主要用于技术目的;
3. 镀硬铬和塑料装饰性电镀。

这些方法今后一般还将应用,尽管汽车制造业中本身只有少量的塑料电镀,并且大

部分是出售的。比如,保险杆在 80 年代是和目前一样采用装饰性电镀,但还广泛应用涂漆塑料,主要取决于安全性和新颖性,因此目前还不能确切地预言。

由于防腐蚀的原因一般趋势是增加镀锌,偏重于采用预镀锌铁皮(双面森吉米尔镀锌法或单面电镀锌)以及镀锌金属和塑料制成的车门把手。装饰电镀必须估计到今后可能剥落。

自行车工业的发展趋势正好相反。这里镀铬很成问题。

目前在汽车制造业中,塑料热压件正取代着塑料电镀的零件。另外,气相喷镀镀层应用越来越广。在一定程度上也希望采用塑料保险杆,只是在特别用途时才采用粉末涂漆,由于装饰性镀层耐腐蚀且价格便宜,暂不讨论用贵金属作保险杆的材料,保险杆耐腐蚀合适的颜色,如 Porsche,是发展的方向,并应予以重视。然而人们还不以为它能广泛地被采用。

在生产部门化学镀镍的应用增加了。比如,在一个企业里生产的 40% 是活塞环,活塞杆和钣金工制件,这些过去是镀硬铬,现在或者是化学镀镍或者是和电镀法并用,为 15μ 的化学镍和 10μ 的硬铬。制动泵近年来也用化学镀镍,对小件来说,化学镀镍具有较高的装配精确度和耐腐蚀性。

在汽车工业中,目前电镀系统只要严格遵守法规就可满足提出的要求。除镀锌法外,即使能提高经济效果或者改进方法,人们并不期望加强电镀法应用。不重视这些,那么提高经济性和改进方法当然着眼于最佳金属分布。装饰性镀层不用铜,由于防腐蚀的原因大概要镀 30μ 镍,最好当然是用耐腐蚀并节省原料的合金,如:采用镍铁镀层,沉积镍铁可提高经济性。但这种合金目前只允许用在内部。另外,可大量使用电镀锌铁皮取代热镀锌铁皮。最理想的改进耐腐蚀性能的方法是在同一工序中并用电泳涂漆和电镀锌。

局部或选择性金属化用于装饰(塑料电镀)或提高功能(镀硬铬)方面,并非节省材料的手段。特殊的方法,如有机电解液总的认为没有应用前途。

如果市场上对镀铬产品的需要增加,电镀方法就有可能发展。如果铁皮本身表面质量很好,就可提高产品质量并降低成本(预加工)。减少镀层厚度,质量必然下降,因而不予以采纳。如前所述,人们希望电镀沉积能得到最佳镀层厚度分布,同时亦希望非常平整,从而可减少研磨和其他工序的预加工。这样也不会出现新的其他问题,如镀层耐腐蚀性能减低或由于清洗而中断操作,等等。为了节省材料,有些地方也希望改进电流效率。但即使这些要求都得到满足,暂时也看不出有新的销路。因为现有的生产能力尚未饱和。

原料问题和环保问题

电镀中沉积较薄镀层是很节约的,并且这种最薄镀层已足够具有“贵金属”效果,所以原料问题不是主要的了。为更经济地生产再回收工艺当然也很重要,应在设备里就能直接回收材料及使部分金属再利用,因此,改进设备结构更可提高经济效益。

在电镀行业中,至少是大的电镀设备,其设计应符合环保要求。最理想的当然是采用一种完全没有废料产生的方法。这就要从发明新电解液着手,如将不含铵基取代含铵基的锌镀槽。此外努力使三价铬取代六价铬电解液。

设备

在讨论电镀设备时,大多数意见倾向于电解槽用专门的版极图实现自动化,从而能“统一”程控。缺点当然也是有的,如果要想把不同零件混在一起进行加工的话,只能按照标准物件系统实行程序自动化。

未来希望

关于方法和材料的要求希望最好具有下列特点:电泳涂漆同时带锌沉积,耐腐蚀合金沉积(铁镍铬),改进铬层的机械强度和温变

强度并应考虑到磨蚀因素,微孔和微裂纹镀层的色泽长期稳定性,电镀工艺中改进镀层厚度分布以及自动送料。

普遍认为专业公司不加强对电泳涂漆,磷化处理,粉末喷镀的设备制造,电镀枪制作和设计沉积物处理设备,压滤机等工作以及不掌握表面技术的所有方法的话,那完全是一种错误。

建筑安装业、家用设备、家具工业、体育和娱乐器材组

本组对于塑料电镀、铝阳极氧化、镀金以及各种其他表面处理方法进行了讨论。

建筑安装业情况有些特殊,建筑业中主要采用热镀锌作为表面处理方法,甚至还考虑在这一部门扩大锌的应用。由于成本和技术上的原因,安装业中减少使用热镀锌。电镀锌层取代热浸获得的厚镀层显示了经济和功能的效果,因为铁锌合金相在热浸锌层中对腐蚀化学是不利的,同时合成锻件和装饰件有时会出现严重的生成物和镀层不均匀性。改进锌层的方法,是后道处理,如采用铬酸钝化处理。

除了热浸锌和电镀锌以外,另一个重要的方法是塑料镀层。可以肯定,这一方法在将来也必定广泛采用。这一方法主要大量用于配件,安装业中将继续采用涂漆及铝阳极氧化。

阳极氧化是表面处理法中最主要的方法,其次是有机涂层,而后是涂搪。镀锌和电泳涂漆并用是很成功的。

家用设备方面目前仍主要采用镍/铬复合层,但是贵金属化预处理的带料越来越多地被采用。相反,娱乐业里镀锌则居首位,其次是镍/铬和涂漆,家具工业里目前较多采用镍/铬,其次镍/黄铜/漆。另外,令人瞩目的是镍/金镀层用于贴面和装饰件或灯具。在镍层上电镀黄铜层来取代金,从而可以取消

透明漆后道处理。另一个设想是关于医院用具的制造问题。这里首先要考虑卫生、干净及易于清洗。在这种情况下,镍/铬当然要比涂漆优点多得多,因此最好采用镍/铬。可以这么讲,装饰件的塑料电镀与铝阳极氧化处理越来越具有竞争力。

镀铬尽管在其他国家(苏联、法国)有显著的增长,但在西德已有所下降。在特殊应用范围里,如飞机和船舶,目前尚无和铬完全相等的代用品,因为铬在特殊气候条件下,如较高的空气湿度时仍具有非常好的性能。

在金属镀层中,对电镀锌和电镀镍的需求有上升趋势,在家用设备中金的需求亦如此。电镀锡的需求保持稳定。

与会者认为目前采用的电镀镀层质量已经很好了。但还需要很好地提高寿命和使用期,即必须遵循这样一个原则:尽可能提高质量和降低成本。根据这一观点,可望减少镀层厚度。

基体材料的质量问题也是一个很重要的因素,因为镀层的附着力和针孔完全和基体材料有关。如果基体材料质量不稳定,常常由于缺少固定成分分析,特别是微量杂质分析,对预处理和镀层的表面性能很有影响。

无论在哪种应用范围中,用合金镀层(铜锡,铜锌,锡镍,镍铁,锡钴)取代纯金属是很有利的。脉冲电流技术也越来越多地被采用。简化合金电解液和提高操作可靠性将是有发展前途的。

贵金属及钛的沉积及电解液的制作亦是一个发展方向,但必须注意氢脆的危险。

讨论改进电镀质量,如多孔性问题,同时亦是检验未经加工的基体材料和工艺问题。通常在毛糙深度低于 0.5μ 的材料上镀 6μ 以下($2\sim 4\mu$)的薄层就可减少针孔。但是薄镀层就要求基体材料表面毛糙度低些。这一要求只能提高机械表面处理费用才能达到,而这部分增加的费用可以由薄镀层来弥补。这里可能采用化学法或电化学法抛光来代替

机械法,从而提高经济性。电镀层如具有较高的延性,较好的钎焊性和最佳的转换性,就能打开新的应用范围。

较困难的是质量检验方法,目前尚无一种抗干扰的结合强度测试法。由测试方法引起的误差难以说明电镀技术情况。此外,不同的用户采用不同的方法测试(如耐腐蚀和耐磨损),因而鉴定项目就需要经常变化。

光学及首饰工业组

本组包括办公设备,精密机械和光学,餐具和微粒工业,钢制品,首饰和艺术品等行业。与会者就每一行业采用何种表面处理方法为最佳发表了不同的意见。餐具和微粒工业、首饰和艺术品行业当然是采用金、银、铑、镍和铜。可以这么说,电镀工艺里金的总耗用量中约 70% 用于电和电子元件的功能用途,只有约 30% 用于装潢目的(眼镜和首饰工业)。

由于大量采用贵金属,电镀银首先在餐具工业将限制使用。

关于用其他表面处理方法代替电镀方法的问题,在办公设备工业里涂漆法将继续代替电镀法。然而电镀法被取代的威胁要比更换原材料来得少。亦有采用塑料,预涂过的材料,贵金属和有色金属制成零件或半成品就不需表面处理了。由于技术和经济上的原因,运用“完整的材料”要比多层复合的材料有利得多。如果大量使用贵金属也使人感到担心,世界金属库存如镍和铬将迅速下降,如果零件采用非合金钢材,表面用“金属材料”电镀沉积一层薄层则情况要好得多。当然也在继续寻找廉价的材料,来取代贵金属。

化学沉积金属除了应用于塑料电镀外,主要还用于对镀层结构要求非常均匀光洁无孔的场合,因为化学沉积镍层具有可热淬火的优点,故用于成型刀具和异型成型。化学沉积贵金属,特别是沉积金迄今仅较少量采用。

但人们正在积极从事切合实际的槽液研究工作。

关于化学沉积,目前主要认为沉积速度难以控制,同时金有不可能形成合金沉积层的缺点。此外如广泛应用化学沉积还会遇到镀槽难以间歇操作的问题。OVD和喷镀法与电镀沉积法比较,成本较高些,因而这些方法只限于使用在功能性的零件。

用于装潢的塑料零件是采用气相喷镀,首先是用铝,其次是铜/镍/铬镀层。同时亦可使用局部镀层,不仅经济,而且显著提高了“装潢”和罩光漆的质量。

从型式上讲,可以加工成不同的色泽,对外观还有另外的标准。空心体和家用设备工业方面由有机覆盖层或搪瓷层取代电镀层不仅仅是由于环保方面的原因。办公设备方面采用一层涂漆法取代电泳涂漆,电镀铜、镍、铬和锌层。粉末涂漆如果能涂成薄层(约 40μ)应用价值亦较大。如果所用的工艺需要较高的操作费用,所用的方法在工艺流程上是多级的和复杂的,由于较高的投资费用就不能适应机械化和自动化。

贵金属的使用将保持一定的数量。餐具和空心体的镀银在明显下降之后,近年来有一定的回复现象。金由于价格的原因,将来也不会完全被取代。

在技术应用中人们越来越多地采用局部镀层及择优镀层和薄镀层。在装饰品中,较多地采用“金粉”,从而可给予色泽,然后再加附加的漆层以保护这薄层。金在珠宝业中的地位是可以保持的,因为贵重的轧制金越来越多地被电镀金取代。

“标准金属”铜、镍和铬,在停滞之前也无论如何不值得增加,由于镉的环保设备尚未解决,镀镉越来越少采用,而致使电镀锌有上升趋势,这就可能引起锌短缺及价格昂贵,从而可能很快出现中断增长的情况。

电镀技术扩大应用的可能性

在考虑扩大电镀法的应用时,应首先考

虑改进经济效果。加工工序中所有与工资、原料和能源费用有关的款项都应根据这一原则严格控制。技术上的改进肯定也有助于改善经济效果。电镀镀层的均匀性可以使基体金属的表面受损相同,减薄镀层厚度从而廉价化,改进分散能力能保持在公差范围内以使镀层的性能更好地适应各种需要,有时也推荐用电镀合金代替镀铬,因为它批量生产可得到满意的结果并在色泽和耐磨性能方面和铬相似。

节省材料的可能性

局部金属化处理,首先是塑料零件,不但可以节省镀层金属,而且能在同一零件和同类零件上得到不同的表面性能,因此较感兴趣。然而必须保证原有的特点,并节省所得不能低于增加工资和电镀设备的耗费。特别是金和贵金属,其节约效果尤为显著。锌、镍或铬只要不是技术上所必须,则因经济上的原因不一定推荐这一技术。

金镀层可以由二层组合来降低成本,打底层低克拉(≥ 15 克拉)和遮盖层高克拉组成。平整的银镀层除了一般性能外,特别要能改进耐磨蚀性能,这样用于装潢方面才能吸引人。

此外还有一些新的发展,如从非水溶性对质子有惰性的电解液中沉积铝,它能扩大电镀技术的应用范围。钢制品上的铝层具有与电镀锌层相似的耐腐蚀性能,此外还可阳极氧化并染上不同色泽。与锌相比,铝的资源较丰富。

在塑料电镀领域中,如能改善沉积速度和镀层内应力,则可望扩大应用范围,首先考虑取代昂贵和短缺的金属。电镀镀层目前仍较厚,因而应该努力寻找较为经济的方法,在半成品机械和化学预处理时,改进基体材料的表面,可提高镀层质量。根据推测,这样所得的镀层既薄又无气孔且均匀。

在金和贵金属中,努力使镀层达到 1μ 范

围已能满足要求。通常情况下,镀层平均达 10μ 就很好了,并可扩大应用。

设备制造

另一个重要的问题是电镀设备的可改进性。电镀设备与其他机床和工业设备相比,虽然近年来有明显进展,但不能视为定型系统,这不仅是指能源供给,如电、水、空气等等,同时也包括涉及环保的问题。电镀区周围很受这方面的影响,因此在规划时常常不能充分考虑最佳材料因素和把电镀设备与其他机床连接而形成加工流水线。如果这个问题解决了,设备配套将会方便得多,目前尚处于发展阶段的系列中,首先必须考虑程序控制和程序调节或再回收工艺。

带局限性的再回收方法

关于再回收方法可以肯定在这一领域中亦将获得重要意义。为了提高这一工艺的经济性,重要的前提是提高槽液浓度。目前镀层虽然能够满足法规要求,因此似乎完全不要其他技术来代替。然而有一组数字可以来说明问题,仅仅为了符合废水排放标准(法规),电镀工艺根据不同企业的情况成本一般要贵 $10\sim 25\%$,在选择新产品的表面处理方法时应作比较核算。目前较多地考虑经济方面的原因,因而电镀越来越多地被贵金属、预涂材料、塑料、化学表面、气相喷镀和一层涂漆而取代。

是否值得自己安装镀槽?

这问题根据企业大小和采用电镀化学试剂、包括阳极的多少而定。这种材料费用在小型电镀设备里占总费用的 25% (在大型电镀设备里占 10%),但是大多数常常是单一工作点,因此自己安装镀槽只有在少数大型公司才有意义。缺点方面是诸如故障增加和缺乏专业公司的技术服务而不能补偿节省的数量。

设想将来可能所有基本化学试剂可以自由地从市场买进,只有有机添加剂和一些专门的化学试剂由于具有新的用途和更好作用

而由专业公司提供,因而要估计到价格会略有提高以弥补专业公司的成本。

一般性讨论中的问题

制造公司 and 应用公司之间的合作是否还可改进?

在技术部门里,很希望对新生事物有进取性。举例来说,西德公司从事了一些颇有前途的新发明,不能首先在国内打开销路,得到利用,而在美国得到重视,并从美国销回西德,对德国用户来说当然是抬高了成本费用。鉴于这一情况,仅仅是在专业公司从事必要的发明和研究工作以及进行新创造还是不够的,而是要同应用公司合作,经过必要的测试能将新发明的镀层和电解液付之应用。另外,在贵金属方面,应用公司出于节省原料的要求希望专业公司能发明低克拉镀金镀层,然而,虽然有人试制了这种镀层,并经测试认为二面均符合要求,但却因为怕出毛病。而没有被采用。类似的情形也出现在镀钯方面,到目前为止还没有什么理由或根据反对采用钯镀槽,但实际上未被采用。

另一个很现实的问题是电镀专业公司将来的根据用户要求进行一定的电解液研制,还是由用户公司根据目的直接从事该项研究。专业公司明确表示今后将不断发明相应的特种电解液,问题在于如果没有普遍的兴趣以及今后没有广泛的应用,就无从得到资助。很明显,应该考虑搞付款发展合同。具有功能性的合金镀层就可采取这种形式从事研究,因为它虽然具有技术意义,但销路不大。

电镀技术是否将经历结构转变?

目前比较有代表性的意见是主张今后电镀技术中的主要任务应该是出售技术诀窍。另外纯化学试剂的贸易也越来越趋于“方法出售”。

再回收和废水问题

根据节省材料和日益引入关注的环保观

点,再回收和废水问题越来越显得重要。目前已有许多较好的方法,不仅可用于大型的汽车制造业,而且还适用于小型企业。以铬酸回收为例,过去80%三氧化铬排入空气,目前甚至是最后剩余的铬酸也电解回收并重新输入电解液中。同时发现甚至在很小的企业中这种再回收设备也是很经济的,并且在较短时期内就能收回设备成本费。

除了铬以外,还有一些较经济的再回收工艺,如用于镍,氰化银或酸性锌。最后一个办法是将电解液浓缩,清洗水回流入全封闭系统中去,特别适用于在很小容器里操作的黄金。

专业公司代表指出,在这一领域继续投资研究费用是多余的,因为实际上现有的办法已能达到目的。

另一个与安装再回收装置有关的重要问题是能源,这里须指出,必须对设备每一装置的功耗进行预算。在许多情形中,可以通过不同途径达到相同作用,如电解去毒或设立一个汽化器或蒸发设备。后一种装置是相当耗能的。废水或再回收设备需要耗能,但在任何时期都不能考虑节省这部分能源。

无可非议,废水和再回收设备会使成本增加,但应看到,通过各方面努力能找到可行的办法,建议对废水处理感兴趣的有关单位组成一个工作组,这个建议被采纳了,因为DQ中已有关于这一问题的专业协会。

材料测试和保用期

电镀工业里最令人关心的是材料测试方法。大家知道,目前采用的测试方法尚不统一,有些不能反映绝对值。此外采用整套的测试方法往往需要一笔相当可观的支出,以至有时多得无法承受。

因此讨论涉及到测试方法及与此有关的

保用期问题,首先从应用角度出发来分析可能出现的故障及其影响。这里区别是很大的,比如是自行车头镀铬还是对非常昂贵并且复杂的军用器械采取任意特殊的功能镀。这时设计师对影响较小的就可略去检测,对要求较高的就要用很全面的方法进行测试。重要的一点是应有一个统一的镀层测试方法。

以汽车制造业为例,许多汽车制造公司都有各自不同测试方法,因此相同用途的镀层,有的质量好,有的质量差。

重要的问题是在加工过程中就给予保用期,这亦是用户要求。这里需要由用户讲清应用范围(地下或地面气压),并且使用前就与确切的测试方法和一定的技术要求相一致,只有这样才能保证有效的保用期。定出保用期的重要前提是先精确地算出镀层性能,然后具有可靠的测试手段,首先要发明对镀层零件合适的测试方法,这一点很重要,因为今后保用期比目前更长。特别对 6μ 以下的薄镀层的测试方法要特别重视。应力测试特别要求镀层耐腐蚀。大家知道,这里目前虽有好坏之分,但根据经验尚不能对实际结果作出可靠的判断。

会议结束语及展望

会议结束时,鲍根希兹先生再次感谢与会者前来参加会议,对会议所表现的积极性和对讨论所作的认真准备,因此使会议取得圆满成功。

通过卓有成效的集中讨论,丰富了思想,提出了建议,从而坚定了信念:电镀技术今后必将顺利发展,当然也需要采取一系列措施,首先是加强研究。

陈熙平 译自《Galvanotechnik》

68卷12期1977年12月第

1053至1075页 刘秉志校

金属镀饰废水的先进处理成就

Herbert S. Skovronek Mary, K. Stinson(美国)

第一部分

前言

现正在研究多种方法来消除或最大限度地减少电镀工业排出的原始废水。多年来,环境保护局(EPA)的研究和发展部门从化学法破坏到物理化学法的浓缩和回用对这些方法作了广泛的研究。本文归纳了较新型的方法并提供与EPA协作的课题所取得的技术经济结果。

1972年EPA承担了建立电镀工业规程的工作。这些规程将响应PL-92-500的规定,最终减少或消除全部有害排放物。工业调研的结果获得了按平方英尺电镀面积计算的现行最佳实用工艺(BPTCA)的规程。氰化物和四种基本金属,即铬、锌、镍和铜的“BPTCA”规程列表如下:

现行最佳实用工艺

	一天最大 (毫克/米 ²)	30天平均最大 (毫克/米 ²)
CN(总量)	160	80
Cr(VI)	16	8
Cr(总量)	160	80
Ni	160	80
Cu	160	80
Zn	160	80

到1983年,经济的最佳现有处理(BATEA)将要求污染物排放的限度为“零”。到那时BPTCA将被暂时搁置,而BATEA将被撤消等待进一步分析。

1977年~1983年建设起来的新工厂,肯

定要允许有排放,但排放量将基本上为BPTCA允许排放量的一半。完整的预处理规程,即工厂的排放物进入城市处理设施前要求处理的程度,现在尚未颁布。对电镀工业颁布的暂时办法是限制CN, A(可以进行氯化处理的氰化物), CN, T(氰化物总量), Cr⁺⁶的浓度,并限制pH值在7.5~10之间。对金属的限制也即将发表。

本文将着重回顾几项较新的废水处理工艺,尤其是处理漂洗水的工艺,使得电镀工业能选择解决具体问题的合适和需要的方案。

在推广本文表1中归纳的开发或示范项目时,应考虑下列几点:首先,虽然不能评价所有技术。熟悉工业的EPA人员应作出判断,哪些方法对金属镀饰工业有应用前途,同时鉴别出这项技术怎样和那些方面可应用于其他工业。其次,没有那一个项目,那一项技术可以认为是能应用于整个工业的。每一种方法只可能解决工业中一两个主要问题。第三,凡是对一个工厂的某项特定技术有特定的评价,而其他工厂没有必要照搬,在初步考查中,即使两个工厂遇到同样的基本问题,也不能照搬。

因此,工厂人员对在单一设备上某一技术的成败应很仔细的检验。槽液添加剂的很小变化、工程程序的变化、一般操作的不同等,都能对某些废弃物处理技术带来很大的影响,而这些变化在工业操作中肯定存在的。EPA提供的课题只能起到促进作用,只须将我们的示范工作和工厂的实际情况,包括技

表1 EPA 课题的情况

课 题 号	接 受 单 位	处 理 技 术	情 况
12010DMF	Beaton & Corbin	综合处理	完成, EPA-R2-73-044
802637	Douglas & Lomason	离子交换	完成, EPA-670/2-75-015
802637	Douglas & Lomason	离子交换	进行中
804434	Houdaille Industries, Inc.	离子交换和就地处理	进行中
803781	Advance Plating	蒸发	报告在准备中
803261	Alcoa	蒸发	报告在准备中
802254	Anaconda	置换	完成, EPA-670/2-74-008
803226	Anaconda	置换	完成, EPA-670/2-75-029
12010GUG	New England Plating	电解	完成, EPA-600/2-75-028
803342	Atomics International	电解	完成, EPA-600/2-76-296
12010DOT	University of Waterloo	电解	完成, EPA-670/2-74-059
803265	Metal Plating Corporation	Kastone方法	完成, EPA-600/2-77-038
802924	Metal Finishers' Foundation	硫化物沉淀法	完成, EPA-600/2-77-049
804648	Holley Carburetor	硫化物沉淀法	进行中
AGD7-01176	Tobyhanna Army Depot	硫化物沉淀法	进行中
802335	Sealectro Corporation	臭氧	完成, EPA-600/2-77-104
804710	New Jersey Institute of Technology	电渗析和离子浮选法	进行中
804438	Vanderbilt University	泡沫浮选法	进行中
804710	New Jersey Institute of Technology	电渗析和离子浮选法	进行中
WPRD 201-01-68	Metal Finishers' Foundation	活性炭和其它方法	完成, EPA12010EIF11/71
WPRD 201-10-68	Metal Finishers' Foundation	活性炭和其它方法	完成, EPA12010EIF03/71
802113	Metal Finishers' Foundation	活性炭	完成, EPA-670/2-75-055
804656	University of Delaware	活性炭	进行中
1AG D5-0714	Department of Agriculture	黄原酸盐淀粉	报告准备中
12010DRH	The State of Minnesota Pollution Control Agency	反渗透(考察)	完成, EPA12010DRH11/71
803264	American Electroplaters' Society	反渗透(NS-100膜)	完成, EPA-600/2-76-187
800945-01	American Electroplaters' Society	反渗透(考察)	完成, EPA-600/2-77-261
800945-02	American Electroplaters' Society	反渗透(氰化铜现场试验)	报告付印中
803753-01	American Electroplaters' Society	反渗透(Watts 镍现场试验)	完成, EPA-600/2-77-039
803753-02	American Electroplaters' Society	反渗透(氰化锌现场试验)	进行中
803620	American Electroplaters' Society	反渗透(PBI膜)	报告准备中
804311	American Electroplaters' Society	反渗透(新膜中间试验)	进行中
805300	American Electroplaters' Society	反渗透(生产规模移动设备)	进行中
12010DFS	RAI Research Corporation	电渗析	完成, EPA-R2-73-287
803742	Risdon Manufacturing	电渗析	报告准备中
803304	Keystone Lamp Manufacturing	电渗析	报告付印中
804655	Seaboard Metal Finishing	Dannan 渗析	进行中
804682	American Electroplaters' Society	偶合传递膜	报告准备中
803723	Bumper Recycling Association	ZDST TM 系统	报告准备中
803332	Texas Southern University	溶剂萃取法	报告准备中
12010FXD	Metal Finishers' Foundation	淤泥处理	完成, EPA-670/2-75-018
803787	Metal Finishers' Foundation	淤泥处理	报告付印中

术和经济角度进行比较,每个工厂可以发展适合于自己的独特方式。

目前,工业上有几种技术可以满足 BPTCA 的要求。这些技术基本上都已用过几年了。对于氰化物的去除,使用碱性氯(或次氯酸盐)依然是具有高的 Cl_2/CN 比,延长处理时间和升温以破坏络合氰化物的标准工艺。还原六价格的工艺有几种,但二氧化硫保持着领先的地位。除去碱性电镀或还原铬的废水中的溶解金属,仍采用调整 pH 值,以形成碳酸盐或氢氧化物(作为污泥)的标准方法。这些工艺可以和漂洗水循环成套起来以形成兰茜(Lancy)系统或综合处理,从而改进处理效率,并减少费用。

不论分批处理或综合处理系统都产生了棘手的淤泥处理问题,历来的办法是抛入大海或填土。这种办法存在着重金属的毒性、再溶解和其它问题,将来应越来越少用。

离子交换

离子交换法系另一项技术,已有几年历史,并通过工业实践而完善至某种程度。但对于这个需再生的系统缺少经验,且再生液含有浓缩的电镀污染液需要处理,由于种种问题这种装置的大部分被闲置起来。

巧妙地设计离子交换系统可回收原料,并使排放水达到排放标准,就能提高这项技术的实用性和经济性。例如 Zelienople, PA 的 Lancy 实验室发明了一项独特的离子交换法,用以回收抛光铝用的磷酸。这项发明系根据一种称作“酸阻滞”(acid retardation)而来,一种含有强酸和强酸盐的溶液流过强碱性离子交换树脂时,酸将优先被吸附。

EPA 给 Detroit, MI. 的 Douglas & Lomason 公司提供经费,对这项成就进行中试生产验证,用连续的一套离子交换系统处理抛光铝件工艺产生的废磷酸,以使杂质铝从用过的废磷酸中分离出来。当处理溶液流过离

子床时,由于阴离子树脂“阻滞”磷酸流出,而起了分离作用。铝仍留在废液中,随着排放液从离子交换柱中排出来。再用水把磷酸从交换床中洗提出来,树脂再生不用什么化学品了。

Cleveland MS 的 Douglas & Lomason 厂中的第一台正式投产的磷酸回收设备样机,系根据 EPA 资助特许 No. S-802637 制造。这项设备的设计容量为每天处理 6,624 升(1750 加仑/天),进液浓度为 35%,至少可回收进液中所含磷酸的 75%。这种程度的回收,可节约 166,000 美元,相当于一年购买原料酸的费用。第一台样机的早期运转数据十分满意。后因产生许多机械故障,现正处于拆修更换零件中。两家有关公司准备在最近对设备进行改进后投入生产。

另一项有趣的离子交换系统称作往复流动离子交换(RFIE),由 Eco-Tec 公司(为 Wix corporation Ltd of Toronto, Ontario 的一个分支机构)进行完善化,用以回收电镀操作中的废弃金属。Eco-Tec 系统具有两个往复流动离子交换床。一个交换床为阳离子交换树脂,另一个交换床为阴离子交换树脂的组合床。这个系统的特点为使用很短的交换柱,利用快速循环以达到较高效率的交换。短柱可采用较细的树脂,以增大表面积,从而增加了交换的速度。此外,细颗粒树脂对液流影响较少。用逆流法使树脂再生。综合这些情况,就可获得比常规离子交换小得多的设备。然而,在大多数情况下,离子交换再生的排液仍需再处理。

迄今,大约有 100 台 Eco-Tec 设备装设在北美和欧洲,用以回收所有种类的 Watts 镍和两种种类的 Cr^{6+} 废液,即稀的电镀漂洗水和浓的废槽液。Eco-Tec 系统也用于从阳极氧化硫酸液中回收硫酸。在回收硫酸时,应用“酸阻滞”现象,只需用再生水。

Eco-Tec 宣称从经济上看,RFIE 是合算的。例如,安装一个每小时回收 5 公斤镍

盐(含 22% 镍)的系统, 每年可节约 38000 美元, 只要 7.7 个月就可收回全部设备费。Huntington, WV 的 Houdaille 工业公司的 Huntington 厂根据 EPA 的资助特许 No. 804434 用 Eco-Tec 系统从四个漂洗系统中回收镍。它的工效和经济性将被充分显示出来。

Life Support System 公司正在开发一项新颖系统, 利用离子交换树脂处理电镀漂洗水。这个系统基本上有一移动离子交换树脂床组成。移动离子交换树脂床在漂洗和再生间往返, 因此保持了树脂的连续再生。EPA 未参加这项课题, 据最近报道制作了一个中试装置。

蒸 发

蒸发也是另一项多年来感兴趣的方法, 尤其是对比较昂贵的金属和加热的电镀槽更有利, 因为浓液可以直接回到镀槽。Corning 公司最近提供了一项新型蒸气再压缩原理的薄膜蒸发器, 希望再度对这一回收资源的技术感兴趣。在一项最近完成的 EPA 课题中, 曾用该设备回收铬酸。在 Cleveland, OH 的 Advance Plating 公司进行的试验中看出, 在典型的电镀车间条件下, 铬酸的消耗可减少 80%。带出铬酸损失减少 99.88%。从经济分析看, 回收 1 公斤铬酸比买新铬来配铬酸便宜约 1.10 美元。至于和化学处理法比, 节约数将更多些。例如, 假定化学处理的费用为 2.20 美元/公斤铬(铬每磅 1 美元), 则每 1 公斤铬的总节约为 3.30 美元(1.5 美元/磅)。

当然, 在当今能源敏感时代, 要考虑的问题是这种方法要消耗能量。如能利用废热将使得蒸发法更具有经济上的吸引力。例如, Alcoa 公司已研制了蒸发方法, 除了使用废热外, 还可在低温和接近大气压的情况下工作。Alcoa 公司在 Warrick County 的 IN

厂使用这种设备, 对铝线圈清洗排放液进行处理和回收磷酸盐作了证实。75,700 升/天(20,000 加仑/天)的中试生产设备的操作显示, 可以使用冷凝产物作为漂洗水代替磷酸盐清洗线上的去离子水, 浓缩磷酸盐液可以作为磷酸盐清洗溶液的补充液。Alcoa 公司计划把蒸发方法商业化, 处理多种工业排放液。

置 换

置换为使电动势顺序中排在较前面的一种金属在溶液中置换出排在较后面的一种金属, 这种方法在铜矿工业中已用得很久, 用废铁投入含微量铜的溶液中来回收铜。EPA 已完成了全面的研究, Anaconda 公司的 Ansonia 和 Waterbury 黄铜厂把这项技术作为从电镀废水中去除硫酸铜的方法。这种方法是使废水通过废铁, 以达铜、铁置换的目的。铜以金属状态进行回收, 而将硫酸亚铁排出。在同一过程中, 同时进行废铁对六价铬的还原, 这样就省去了单独还原铬的一道工序。

从经济分析可以看到, 进液含 188 ppm 的铜和 3.69 ppm 的铬, 平均流量为 700 升/分(185 加仑/分), 而每日工作 8 小时计, 每年回收铜的费用为 23,641 美元。如果使用状态的铜价为 1.65 美元/公斤(0.75 美元/磅), 而设备折旧考虑 15 年时, 每年的净回收为:

回收 90% 铜时	22,600 美元
回收 75% 铜时	16,200 美元
回收 50% 铜时	5,200 美元
回收 35% 铜时	收支平衡

在课题试验过程中, 铜回收率为 55% 左右。

电 解 方 法

电解方法可以用来从废水中电解出金

属、氧化氰化物或还原铬；操作时，无需加任何化学品，仅化耗电的费用。用电解来破坏金属氰化物的方法，早就用于降低废弃槽液的氰化物浓度方面。但虽然电解对降低槽液中的氰化物浓度非常有效，但当离子浓度下降后，槽液的电阻急剧增加，所以，通常的电解法在 $N \leq 100 \text{ ppm}$ 的 CN^- 浓度时，处理费用太昂贵。

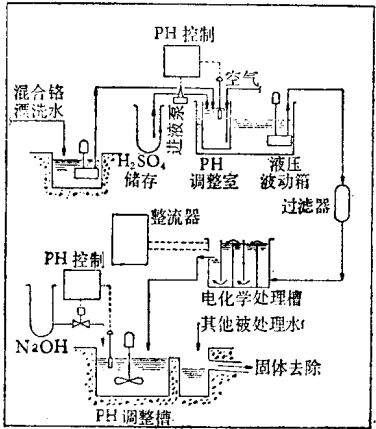
前几年，在克服槽子的电阻方面取得了许多成果。其中一项为采用导电粒子床（通常采用炭），以降低电子流动通道上的电阻。EPA 评价了上述这种技术（Joe Shocker 发明），采用炭粒作为半导体床，在麻省伍斯

特的新英格兰电镀厂内作了全面示范，对电镀漂洗水进行还原六价铬和氧化氰化物的处理。接下去用碱性沉淀法使重金属除掉。处理槽的容量为 75 升/分（20 加仑/分），处理铬和氰化物的槽是分开的，铬漂洗液的含铬量不超过 250 ppm Cr^{6+} ，氰化物漂洗水含氰不超过 150 ppm CN^- 。同时用通常的化学处理法数据进行比较。处理铬的费用如下：

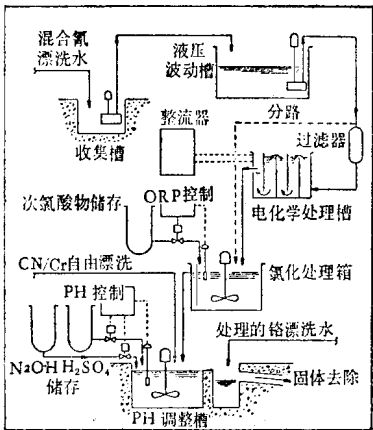
进 液	含 $\text{Cr}^{6+} 17 \text{ ppm}$	含 $\text{Cr}^{6+} 156 \text{ ppm}$
电化学还原和化学沉淀	17.20 美元/公斤 7.82 美元/磅	2.94 美元/公斤 1.34 美元/磅
化学还原和沉淀	15.50 美元/公斤 7.04 美元/磅	4.50 美元/公斤 2.04 美元/磅

从上表可以看出，对含铬浓度较高的电解还原较经济。但电解还原铬的设备费用比化学还原系统的费用高 3 倍。氰化物氧化的操作费用如下：

进 液	含 $\text{CN} 102 \text{ ppm}$
用电化学法进行化学氧化成 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ (65% 系通过电解, 35% 通过氯化)	4.14 美元/公斤 1.88 美元/磅
对 CN 进行一步化学氧化为氰酸盐	5.14 美元/公斤 2.34 美元/磅



麻省伍斯特的新英格兰电镀厂的
铬漂洗水处理图解



麻省伍斯特的新英格兰电镀厂的
氰漂洗水处理图解

对氰的氧化，电化学方法连同后工序氯化降低了费用。附带说明，将 CN 分两步化学氧化成 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 时，每年要比电解法多化 11,000 美元。

最近 Atomics International 研制了一个粒子床系统，可以同时去除金属和氧化氰化物。这个系统使用的电解槽的阴极床由锡粒子构成，阳极床由石墨粒子构成，还设有一玻璃纸分隔器。使用低压直流电。加入 NaCl 作为助电解质和使阳极床排出液再循环，能获得最好的效果。根据 EPA 资助特许 R-803342 制成的小型 1.9 升/分（0.5 加仑/分）中试设备已在某厂进行含镉和含锌漂洗水的示范。进液含镉 22 ppm，被去除掉 95%，进液含氰 44 ppm，被去除掉 94%。类似的两级