

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 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。

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。

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。

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 $4 \times 10^8 \text{ t}$ 含重金属的废水、 $5 \times 10^4 \text{ t}$ 固体废弃物和 $3 \times 10^7 \text{ m}^3$ 酸性气体。尽管从统计数据显示，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品种，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发展，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

金属等的回收率达到 95% 以上，使日本在 2002 年从黄金进口大国变成了出口国。

美国在废弃物再生利用方面的情况与日本相似，除了采用立法手段对电镀生产企业的排污进行严格限制外，对包括各类铸件在内的工业和民用产品的回收利用制定了严格的回收线路和政策。此外，对一般电镀产品，在鼓励进口的同时，鼓励有关废弃物以捐赠和废杂五金形式出口到欠发达地区，以保证美国的环境不被严重污染。这些发达国家的电镀废弃物处置技术与我国国内先进水平相当。

典型的电镀工业生产工艺由三部分组成。

前处理 除去金属表面的污秽和活化金属表面。这些处理工序包括除油、清洗、酸浸、清洗、电解除油、清洗、中和等。

电镀 利用电化过程将一层较薄的金属沉淀于导电的工件表面上。

后处理 主要包括清洗及烘干等工序。前处理和电镀之后都需要用大量的水冲洗铸件。

从典型的电镀工业生产工艺可见，电镀生产过程的废弃物及污染的主要来源于镀前、镀中和镀后。电镀废弃物的主要产生途径以及废弃物中的主要成分见表 1-1。

表 1-1 电镀废弃物的主要产生途径以及废弃物中的主要成分

废弃物和污染的来源	主要成分或污染物
前处理(除油、清洗、酸浸、清洗、电解除油、清洗、中和等)	酸性气体、有机烟雾
	废酸、碱(金属、氟化物、氰化物、酸碱等)
	报废溶剂(金属、氟化物、氰化物、有机清洗剂等)
电镀及清洗	报废的电镀液(金属、氟化物、氰化物、酸、碱等)
	清洗废水(少量金属、氟化物、氰化物等)
	电镀污泥(金属、氟化物、氰化物、陶瓷等)
报废铸件和使用后的铸件	基底金属和镀层金属、其他基底材料

从污染源分析可知，报废或老化的电镀液及大量的清洗废水是电镀生产过程产生的主要废弃物，也是电镀污染物的主要来源之

一。电镀废水中含有重金属离子（如六价铬）和氰化物、有机清洗剂等化合物。值得注意的是，六价铬等重金属离子以及氰化物等物质均是毒性较大的物质，不妥善处置将对环境及操作工造成严重的损害。含有不同金属离子的电镀废水有不同的处理方法，目前较为先进的处理技术有离子交换、电渗析、电解回收、膜分离、蒸发等。电镀废水的处理技术现状见表 1-2。具体处置方法和工艺将在第 5 章和第 6 章中详细介绍。

表 1-2 电镀废水的处理技术现状

处理方法	作用原理	优 点	缺 点
离子交换	利用离子交换树脂将废水中的阴、阳离子除去	能耗低，对低浓度废水也适用，节约原料和用水，可以回收金属及改善水质，不产生污泥	不能产生浓度较高的溶液返回电镀槽，不能除去清洗液中的有机物
电渗析	利用渗透膜使废水中的阴阳离子作定向迁移，浓缩电镀废水	稀溶液可以作清洗用水，浓溶液可以返回电镀槽中以补充电镀液，能耗低，回收效率较高	不能回收镀铬液中金属铬，过剩的稀溶液在排放前需要进一步处理
电解回收	利用电解将废水中有用的金属积聚到阴极上	积聚的金属可以循环再利用	不适用于稀电镀废水；电流太大，处理不彻底
蒸发	将电镀废水在蒸发器中蒸发，浓缩电镀液	蒸发出的水可以用于清洗，浓溶液可以补充电镀液，操作简单，维修方便	循环再利用的老化液难以处理，运行成本高

目前，国内外一般从资源化角度考虑电镀废弃物的再生利用，从环境保护角度考虑电镀废弃物的无害化处置，提出并正在实施的方案主要包括电镀清洁生产方案和电镀污染最小化技术。这两种技术代表了电镀废弃物处置的方向。所谓污染最小化就是从污染发生源出发，采用各种技术使污染达到最小化，如改进操作工艺，减少原料消耗，回收和利用二次资源，变末端治理为全过程减少污染物的产生。电镀行业的污染最小化过程主要是通过选择低毒或无毒原料、减少清洗水的用量、提高回收再利用的效率、降低末端处理负荷，以达到提高经济效益的目的。电镀行业的污染最小化技术包括以下几个方面。

采用无毒或低毒的原料 在保证产品质量的前提下，原料应选择低毒或无毒物质。如采用无氰电镀，可以避免剧毒物氰的污染；采用三价铬电镀工艺代替六价铬电镀工艺，可以减少铬对环境的污染；使用非螯合或低螯合的清洗剂，可以减少废水处理时化学药剂的使用量，减少污泥的产生量。

减少夹带 通过合理安排镀件的挂法以减少镀液的带出量。

污水分流 因为每个工序排出的污水，其金属离子的品种及数量都不同，为方便回收和再利用，对每个工序的污水进行单独处理。其回收方法也会因金属离子的种类及数量不同而有一定的差异。

回收利用 通过以上操作过程的改进，水的使用量减少，清洗水中的金属离子的浓度相对增加而且同一种污水的污染物比较一致，有利于金属离子的回收及水的循环使用，减少了废水的排出量，降低了末端治理的负荷。回收方法主要有离子交换、蒸发、电渗析、电解、膜分离等。

报废镀件和使用后的镀件的主要成分是基底金属以及镀层金属，其回收利用方法相对简单，具体工艺将在第 5 章中做详细论述。

第 2 章 常见电镀液的配方和电镀工艺

从化学反应角度看，电镀是一个利用直流电通过电镀槽引起电化学反应，使镀件表面获得满意金属层的过程。电镀液的组成（配方）和电镀工艺直接影响电镀质量，是电镀生产中最为关键的因素。电镀废弃物的种类和数量与电镀液的配方和电镀工艺有直接关系。本章将简要介绍常见贵金属电镀液、贱金属电镀液以及典型产品电镀的配方和工艺，为电镀废弃物的回收利用奠定基础。

2.1 镀金液的配方和工艺

以金、银为代表的贵金属，因其优异的性能在工业和日常生活中有广泛的应用。但由于价格昂贵，在许多方面限制了它们的使用。用电镀方法使某些物体表面涂布一层贵金属是满足人们在工业和日常生活中对贵金属大量需求的一种廉价方法。

我国古代在物体表面涂布的贵金属以金、银为主，传统的方法叫涂镀，也称为大镀。金、银涂镀多用于首饰、皇宫建筑、佛教庙宇及佛像神座等物体表面。这种传统方法已沿用了几千年。到 20 世纪初，我国开始引进电镀金、银的方法，但许多作坊仍然沿用我国传统的涂镀方法——火镀，并沿用古代涂镀工艺的现成名词，将电镀统称为“镀金”。铂系金属的电镀则是到 20 世纪才发展起来的。铂系金属镀层一般呈银白色，熔点很高，化学性质稳定，在现代工业中越来越重要，但因价格一般比金、银昂贵，所以铂系金属的电镀主要集中在以其他金属材料和陶瓷为基底的电子产品及少量其他产品的电镀上。

电子工业、信息产业的发展与贵金属电镀的发展息息相关。由于金具有很高的化学稳定性和良好的导电性，质地软，硬度低，有极好的延展性及可塑性，易抛光，因此将金涂布到有关物体的表面

所得的金镀层具有很好的抗变色性，导电性能良好，耐高温，易焊接等优点。缺点是相应的金镀层的硬度较低，很容易划伤表面。但如果在普通镀金溶液中，加入少量锑、钴等金属离子，就可以获得硬度大于 130HV 的硬金镀层。含锑 5% 的金合金镀层，硬度可达 200HV 以上，金铜合金镀层的硬度可达 300HV 以上，而且具有一定的耐磨性能。目前，镀金的对象已经从过去的以首饰、艺术品为主，逐步转向以通讯设备、宇航工业、电器设备和精密仪器仪表等设备为主。镀金的质量要求也从过去的以表面装饰效果为主转向以特定要求的电、光和化学性能为主。镀金的方式则从单一的氰化物电镀金逐步向非氰化物镀金、化学镀金和氰化物镀金等多种方式转变。镀层的形式则从单纯的金表面镀层向含金复合镀层和去掉基底材料的电铸镀层等多种形式转变。由于以上特点，目前使用的镀金溶液配方较多，常见的有氰化物镀金、柠檬酸盐酸性镀金和亚硫酸盐碱性镀金等三类配方。

2.1.1 氰化镀金液的配方和工艺

2.1.1.1 配方和工艺条件

氰化物虽然有剧毒，但因氰化物与有关金属离子（如金、银、锌、铜等）形成的配合物的稳定常数大，在电镀过程中释放金属离子的速度均匀，所得镀层的表面光洁度和牢固度具有其他方式电镀所不可比拟的优势，因此氰化物电镀至今仍是最主要的电镀方式之一。就镀金而言，氰化物镀金的工艺较为成熟，深镀能力和均镀能力良好，在镀液中还可以添加镍、钴等其他金属来提高镀层的耐磨性或改善其他性能。氰化物镀金液中金的存在形式为 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 。镀液中必须保持适度过量的氰化物，使获得的镀层细致光亮。缺点是氰化镀金液的配制较为复杂，溶液剧毒，所得镀层较软且孔隙较多。因而氰化镀金在某些方面受到一定的限制。

由于镀金基底材料不同和对所得镀层的性能要求不同，氰化镀金的配方和工艺条件很多。各电镀企业往往根据自身的实际情况逐步形成自己特定的镀金配方和镀金工艺。以前配制传统的镀金溶液时，一般直接使用黄金或三氯化金作为起始原料，将金或三氯化金

先制成氰化亚金钾，再进行配缸。这一过程实际上是氰化亚金钾产品的生产过程。对电镀企业而言，从黄金或三氯化金开始制备氰化亚金钾的随意性较大，一般人员难以掌握，毕竟电镀企业是贵金属深加工产品的用户而非生产者。这种局面促进了贵金属深加工行业的新产品开发，氰化亚金钾作为金的一个新的深加工产品已经在镀金行业得到了大量应用，配制镀金液时只需直接用商品氰化亚金钾和其他组分分别用去离子水配成规定浓度的溶液，混合，搅拌均匀并调整溶液的 pH 值至规定范围即可。需要说明的是，尽管氰化亚金钾在国内使用和生产接近 20 年，但由于多方面的原因，氰化亚金钾至今仍未形成国内统一的行业标准或国家标准，氰化亚金钾的生产企业仅仅依据各个企业自定的企业标准维持生产，这对于氰化镀金企业选择镀金主要原料——氰化亚金钾，增加了不必要的风险和困难，由于选择氰化亚金钾不当而引起镀件质量下降或电镀缸报废的事件经常发生。

常见氰化镀金溶液的配方和工艺条件见表 2-1。

表 2-1 常见氰化镀金溶液的配方和工艺条件 / (g/L)

溶液成分及工艺条件	配方一	配方二	配方三	配方四	配方五	配方六
金 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$ 形式	4~5	3~5	4~12	4	12	1~5
氰化钾(KCN 总量)	15~20	15~25	30	—	90	—
氰化钾(KCN 游离)	—	3~6	—	16	—	8~10
氢氧化钠(NaOH)	—	—	—	—	—	1
碳酸钾(K_2CO_3)	15	—	30	10	—	100
钴氰化钾 $[\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6]$	—	—	—	12	—	—
磷酸氢二钾(K_2HPO_4)	—	—	30	—	—	—
氰化银钾 $[\text{KAg}(\text{CN})_2]$	—	—	—	—	0.3	—
镍氰化钾 $[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$	—	—	—	—	15	—
硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	—	—	—	—	20	—
温度/ $^{\circ}\text{C}$	60~70 或室温	60~70	50~65	70	21	55~60
pH 值	8~9	—	12	—	—	—
阴极电流密度/(A/dm^2)	0.05~0.1	0.2~0.30	0.1~0.5	2	0.5	2~4
阳极材料	金、铂	金	金	金	金	金

注：配方一、配方二为一般镀金；配方三会腐蚀铜合金基体，不宜用于印刷电路板的电镀；配方四适用于镀硬金；配方五适用于镀亮金；配方六适用于镀加厚金。

2.1.1.2 镀液成分及工艺条件的影响

(1) 镀液成分的影响

金是镀金的成膜物质，是镀液液的主要成分。镀液金含量偏低，所得金镀层的结晶细致，但颜色较浅，允许的阴极电流密度范围的上限值较小。镀液金含量过高，金镀层发红，颜色变暗，结晶较粗。

氰化钾是主要配位剂，可以促进阳极正常溶解。氰化钾含量偏低时，阳极溶解不良，镀层颜色加深，结晶变粗。氰化钾含量偏高时，镀液中金的含量增加，镀层颜色较浅。

碳酸钾是导电盐。由于空气中二氧化碳的作用，镀液中的碳酸盐会逐渐增加，含量过高时，镀层会产生斑点。因此，在配缸时碳酸钾不能加得太多。

磷酸氢二钾是一种导电盐，既有提高镀液导电能力的作用，又是一种缓冲剂，并能改善镀层光泽。

镍氰化钾、钴化钾这两种成分的加入量都很小，它们的作用主要是改变镀层的结构，从而提高镀层的硬度或光亮度。电镀时镍只是微量析出或不析出，当镀层中含 1%~2% 的镍时，镀层硬度可提高到 180HV，为普通纯金镀层的 2 倍多。钴在电镀过程中基本上不共沉积，但它可以改变镀层结构，使镀层硬度增加 1 倍，提高耐磨性 1~2 倍。

(2) 工艺条件的影响

镀液中存在 Na^+ 时，会导致阳极钝化，溶液呈褐色。所以氰化物镀金液要避免使用氰化钠而采用氰化钾。

阳极采用含金 99.99% 的纯金板。但镀液中由于不含 Na^+ ，在电镀过程中镀液中金的浓度会逐渐升高。因此常将一部分金阳极改用不溶性阳极，如用铂、镀铂的钛或不锈钢作阳极。

温度对允许电流密度上限和镀层外观色泽有明显的影响。升高温度，能加大允许的阴极电流密度范围，但超过 70℃，镀层呈赤黄色，发暗，结晶变粗。

阴极电流密度对镀层的外观色泽有明显的影响，氰化镀金

一般采用较低的阴极电流密度。阴极电流密度太高，阴极会大量析氢，镀层松软，带赤黄色甚至变粗，还可能有金属杂质的共析。

⑤ 在氰化镀金溶液中，铜、银、砷、铅等金属离子会影响镀层的结构，降低镀层的外观色泽、导电性和焊接性，应注意避免混入。

2.1.2 柠檬酸盐酸性镀金液的配方和工艺

2.1.2.1 配方和工艺条件

柠檬酸盐镀金与氰化物镀金相比是一种低氰或微氰酸性镀金新工艺。镀液中金以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的形式存在。镀液稳定，毒性小，工作温度范围宽，镀层致密，平滑，孔隙率较小，耐腐蚀性和可焊性好。镀液对印制的胶黏剂无溶解作用，因此更适合于印刷电路板电镀。当加入一定量的胺类等含氮有机物或含镍等金属盐时，可得到更加平滑、致密并带有光泽的镀层。尤其是加入微量铈、钴等的金属盐时，可得到硬金镀层，硬度可达 $160\sim 200\text{HV}$ ，耐磨性能非常好。柠檬酸盐酸性镀金电流效率比较低，一般只有 $30\%\sim 60\%$ ，但由于可以使用较大电流密度，可达氰化镀金的 4 倍，因此沉积速度快。

常见柠檬酸盐酸性镀金的配方和工艺条件见表 2-2。

表 2-2 常见柠檬酸盐酸性镀金的配方和工艺条件 / (g/L)

溶液成分及工艺条件	配方一	配方二	配方三
金[以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式加入]	4~10	10~20	10~15
柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$	110~120	—	—
酒石酸铈钾 $[\text{KSb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]$	0.05~0.3	—	—
柠檬酸钾 $(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	—	30~70	50~70
钴氰化钾 $[\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6]$	—	—	0.5~1
柠檬酸 $(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	—	30~50	30~70
温度/ $^{\circ}\text{C}$	20~45	30~50	20~40
pH 值	5.2~5.8	4.5~5.0	3.5~4.5
阴极电流密度/ (A/dm^2)	0.2~0.5	0.5~1.0	0.5~1
阳极材料	铂、石墨、不锈钢	铂、石墨	铂、石墨

将所需量的氰化亚金钾用去离子水溶解后加到镀槽中，再将其他各组分溶解后加到镀槽中，搅拌均匀，补充去离子水至工作体积，用柠檬酸和氨水调整 pH 值至工艺范围，试镀合格后投产。

2.1.2.2 镀液成分及工艺条件的影响

(1) 镀液成分的影响

氰化亚金钾是镀液的主要成分之一。含量不足时，允许电流密度太低，镀层呈暗红色。含量过高，镀层发花。

柠檬酸及其盐是主配位剂，兼有缓冲作用。与金形成配合物，可以提高阴极极化作用，使金镀层结晶细致光亮。含量低时，溶液导电性和均镀能力差。含量过高时，阴极电流效率下降，并容易使镀液老化。

酒石酸锑钾和氰化钴钾是增加镀层硬度的添加成分。它们在电镀过程中可以微量地与金共沉积为金合金，但并不与金共沉积进入镀层，而只是改变镀层结构。少量加入酒石酸锑钾和钴氰化钾可以大大提高镀层硬度，使镀层光亮，耐磨，但用量应适当。

(2) 工艺条件的影响

温度主要影响电流密度范围，应注意控制。

阳极材料最好采用不溶性阳极，如铂、钛。若采用不锈钢，使用前必须进行电解或机械抛光，否则会产生腐蚀、污染镀液。

由于阳极为不溶性电极，故电镀液中须定期补充氰化亚金钾，以保证镀液的金含量。

镀液的酸度对于镀金层色泽影响很大。溶液的 pH 值对镀金层色泽的影响见表 2-3。

表 2-3 柠檬酸镀金溶液的 pH 值对镀金层色泽的影响

pH 值	>6	<0.85	3.5~4.5	4.5~5.8
金镀层颜色	无光泽	无光泽	光泽，带红色	光亮，金黄色

2.1.3 亚硫酸盐碱性镀金液的配方和工艺

2.1.3.1 配方和工艺条件

亚硫酸盐镀金是一种无氰镀金新工艺。金以 $\text{KAu}(\text{SO}_3)_2$ 的形

式加入镀液中，配位剂可用亚硫酸钠或亚硫酸铵。镀液的特点是不含剧毒的氰化物，无毒，比较稳定，均镀能力和深镀能力较好，镀层细致光亮，与铜、镍、银等金属底层结合牢固，耐酸，加入锑或钴盐，还可以镀硬金。

常见亚硫酸碱性镀金的配方和工艺条件见表 2-4。

表 2-4 常见亚硫酸碱性镀金的配方和工艺条件 /% (g/L)

镀液成分及工艺条件	配方一	配方二	配方三	配 方 四
金 ^①	5~25	25~35	10~15	8~15
亚硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₃]	150~250	—	—	—
亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O)	—	120~150	140~180	150~180(无水)
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	80~120	—	80~100	—
柠檬酸铵[(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇]	—	70~90	—	—
EDTA	—	50~70	40	2~5
硫酸钴(CoSO ₄ ·7H ₂ O)	—	0.5~1	0.5~1	0.5~1
氯化钾(KCl)	—	—	60~100	—
磷酸氢二钾(K ₂ HPO ₄)	—	—	—	20~35
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	—	—	—	0.1~0.2
pH 值	8.9~9.5	6.5~7.5	8~10	9.0~9.5
温度/℃	45~65	室温	40~60	45~50
搅拌	阴极移动	空气搅拌	—	阴极移动 20~30 次/min
阴极电流密度/(A/dm ²)	0.1~0.8	0.2~0.3	0.3~0.8	0.1~0.4
阳极	金	金	金	金板(99.99%)

以 AuCl₃ 形式加入，配方四以 HAuCl₄ 形式加入。

将计算量的三氯化金用去离子水配成含金量为 20%~25% 的溶液，然后用 50% 的氢氧化钾溶液中和至 pH 值为 8~10。此时溶液为浅酱油色（溶液 1）。由于中和反应为放热反应，所以中和过程速度要慢，必要时可适当降温（温度小于 25℃）。中和时溶液的颜色由透明浅黄色→不透明橙红色→透明橙红色（pH=7 时透明）→浅酱油色。

将计算量的亚硫酸铵溶解于 50~60 的去离子水中（溶液 2）。

在不断搅拌下将溶液 1 缓慢加入溶液 2，此时溶液为透明浅黄色溶液，继续加热到 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，溶液逐渐变成无色透明溶液。

加入计算量的柠檬酸钾，加水至工作体积，调整 pH 值为 8.5。

2.1.3.2 镀液成分及工艺条件的影响

(1) 镀液成分的影响

金离子含量较高，允许电流密度较高。金含量过低，允许电流密度范围窄，镀层色泽差。

亚硫酸铵是一种还原剂，把三价金还原成一价金。同时它又是一种配位剂，和金离子生成亚硫酸金铵配合物，从而提高阴极极化，改善镀液的均镀和深镀能力。

柠檬酸钾有配位和缓冲 pH 值两种作用，可以改善金镀层和基底金属的结合力。

(2) 工艺条件的影响

应严格控制镀液 pH 值大于 8。这是保证镀液稳定的根本因素。当 $\text{pH} < 6.5$ 时，镀液将随时出现混浊，这时可用氨水或氢氧化钾调整。当 $\text{pH} > 10$ 时，镀层呈暗褐色，应立即加柠檬酸调整。

加温可以提高电流密度上限值，提高电流速度。但加温时要防局部过热，使溶液分解而析出硫化金沉淀。

采用阴极移动或空气搅拌，以防止局部 pH 值下降，造成镀液不稳定。

阳极用金板，不宜使用不锈钢。阳极面积：阴极面积 = 3:1，否则将引起阳极钝化，使镀液不稳定。由于阳极是不溶性的，镀液中金含量将不断被消耗，因此要经常添加含金补充液。

为防止银、铜、镍等基底金属与镀液中的氨起作用，生成配离子而污染镀液，电镀时要带电入槽，且用作挂具的铜棒和挂钩均要求镀上一层金。

⑥ 亚硫酸盐过热会分解析出 S^{2-} ，并与 Au^{+} 生成棕黑色硫化物 Au_2S 沉淀。因此，槽液加温最好使用水浴间接加温。

⑦ 定期分析金和 SO_3^{2-} 的含量，及时补充调整以保证镀液的稳定性。

⑧ 若镀液长期使用失效，则可加入适量的浓盐酸，使 pH 值至 3~4，即可得土黄色金粉沉淀，过滤，用去离子水洗净，烘干，回收的金粉可配成雷酸金直接加入镀液中使用。

2.1.4 金合金电镀液的配方和工艺

由于金的价格昂贵，以及纯金硬度低，耐磨性差，使纯金镀层的应用受到一定限制。在实际应用中，常用电镀金合金（如金银合金、金铜合金、金铁合金、金镍合金、金钴合金、金铋合金以及金铜锡合金等）来代替镀纯金。电镀金合金不但能获得多种色泽的装饰外观，提高镀层的硬度和耐磨性，而且也大大降低了金的用量。

金合金电镀的种类和电镀液的配方很多，常见金合金电镀液的配方和工艺条件见表 2-5~表 2-12。金合金电镀后一般要进行封闭处理或浸涂透明防护涂料处理。封闭处理是将镀件置于煮沸的去离子水中浸 10min，然后烘干。其目的一是彻底清除镀层孔隙中的残余镀液，二是使镀层的孔隙在沸水中封闭，以提高金合金镀层的抗腐蚀能力。

表 2-5 电镀光亮金黄色金银合金的配方和工艺条件 / (g/L)

溶液成分及工艺条件	配 方	溶液成分及工艺条件	配 方
金 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$	6~48	阴极电流密度 / (A/dm ²)	0.27~0.5
银 $[\text{KAg}(\text{CN})_2]$	0.08~0.4	阳极材料	金板
氰化钾 (KCN)	10~200	搅拌方式	阴极移动
pH 值	11~13	镀层色泽	光亮金黄色
温度	室温		

表 2-6 电镀桃红色金银合金的配方和工艺条件 / (g/L)

镀液成分及工艺条件	配 方	镀液成分及工艺条件	配 方
金 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$	4~6	阴极电流密度 / (A/dm ²)	0.7~0.8
银 $[\text{KAg}(\text{CN})_2]$	0.05~0.1	阳极材料	不锈钢板
氰化钾 (KCN)	10~100	色泽	桃红色
温度 / °C	室温		

表 2-7 电镀金铜合金的配方和工艺条件 / (g/L)

镀液成分及工艺条件	配方一	配方二
金 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$	50	3
硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	10	—
EDTA	20	—
磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)	60	—
氰化亚铜 (CuCN)	—	8~14
氰化钾 (KCN)	—	1~1.5
亚硫酸钠 (Na_2SO_3)	—	9~10
pH 值	3.5~4.5	7~7.2
温度/ $^{\circ}\text{C}$	35~38	75~85
阴极电流密度/ (A/dm^2)	0.5~1.0	0.1~0.25
阳极	不锈钢	不锈钢
搅拌方式	阴极移动	阴极移动
色泽	光亮玫瑰金色	光亮玫瑰金色

表 2-8 电镀金钴合金的配方和工艺条件 / (g/L)

镀液成分及工艺条件	配 方	镀液成分及工艺条件	配 方
金 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$	5~10	温度/ $^{\circ}\text{C}$	35~38
硫酸钴 $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	15~20	阴极电流密度/ (A/dm^2)	0.5~1.0
柠檬酸钾 $(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	50~90	阳极材料	不锈钢或钛板
柠檬酸 $(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	40~50	搅拌方式	阴极移动
硫酸铟 $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3]$	1~2	色泽	光亮金黄色
pH 值	3.5~4.5		

表 2-9 电镀金铈合金的配方和工艺条件 / (g/L)

镀液成分及工艺条件	配方一	配方二	配方三
金 $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$	12~14	—	—
柠檬酸钾 $(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	12~14	8~120	—
柠檬酸 $(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	20~25	—	—
酒石酸铈钾 $(\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$	0.8~1	0.1~0.15	0.5~0.6
金(以 AuCl_3 形式加入)	—	5~20	—
亚硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]$	—	150~250	—
金[以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式加入]	—	—	5~10
柠檬酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$	—	—	80~120
pH 值	5.1~5.8	8~11	5.4~5.8
温度/ $^{\circ}\text{C}$	40~60	40~60	30~40
阴极电流密度/ (A/dm^2)	0.3~0.4	0.1~0.5	0.1~0.2
阳极材料	金板或钛板	金板或钛板	金板或钛板
色泽	金黄色	金黄色	金黄色