

环保型三价铬镀铬工艺的应用

彭宝香

(黄石理工学院环境科学与工程学院,湖北黄石,435003)

摘 要 通过对三价铬与六价铬电镀铬工艺的对比,分析了三价铬镀铬的工艺特征和镀液的特点,推广环保型三价铬镀铬具有重要意义。

关键词 三价铬电镀;阳极;镀液

1 前言

电镀是一个使用面广、跨行业、跨部门、通用性强的加工行业。我国的电镀业大致有 50% 分布在电子系统,20% 在轻工业系统,30% 在机械工业系统,其他系统很少。而电镀行业是公认的污染最严重的行业之一^[1]。在综合污水排放标准中,六价铬和总铬为第一类污染物,六价铬排放限值为 0.5mg/L,总铬的排放限值为 1.5 mg/L。

六价铬的毒性很大。大约是三价铬的 100 倍,六价铬的废水、废物不能在自然界自然降解,它能在生物和人体内积聚,形成长期性的危害,是一种毒性极强的强烈致癌物质,也是严重的腐蚀介质和重污染环境的物质^[4]。我国各地区拥有大量的六价铬电镀槽液,严重污染我国的水、土壤和大气环境,每年用于治理电镀废水的费用中 60% 以上是用于处理含六价铬的废水、废气和废物,六价铬电镀造成的环境污染损失极大。

各国研究者纷纷指出,研究和代替六价铬电镀的工艺或镀层势在必行。在我国办绿色奥运的形势下,研制取代严重污染环境的六价铬电镀技术,并投入实际生产使用,已成为电镀行业 and 环境保护方面迫切的需要,也是实现可持续发展战略的迫切需要^[2]。

2 三价铬与六价铬电镀铬工艺的比较

与传统的六价铬电镀工艺相比,三价铬镀铬工艺

具有电流效率高,分散能力、覆盖能力好,镀层耐蚀性能优异等特点。三价铬电镀工艺,可降低能耗 30% 以上,并从源头上消除六价铬的污染,具有显著的经济效益和社会效益(见表 1)。

表 1 三价铬和六价铬镀铬的比较

工艺特点	三价铬镀铬	六价铬镀铬
铬酐质量浓度, g/L	15 - 20	150 - 300
操作温度, °C	30 - 55	49 - 52
pH	2.0 - 3.5	< 1
$J_c, A/dm^2$	4 - 16	19 - 22
电流效率, %	> 30	≤ 20
分散能力	好	差
覆盖能力	好	差
搅拌	空气搅拌	无
铬雾逸出	无	逸出
电流中断的影响	无影响	无法继续再镀,需特别处理
杂质敏感性	敏感	不敏感
沉积速度, $\mu m/min$	0.1 - 0.3	0.1 - 0.2

3 三价铬电镀铬工艺

镀液的主要成份:铬盐,甲酸盐,溴化铵,氯化铵,氯化钾,硼酸等化学物质,作用如下。

3.1 铬盐

主盐: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.2mol/L - 0.4 mol/L, 镀液中 Cr^{3+} 由铬盐提供,由于 Cr^{3+} 的两性,在水溶液中极不稳定,易生成 $Cr(OH)_3$ 沉淀,因此镀液中一般需加入络合剂以降低游离 Cr^{3+} 的浓度,提高 Cr^{3+} 在镀液中稳定性,另外络离子还有利于电镀晶粒的细化及提高镀层的致密性和耐蚀性。铬盐一般选用氯化铬,硫酸

铬、氟化铬等三价铬的化合物,铬盐提供了溶液中 Cr^{3+} , Cr^{3+} 可与络合剂形成稳定的含铬离子。

在镀铬液中,铬盐的浓度不宜太低,一般取值为 0.4 mol/L 。实验证明,随着浓度的增加,镀层的耐蚀性逐步提高,但是当 Cr^{3+} 浓度超过 0.6 mol/L 后,铬以黑色粉末形式析出,结构疏松,结合力差,无法得到光亮的铬镀层。

Cr^{3+} 在溶液中不是以游离态 Cr^{3+} 离子形式存在于溶液中,主要是以各种水合或络合形式出现。

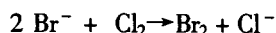
3.2 甲酸盐

在三价铬镀液中,甲酸盐所提供的 HCOO^- 配体能够与 Cr^{3+} 形成配合物,从而改变铬离子的放电电位,另外,甲酸盐在镀液中有一定的缓冲作用。

A. Warner 等人曾对甲酸根离子与三价铬的反应进行过研究,指出所形成的络离子可能是 $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]^+$ 。对甲酸盐添加量的研究表明:当 Cr^{3+} 离子浓度为 0.4 mol/L 时,甲酸盐的加入量应为 0.8 mol/L 以上^[5]。当甲酸盐的添加量小于 0.8 mol/L 时,由于电镀过程中镀液的 pH 值上升,镀层性能将会降低。当甲酸盐浓度超过 1.0 mol/L 和 Cr^{3+} 浓度超过 0.6 mol/L 时,均无法获得镀层。因此,络合剂甲酸盐与主盐 Cr^{3+} 的摩尔比为 2:1 时,电镀层效果最佳^[3]。

3.3 溴离子 Br^- 、铵离子 NH_4^+ 、钾离子 K^+ 、氯离子 Cl^-

镀液中加入 NH_4Br ,为导电盐,主要目的是抑制 Cl_2 产生,其反应式为:



溴化铵加入量应控制在 $0.075 \text{ mol/L} - 0.125 \text{ mol/L}$ 之间,当加入量较少时,能明显观察到氯气逸出。

当镀液中含有 NH_4^+ , K^+ , Cl^- 时,镀液的导电能力得到了明显改善,同时镀液的 pH 值也能保持稳定。镀液中 NH_4Cl 含量一般为 0.75 mol/L ,在此浓度时可产生适量氯气以调节 Cr^{3+} ,含量在 1.0 mol/L 时,会对镀层产生不良的影响。

KCl 的作用主要是提高镀液的导电性,改善镀液的分散能力,当其添加量在 0.2 mol/L 以上时。可以得到良好的镀层,随着 KCl 添加量的增加,槽电压将会下降,这样会抑制溶液温度的上升,从而增强镀液的覆盖能力。

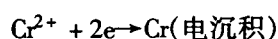
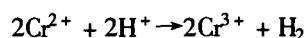
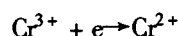
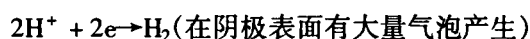
3.4 硼酸

加入硼酸主要起缓冲剂的作用,在电镀时镀液 pH 值会升高,不利于铬的电沉积,而硼酸添加量太少,则起不到缓冲作用。

实验表明硼酸的添加量应控制在 0.5 mol/L 以上较宜。

4 机理推断

Cr^{3+} 的电化学沉积分两步进行。第一步为 Cr^{3+} 的单电子可逆反应,具有催化反应特征,生成的 Cr^{2+} 可被溶液中的 H^+ 重新氧化成 Cr^{3+} ,第二步为 Cr^{3+} 还原为金属 Cr 的不可逆反应。

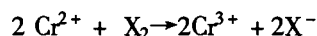
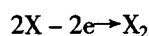


由上各步骤分析可知:铬层镀厚,持续电沉积的关键是要控制溶液中 Cr^{2+} 的含量,因为 Cr^{2+} 能催化水合 Cr^{3+} ,形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 胶团,终止铬的电沉积。

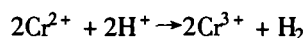
目前控制镀液中 Cr^{2+} 含量有两条途径:

第一,控制 Cr^{2+} 的产生,采用阳极能产生卤素气体的镀液,恒电位电镀,并对镀液进行搅拌,使其快速从阳极流向阴极。

其原理为:



第二是加入羧酸类物质,改变 Cr^{2+} 离子在溶液中存在形式来减少其催化作用。



因此,在构成三价铬体系时,向镀液中加入适量的卤素离子和羧酸类物质是极重要的。

5 镀液使用要点

(1) 根据分析结果调整主要成分。

(2) 镀件带电入槽,挂钩最好用钛,电流密度升高,覆盖能力提高,反之覆盖能力下降。

(3) pH 值维持稳定, pH 值太低(小于 2)时,沉积速度加快,但覆盖能力下降;反之覆盖能力提高,电镀速度下降。pH 值可用氨水或盐酸调整。

(4) 采用阴极移动或微弱空气搅拌,若搅拌力

过强,覆盖力下降,铬层分布不均。

(5) 镀液对杂质敏感,应特别注意。

6 阳极的选择

由于三价铬电镀液不太稳定,对杂质很敏感,要求较苛刻,因此一般不能选用可溶性材料作为阳极。目前,国内研究的各种三价铬电镀工艺几乎都是采用石墨阳极,但是采用石墨阳极由于析氧过电位较高,在电镀的过程中阳极析氧会导致三价铬被氧化为六价铬,而六价铬能毒化镀液,使电镀无法进行。

因此选用钛基复合金属盐涂层并在阴极附近添加辅助阳极。在实验的基础上选用网状钛铌(钛基上修饰一层铌的化合物)电极作不溶性阳极材料。

7 应用试验

随着人们对环境和自身健康的重视,禁止使用六价铬电镀,已成为不可阻止一种的趋势。作为最有可能替代六价铬电镀的三价铬镀铬工艺,我们与

黄石恒鑫电镀厂合作进行了生产性试用。该厂有着一批从事电镀的有经验的工作人员。经过多次反复的实验,对三价铬电镀的技术已有较好的掌握,并能创造很好的经济效益。虽然三价铬电镀液有不稳定的性质,但经电镀工人的调试,镀液的稳定性已基本得到控制,能保证正常的电镀生产。

三价铬环保镀铬工艺在电镀行业的推广,对环境的保护和人们的身体健康有着深远的意义。

参 考 文 献

- [1] 韩刚,扬桂华.清洁生产是表面技术开发研究的出发点[J]. 涂料涂装与电镀,2005,21(6)43-45
- [2] 李家柱,林安,甘复兴.六价铬电镀替代技术研究现状及其应用,2005,21(2) 25-26
- [3] 施锦成.电镀车间清洁生产改造的探讨[J]. 涂料涂装与电镀,2005,21(6)41-43
- [4] 安成强.电镀三废治理技术[M]. 北京国防工业出版社,2002(4)156-159
- [5] 国家环保总局环境工程评价中心.环境影响技术导则与标准[M]. 中国环境科学出版,198-205

Applications of Trivalence - Chromate Treatment of Environmental Protect

Peng Baoxiang

(School of Environmental Science and Engineering .Huangshi Institute of Technology, Hubei Huangshi 435003)

Abstract Trivalence - chrome plate technics should be popularized for current electroplate technology through comparison trivalence chrome plate technics with hexad - trivalence and analyzed the characteristic of its technics and electroplate

Key word trivalence chrome plate; positive pole; electrobath

~~~~~

## 成都表面工程行业协会召开迎春现场技术交流会

1月24日成都表面工程行业协会在航天系统燎原无线电厂召开了2007迎春现场技术交流会暨4届6次理事(扩大)会,会议由理事长费竹龄主持,协会常务理事、理事及部分企事业单位代表共50余人出席。

会议学习了有关文件,介绍了去年协会组团赴江、浙、沪考察学习的情况及成都电镀工业园筹建的进展情况。增补了燎原无线电厂、同辉物资有限公司为理事单位,审查通过了2005—2006年成都表面

工程行业优秀单位及优秀厂长(经理)评选名单。

燎原无线电厂表面处理车间介绍了推行5S管理及贯彻清洁生产法,认真治理三废的基本情况和经验,与会人员参观了成都航天系统燎原、长征和九鼎三个企业的表面处理车间,对它们的严格的管理十分钦佩。

与会人员共祝新年快乐,共祝协会新年更新旺。对燎原无线电厂承办这次会议表示感谢。

(林工)