



特能寶 DILLENBERG® 高效酸性鍍銅

- ▶ 具有高填平性能、電流密度範圍寬廣的特點
- ▶ 適合防腐要求較高的 ABS 塑料配件和高品質五金酸銅電鍍配件
- ▶ 採用特殊的染料設計，滿足低內應力
- ▶ 為高品質的酸性電鍍銅設計



特能寶 DILLENBERG® 槍色

- ▶ 鍍層維氏硬度高達600HV以上
- ▶ 鍍層抗腐蝕性能力與等厚度的鉻層相當，防腐蝕性能極佳
- ▶ 覆蓋能力強，可選擇掛鍍或滾鍍
- ▶ 鍍後可鍍銀、鍍金或噴罩光漆

YOUR BEST PLATING SOLUTION

為您提供全面的表面處理技術方案

“品質超越，技術領先”是特能寶核心的經營理念，我們堅守品質為先的理念，致力為客戶提供品質優越的化學品，公司實行ISO9001國際標準化的品質管制，獲ISO9001:2015品質管制系統標準認證。



本公司另有提供塑膠、鋁/鎂合金及裝飾性銅-鎳-鉻等電鍍工藝，歡迎諮詢：(86) 757-86786777

國內 Mainland China:
特能寶化學原料有限公司
DILLENBERG CHEMICAL MATERIALS CO.,LTD.

地址: 廣東省佛山市南海區桂城簡平路1號天安南海數碼新城2期416-417室
Room 416-417, 2nd Building Tianan Nanhai Cyber Park, 1Jianping Road,
Guicheng District, Nanhai, Foshan, Guangdong.

電話: 86-757-8678-6777 傳真: 0757-8678-3138

電郵 E-mail: sales@dillenberg.com.hk 網址 Website: www.dillenberg.com.hk

香港 Hong Kong:
啟文(集團)有限公司
KAI MAN INDUSTRIAL (GROUP) LTD.

地址: 香港九龍長沙灣長裕街11號定豐中心10樓05-06室
Workshop 05-06, 10/F, Sterling Centre, 11 Cheung Yue
Street, Cheung Sha Wan, Kowloon, HongKong.

電話: 852-2745-3333 傳真: 852-2743-5433

目錄

與香港電鍍業商會兩會會面	4
參觀香港科學園應用科技研究院	6
江門佛山工廠一天考察團	8
《第十三屆東莞國際電鍍工業、表面處理及塗料展2017》參展後報告	11
大澳一天遊	13
會員專欄——胡中和	15
悼念：何治釗	16
悼念：鄭偉康	18
國家環境保護標準制修訂項目項目統一編號：2017-49	20
鍍鋅層無鉻鉬酸鹽鈍化液的研究進展	42
鹼性鋅鎳合金電鍍研究的進展	47
鹼性鋅鎳合金鍍液中配位劑的研究現狀	54



香港表面處理學會

HONG KONG SURFACE FINISHING SOCIETY

2017-2019年度理事會

榮譽會長：楊利堅 郭振華 王樂得 莊龍三

顧問：黃廣炳 陳偉文

學術顧問：李愛蓮 甘達庭

會長：劉利強

名譽會長：陳禮信 林益庭 李遠發

常務副會長：陳建國 何冠寰

副會長：歐國富 張志恒 陳寧英

秘書長兼副會長：盧偉賢

司庫：張志恒

公司秘書：郭艷華

技術部：吳榮生 馮應昇 吳林華 鍾志源 鄧玉娟 張鍵豪

會員部：劉國才 李智堅 黃金泉 游文仁 胡學聰 黃順勳

外務部：陳祖貽 朱國雄 楊達生 蔡榮 葉國豪

資訊部：林浩東 胡中和 王群寧 蔡偉慶

義務核數師：張叔千會計師

義務法律顧問：譚德興律師

通訊地址：香港九龍達之路78號生產力大樓地庫一樓

香港表面處理學會秘書處

電話：+852 8120 0323 傳真：+852 8120 0325

電郵：secretary@hksfs.org.hk

網址：http://www.hksfs.org.hk



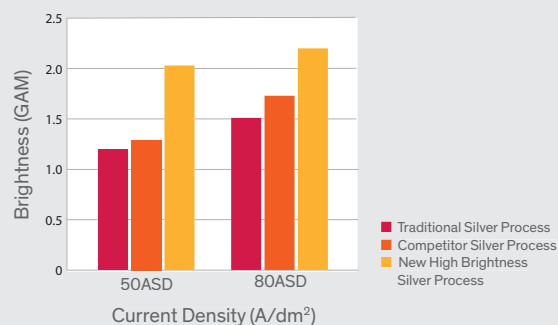
New!

SILVERJET™ HS-2000 Bright Silver

應用於高效能LED晶片上,提供鍍銀導線架優異光亮性與反射率

- 可在電流密度(20–100 ASD)範圍內操作,能穩定地獲得大於GAM 2.0的銀光亮度
- 可在烘烤條件(330°C/2 min)後,仍保持大於GAM 2.0的銀光亮度
- 優良且一致性的反射率
- 穩定且一致性的效能
- 已運用於許多高產能的產線

LED Leadframe with
Silverjet HS-2000 Silver Deposit



www.dowelectronicmaterials.com

Shanghai: +86-21-3851-2788

Dongguan: +86-769-8622-5596

Hong Kong: +852-2680-6801

Taiwan: +886-3-385-8000



與香港電鍍業商會兩會會面

於2017年10月30日星期一，由學會劉利強會長率領理事們，前往拜訪香港電鍍業商會。悉藉商會當天舉行理事會會議，本會理事於晚上6時抵達商會會址，商會陳偉會長與理事們熱情接待，讓兩會理事互相認識交流，增強兩會未來合作及堅實彼此友好的關係！在交流對談之後，兩會進行了合照留念。

稍為在商會停留片刻，眾人便步行前往酒樓享用晚宴，感謝商會的熱情款待，祝願兩會持續進步發展，攜手共創新輝煌！



陳偉會長(左) & 劉利強會長(右)



兩會大合照



电镀生产线和药品一体化 综合服务的最佳选择



UYEMURA

UYEMURA GROUP OF COMPANIES

www.uyemura.co.jp

• JAPAN • CHINA • HONG KONG • KOREA • MALAYSIA • SINGAPORE • TAIWAN • THAILAND • U.S.A • INDONESIA

上村(香港)有限公司 Uyemura International (Hong Kong) Co., Ltd.
香港圣湾海盛路 9 号有线电视大楼 39 楼 12 室
Tel: (852) 2414 4251 • Fax: (852) 2413 6266

上村化学(上海)有限公司 Uyemura (Shanghai) Co., Ltd.
上海市黄浦区汉口路 266 号申大厦 10 楼 1001-1003 邮编: 20001
Tel: (86) 21-6323 8833 • Fax: (86) 21-6323 5283

上村工业(深圳)有限公司 Uyemura (Shenzhen) Co., Ltd.
深圳市坪山新区大工业区青松路 52 号 邮编: 518118
Tel: (86) 755-8992 9668 • Fax: (86) 755-8992 9669

深圳南山联络处 Liaison Office
深圳市南山区桃园路田厦金牛广场(田厦国际中心) A 座 10 楼 1001 室 邮编: 518052
Tel: (86) 755-2665 0087 • Fax: (86) 755-2664 2427



參觀香港科學園應用科技研究院

2017年11月10日學會應香港科學園應用科技研究院（ASTRI）張春博士邀請，參觀其光電子中心為配合智能製造而成功開發的電鍍液濃度在線監測儀。

該光學晶片技術利用每種物質具有特定可見光吸收光譜（如銅離子吸收峰為810nm），在物質不互相干擾情況下，可準確檢測鍍液化學混合物各種物質的濃度；原理並不複雜，採用特定波長發光源和接收器分析監察，可經RS485輸出訊號至PLC控制器，配合自動補給系統，進行連續採樣及即時物料的精準補充，也可升級用藍芽或WiFi連接。

該在線監測儀已在廈門地區某塑膠電鍍企業的酸銅鍍液進行接近一年的現場在線測試實驗並收集數據，張春博士說測

試效果理想，並即席用硫酸鍍液作出示範，硫酸銅和硫酸濃度可控制在 $\pm 5\%$ 以內，可應用於GMF和線路板酸銅鍍液的在線監測。

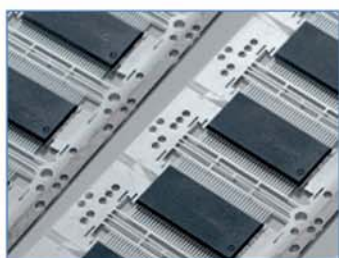
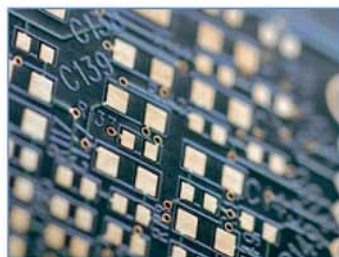
該系統的優點是成本較低，而且較傳統的折射法、比重法和化學分析方法精準和簡易。雖具昂貴的拉曼光譜和螢光光譜測試儀擁有更先進的功能，但並不切實際，不符合經濟效益。現在張博士研發的系統缺點是鍍液溫度需低於 40°C ，而添加劑的即時補充亦有待進一步優化。

張博士表示其團隊將開發要求更高的合金電鍍傳感器、鋁氧化和貴金屬電鍍光亮劑的在線監測和補給系統，以配合工業4.0智能生產技術。



專業塗鍍層厚度測試

.....為您提供完美的測試解決方案



FISCHERSCOPE
多功能測試系統
MMS PC-2



FISCHERSCOPE X 射線系列



FISCHERSCOPE 手持式系列

FISCHER - 塗鍍層測厚儀專家！

菲希爾測試儀器有限公司

地址：上海市真北路 915 號 22 樓
電話：021-32513131
傳真：021-32513132
網址：www.helmut-fischer.com
電郵：china@helmutfischer.com

測試儀器（遠東）有限公司

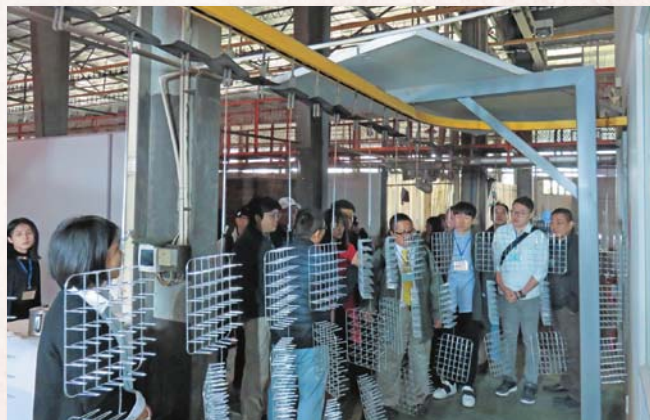
地址：香港新界葵涌興芳路 223 號
新都會廣場第二座 30 樓 3005-6 室
電話：+852 24201100
傳真：+852 24870218
電郵：hongkong@helmutfischer.com

江門佛山工廠一天考察團

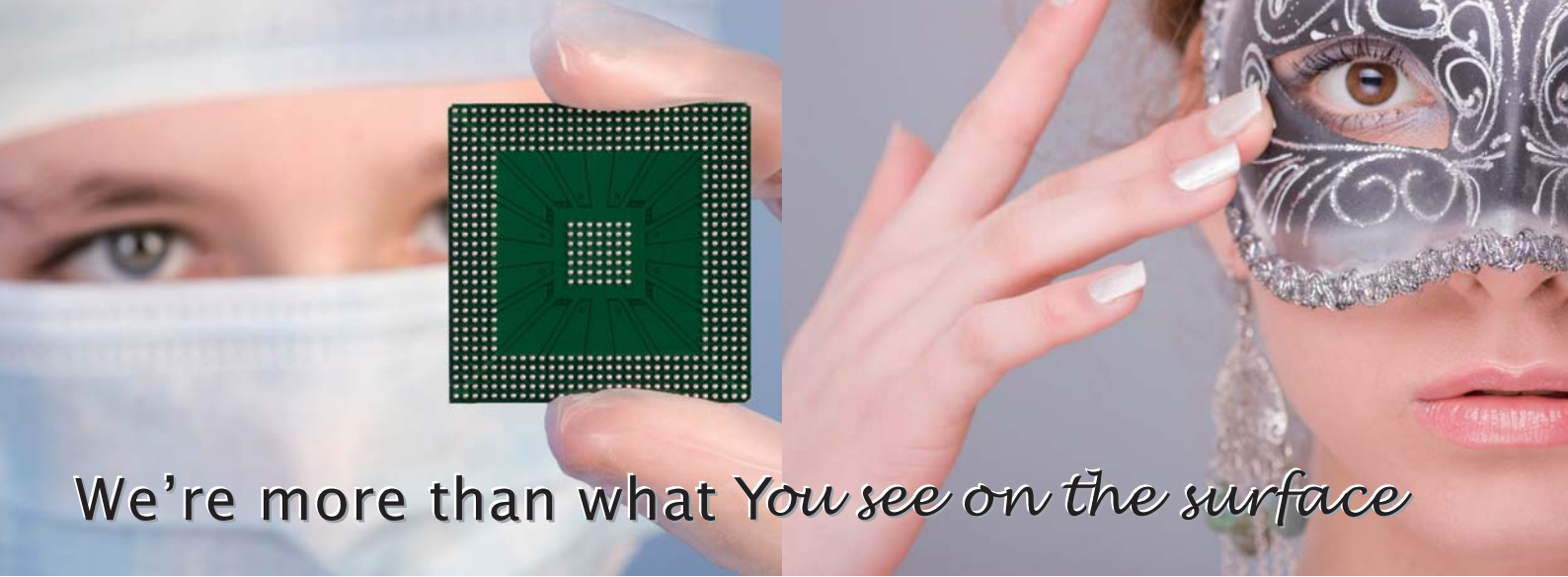
香港表面處理學會定於2017年11月24日（星期五）舉辦了江門佛山工廠一天考察團，行程是上午參觀江門市皇宙實業有限公司，下午參觀裕順福首飾鑽石有限公司。

當天上午一行24人在深圳灣口岸集合，乘坐旅遊巴士到江門市皇宙實業有限公司。江門市皇宙實業有限公司是廣東彩艷股份有限公司的子公司，是一家集粉末塗料研發、生產、銷售、噴塗加工於一體的高新技術企業。現有三個粉末塗料生產基地，一個納米幹鍍噴塗示範基地，是次活動是參觀他們的納米幹鍍噴塗示範基地。

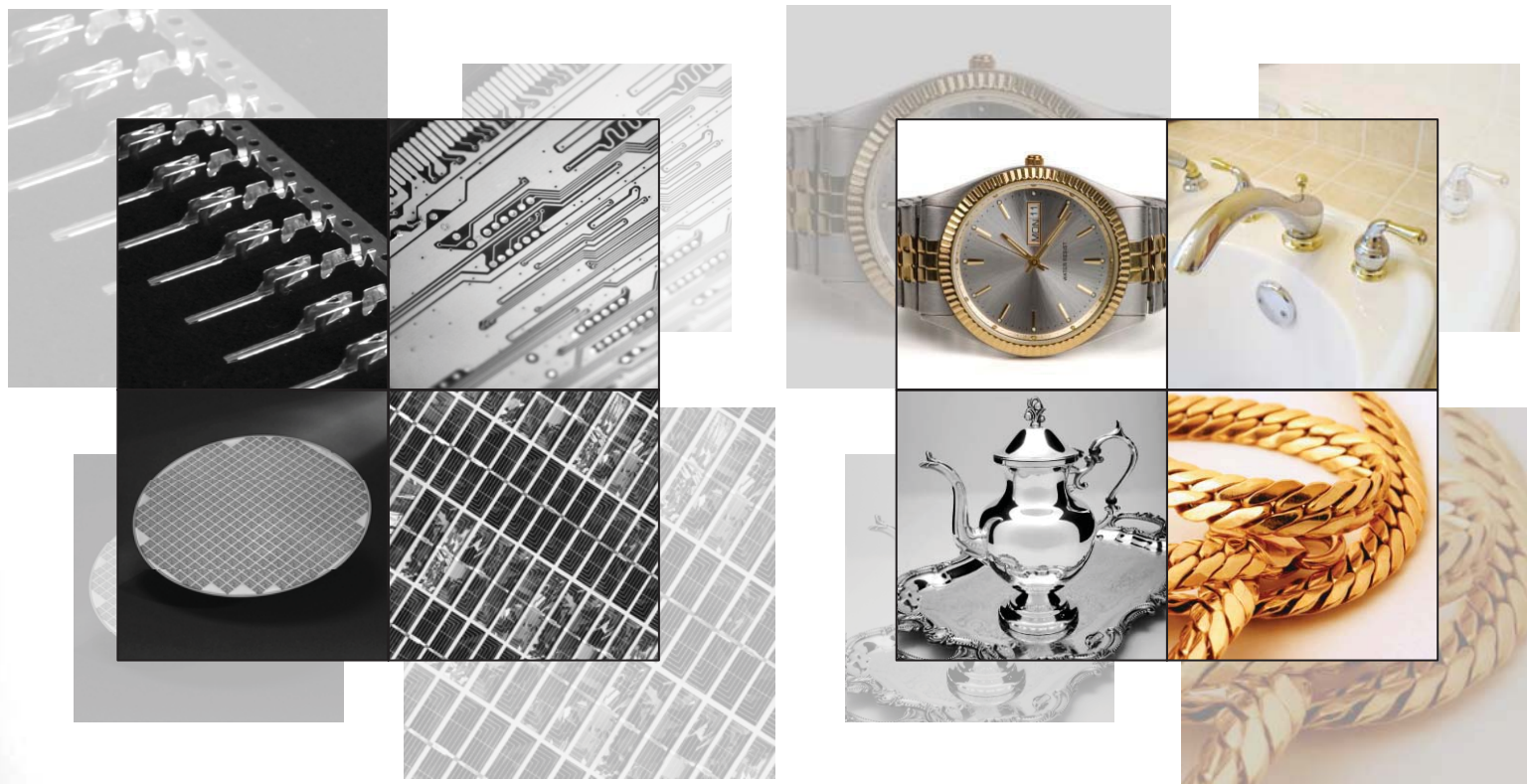
當旅遊巴士到達皇宙噴鍍事業部時，該公司副總經理吳燮駒先生和他的同事到



場迎接，帶領我們去參觀生產車間。吳先生很詳細地為大家講解了產品的生產過程（前處理>上掛>水淋>烘乾>質檢>一塗>烘乾>質檢>二塗>烘乾>質檢>包裝）流水線的操作細節。參觀過後吳先生安排我們到會議室交流討論，劉會長也給示範基地提供了寶貴的意見。會後香港表面處理學代表向吳先生致送紀念品，以示感謝！參觀後該公司安排了豐富的午膳招待我們。



We're more than what You see on the surface



www.technic.com/apac inquiry@technic-chk.com

全球電鍍產品設備供應商

得力香港 (852) 35908989 得力東莞 (86) 769-81885111 得力蘇州 (86) 512-67621098

美國 ● 加拿大 ● 英國 ● 法國 ● 意大利 ● 中國 ● 香港 ● 日本 ● 韓國 ● 新加坡 ● 泰國 ● 馬來西亞 ● 台灣



午膳過後我們便前往順德倫教鎮，參觀佛山裕順福首飾鑽石有限公司，周大福集團行政部經理何冠寰先生和他的同事已經在正門等候。拍過團照後便開始參觀公開的展覽館，該館介紹周大福的歷史和中國製造飾物歷史，之後何先生帶領我們去參觀只有VIP才可以參觀的創意中心設計部，大師工作室，生產車間和電鑄設施，還參觀先進的全自動物流系統，讓我們大開眼界。參觀後該公司準備了紀念品和雙皮奶讓我們品嚐，還安排了豐富的晚膳招待，席間劉會長向何冠寰先生致送紀念品，以表謝意！

到此江門佛山工廠一天考察團順利完成，回程至深圳灣口岸解散。



《第十三屆東莞國際電鍍工業、表面處理及塗料展2017》參展後報告

由香港電鍍業商會舉辦的《第十三屆東莞國際電鍍工業、表面處理及塗料展2017》已於2017年11月28日至12月1日舉行。展覽地點設於廣東東莞現代國際展覽中心。本會作為是次展覽活動的支持單位之一，亦有積極參與是次展覽，委派代表擔任工作人員，於展位7G22派發會刊，宣傳本會日常工作，及照顧參觀來賓。



第十三屆東莞國際電鍍工業、表面處理及塗料展2017開幕禮



本會亦委派代表擔任本會展位工作人員

在開幕禮當天下午，大會安排了一場座談會，題目為『電鍍業未來發展趨勢及機遇座談會』，由香港電鍍業商會陳偉會長、廣東省電鍍行業協會趙國鵬會長、及深圳市工業表面處理行業協會施利強會長一同主持及分享。

展覽會展出了世界各地電鍍、表面處理、塗裝及塗料等最新尖端技術與科技，為提高行業技術水準，為相關行業帶來無限商機，對行業發展起到積極的作用。電鍍業商會更於是次展覽特設了『香港館』，為推廣香港本地電鍍、表面處理行業。得到香港特別行政區政府工業貿易署批核『發展品牌、升級轉型及拓展內銷市場（BUD）的專項基金（機構支援計劃）』，以支持香港館的開支。香港生產力促進局（HKPC）作為是次專項基金（機構支援計劃）的顧問，藉此協助香港電鍍業發展品牌、升級轉型、提升形象以及促進內銷市場等。

除此以外，大會更 前來參展或參觀的專業人士，準備了多場高端科技及表面處理研討會/論壇。本會理秘書長盧偉賢博士以及理事楊達生先生亦於研討會上發表了有關表面處理的最新發展，內容分別是『類金剛石（DLC）塗層技術』和『粉末塗裝的技術與應用及未來市場走向』。另外，還有中國表面工程協會清潔生產指導工作委員會主任委員

樊景星高工的報告主題為『清潔生產少交環境稅』及『電鍍環保許可證安排』。

展會舉辦期間，眾多企業在本會提供的平台交流資訊、洽談業務、推介企業和產品品牌、開展貿易活動，與會人員提供了一個了解國內外先進表面處理技術與設備的良好契機，大大增強了本屆展覽的國際及地區性影響力。



當天研討會/論壇的情況

大澳一天遊

大澳（英語：Tai O）位於香港新界大嶼山西部，是香港現存最著名的一條漁村，村落部分位處大澳島上。大澳一條水道向西、北岔開，大澳島正位處岔口之上。大澳地形獨特，大部分位處河岸，靠兩道步行橋將兩岸連接。大澳面向南中國海的西和北面是港珠澳大橋的跨境高速公路及海底隧道，而大澳東北面不遠處是香港國際機場。



2017年10月14日（星期六），學會秋季聯誼活動往大澳一天遊，由於前往大澳的方法眾多，可以乘搭巴士，也可以乘搭輪船，故相約在大澳巴士總站集合，方便來自四方八面的會員朋友。活動當日天公可算造美，雖然是颱風前夕，但是沒有下雨，而且偶有陽光。早上10時劉利強會長已經在巴士總站等候大家的來臨。早上10時的大澳人流不多，一行人先在大澳標誌前拍照留念，然後步行前往大澳文物酒店參觀。大澳文物酒店的前身是舊大澳警署，在保留原來的面貌下，現在已經改建為酒店。大家在西餐廳裏吃點美味的小食、品嚐可口的啤酒，在聊天暢談的同時飽覽海岸風景，感受假期該有的輕鬆寫意。

之後在市集裏的酒樓享用了一頓豐富的海鮮宴。酒足飯飽後，大家看見時間不早，而且天色也開始轉變了，都快步的前往市集內遊覽，把握時間觀賞大澳漁村的景色，拍照和購買當地特色產品。下午3時的人流比上午多，市集也熱鬧起來。遊人都紛紛在市集裏購買海味、手工藝品、即做小食等。

不過，天氣開始有變差，預報風勢加強，海面也開始出現大浪，為安全起見，輪船也已宣佈停航，大家就分別乘搭巴士回去。度過了一個愉快的週末，期待明年的秋季聯誼活動，希望能看到更多熟悉的和新鮮的面孔，再見！



會員專欄：



胡中和

炮竹一聲除舊歲，新一年恭祝各位龍馬精神，事事順景，家宅平安，生意興隆。

本人於去年有幸成為學會理事，希望可以為學會及業界盡點綿力。現為資訊部一員，為令會刊增添更多豐富內容，及各位會員分享自己工作上的心得體驗的機會，會刊已增設了會員專欄給予會員投稿，希望各位踴躍參與，分享自己的所見所得。可能大家對專欄不是太了解而有所卻步，稿件內容其實不一定圍繞表面處理，只要是會員的所見所聞也可暢所欲言，本人不才，在此先獻出自己的第一篇。

近年三維打印技術急速快展，設備及物料的價格亦越來越便宜，走向大眾化，家家戶戶都可以擁有一台三維打印機，發揮自己的創意。而不同類型的物料亦被開發作為三維打印的原料，常見的有金屬，陶瓷及塑膠，當中最便宜最易被應用的物料為塑膠。常用的塑膠原料為PLA或ABS，可於入門級的三維打印機中使用。雖然PLA及ABS的顏色越來越豐富，新開發的PLA的顏色及外觀更接近金屬，但只要一把上手，就會知道是塑膠，沒有金屬的質感及溫度。現在有些工藝可於打印後的工件上進行電鍍，行內已知方法：ABS塑膠表面粗化、敏化、活化、化學鍍及電鍍，雖然此方法可做出亮麗的鍍層，但工藝複雜，不易控制及只能用於ABS的塑膠，多種限制下此工藝不太可能推廣至家庭或工作室使用。另一種工藝較為簡單直接，於打印後的塑膠上噴上或塗上導電漆，待導電漆風乾後，就可直接進行電鍍。此方法簡單方便，適合不同物料上使用，配合低害性的電鍍藥上配方及小型電鍍設備，可於家庭或工作室形成一條小型生產線，滿足未來個人化的需要，“自己產品自己造”這一個想法將來可能會成為潮流，或者是成為我們生活的一部分。

悼念：何治釗

悼念同窗好友何治釗老師 — 楊達生、蔡榮

時間荏苒，同窗共學，認識何治釗師兄瞬間已四十八載，驀然回首，頓生哀思。去年十一月二十九日驚聞噩耗，師兄因病溘然長逝，哀慟莫名，痛失良朋益友，不勝悲戚。同門莫師姐數天之前還前往探望，誰料與子幾辰，陰陽已永隔，人生如斯無常，唏噓不已！

治釗師兄原藉廣東省東莞市，1948年出生於國內，有四兄弟姊妹，排行第三，兒時來港定居，幼承庭訓，謙恭有禮，自少天資聰敏，勤奮好學，1974年畢業於浸會學院(浸會大學前身)化學系本科，自始投身表面處理行業，初期從事電鍍工藝與原料的銷售和技術服務，及後長期任職香港捷和集團，擔任鋁型材陽極氧化與氟碳塗裝工廠的生部主管；1992年轉職香港專業教育學院(IVE)講師，任教「應用科學」課程包括電鍍、陽極氧化與工業化學等專業課程，直至退休。Ho Sir在表面處理界桃李滿門，深獲學生愛戴，多年來在香港表面處理學會擔任理事，為業界解決技術疑難，也發表不少技術文章，學以致用，乃行業的楷模。

治釗師兄生前待人忠厚，篤思慎行，溫文爾雅，乃謙謙君子，且好學不倦，於1994年重入校門深造，完成浸會大學「分析化學」碩士學位，終生學習，敬業樂業，貢獻社會，令吾等肅然起敬。

我們懷著沉痛的心情，深切悼念治釗師兄，祝願他在天之靈得到永恆的安息，還望他的家人抑制哀傷，保重身體，至誠祝禱。

2018年1月楊達生、蔡榮草於香港



2017年7月 Ho Sir (左) 與旅居美國舊同學攝於華盛頓



2016年12月 Ho Sir (後排左2) 與陳老教授及舊同學攝於香港

我與何治釗老師共事了十多年，即使他退休後，我們都會相約出來聚舊，交換近況。去年十二月聽到他去世的消息，心裡難過、傷感。腦海中即時泛起與他共事時的一點一滴。

何老師對工作很有熱誠，當他接受了一件工作後，他會計劃周詳，力求完美。何老師退休前一直是負責應用科學系的考試事宜，例如編制考試時間表、各同事的監考時段、安排試場、印制考試卷。他嚴謹的工作態度，才能令每次考試順利完成。

何老師亦很關懷及照顧學生。他每年會安排不同活動給學生參與，包括帶領同學參觀本地及國 的金屬表面處理機構和工廠；鼓勵他們多參加本地及國際的研討會，讓他們多了解及認識相關行業的工作環境、實際運作，讓他們畢業後，能適應相關行業。即使學生畢業後在工作上遇到難題，他都樂意給他們解答及解決。

何治釗老師，我們永遠懷念你！

楊國彰

永遠懷念何治釗

我認識何老師是自90年初開始。表面處理是本港製造業加工的重要環節，技術員的需求仍殷切，當時李惠利工業學院的工業製造工程系有開辦電鍍課程，何老師憑藉他豐富的行業經驗新受聘為助理講師，接替一位離職的老師教授電鍍和有關的學科。後來隨著經濟結構的改變，高等教育和職業教育的擴展，職業訓練局擴充院校和整合學系，表面處理課程的學科於1992年遷移到當時的沙田工業學院〔現稱香港專業教育學院（沙田分校）〕的應用科學系，合併在化學工藝文憑課程內教授。何老師 在新的教學環境仍教授表面處理和其他有關的化學科目，並擔任實驗室課的導師。他有高度的責任感和安全意識，工作一絲不苟，悉心教導學生，並參加學會工作，鼓勵學生多接觸工業界。過去有畢業生投身表面行業後遇到技術問題回校向他請教，他也毫不吝嗇詳盡解答。他為人低調，勤勤懇懇，春風化雨，潤澤無聲，是一個好老師的典範。對於他的離世，我們失去一位摯友，悲傷黯然，以文寄託哀思永遠懷念他。

悼念：鄭偉康

悼念鄭偉康部長

鄭偉康部長生於1966年，2004年應邀加入學會理事會出任資訊部理事，於2015年接任資訊部部長一職。我與鄭部長認識於2005年的一個研討會，他給我的印象是為人正直、真誠豪爽、樂於助人，後來於學會理事會中有更多接觸機會，漸漸成為好友。

鄭部長學識淵博，但進修從未間斷，先後考取，國家清潔審核師、環保高級文憑、香港工業專業評審局院士等資歷。鄭部長生前曾於多家大型企業擔任顧問，工作勤勤懇懇，兢兢業業，從不計較個人得失。當日得知鄭部長離世消息一時也無法接受。痛失良朋，但願他一路走好。

劉利強會長

永遠懷念我們的鄭偉康

我是在97年左右認識阿康，他在上村旭光裏工作，當時大家為了新建的香港赤鱗角飛機場項目工作。那時與阿康接觸的時間不多，但他對別人的態度和熱誠都是非常好，亦是一個『開心果』。之後阿康的工作做得愈來愈好，與他在工作上的合作也愈來愈多，更見他的為人真摯，工作有責任感。經推薦給當時的學會會長後，阿康便加入學會這個大家庭一同工作。由當時的學會幹事，一直到學會理事，再到學會資訊部部長。阿康不斷的學習，同時亦非常積極參與學會事務，得到大家的支持及認同。在學會工作期間，他表現出一如以往的責任感和熱誠，並且為本地表面處理行業作出無私貢獻。正因如此，本會推荐阿康成為香港工業專業評審局(PVCHK)的院士。

阿康離開的消息十分突然，不相信是真的，我也不時想起他的歡笑聲。阿康的離世不但是學會的損失，也是本地表面處理行業的一大損失。以後，我們應該以阿康敬業樂業的精神，繼續推動學會及本地表面處理行業，以回報阿康為學會及行業的貢獻。願阿康在天國得到安息，我們亦會永遠懷念我們的鄭偉康。

盧偉賢博士
秘書長兼副會長

悼念鄭偉康先生

加入表面處理學會不久便認識了康哥，康哥為人真誠，率直，有責任感。當時大家同在學會資訊部內共事，作為一名學會新人的我，跟在康哥背後，感覺特別安穩。康哥不但有能力，有責任感，也很樂意照顧和指導後輩。資訊部內的事情康哥都會主動處理，而且不吝嗇將自己做事心得教授別人。

得知康哥離世的消息，十分震驚。回想與康哥共事的日子，雖然不長，但受益不淺。一直感謝康哥無私的教導，願康哥在天之靈得到安息！

林浩東



@Dr. Daniel K Chan 陳建國 常務副會長

不會忘記我倆過往在 HKSFS 學會的話動及工作中之美好回憶。您的工作熱誠及積極心態，值得大家給您十個滿分 🍊🍊🍊

永遠懷念您 Tim

#R.I.P. 鄭偉康 RestWithGod

國家環境保護標準制修訂項目

項目統一編號：2017-49

《排污許可證申請與核發技術規範 電鍍工業（徵求意見稿）》編制說明

《排污許可證申請與核發技術規範電鍍工業》編制組
二〇一七年六月

目次

1 項目背景	21
1.1 任務來源	21
1.2 工作過程	21
2 電鍍行業發展與管理現狀	22
2.1 電鍍行業發展現狀	22
2.2 現有電鍍管理標準規範	23
3 標準制訂的必要性分析	23
3.1 生態文明建設對環境管理制度提出了新要求	23
3.2 確立排污許可制度基礎核心地位的需要	24
3.3 規範電鍍工業排污許可管理的需要	24
4 標準制定的依據與原則	25
4.1 標準制定的依據	25
4.2 標準制定的原則	25
5 標準主要技術內容	25
5.1 標準框架	25
5.2 適用範圍	26
5.3 規範性引用文件	26
5.4 術語和定義	26
5.5 電鍍排污單位基本情況填報要求	26
5.6 產排污節點對應的排放口及許可排放限值確定方法	29
5.7 污染防治可行技術及運行管理要求	31
5.8 自行監測管理要求	32
5.9 環境管理台賬與執行報告要求	34
5.10 合規判定方法	37
5.11 實際排放量核算方法	39
6 標準環境效益和經濟效益分析	41

1 項目背景

1.1 任務來源

為貫徹落實《中華人民共和國環境保護法》《中華人民共和國水污染防治法》《中華人民共和國大氣污染防治法》，根據國務院《控制污染物排放許可制實施方案》統一部署和環境保護部計劃安排，《排污許可證申請與核發技術規範電鍍工業》被列為2017年標準制修訂項目，項目統一編號為2017-49。

北京北方節能環保有限公司作為項目主承擔單位、環境保護部環境標準研究所、環境保護部環境工程評估中心、中國環境保護產業協會作為協作單位，組成編制組。江蘇省環保廳作為試點牽頭單位，深圳市人居環境委員會作為試點單位，共同承擔本規範的編制任務。

1.2 工作過程

1.2.1 前期準備

按照環境保護部科技標準司下達的標準制修訂項目計劃任務和排污許可專項小組辦公室工作要求，項目主承擔單位與行業管理經驗豐富和產業優勢明顯的科研機構、試點省市環保部門等技術支撐單位組建工作團隊，及早開展了查閱文件、收集資料、確定技術路線和研究方法、擬定重點調研內容與區域等大量前期準備工作。參加了環境保護部組織的集中培訓，組織了項目專題論證研討，在此基礎上，編寫了項目開題論證報告和標準草案。

1.2.2 開題論證

2017年2月23日，環境保護部排污許可專項小組辦公室在北京組織召開了《排污許可證申請與核發技術規範電鍍工業》項目開題論證會。論證委員會通過該標準的開題論證，也提出的具體修改意見和建議：一是研究的內容與排污許可相關標準規範進一步銜接；二是進一步研究電鍍產品、工藝、原輔材料分類。

1.2.3 調研交流

2017年2月26日，標準編制單位對4家典型電鍍和印制線路板生產企業進行了現場實地調研，並與深圳市人居環境委員會、深圳市工業表面處理行業協會、深圳市線路板行業協會、調研企業代表就排污許可證申請核發工作進行了座談。

2017年3月8日至10日，標準編制單位對江蘇省鎮江市、常州市、無錫市和江陰市的12家電鍍企業和4個電鍍廢水集中處理設施運行與排放情況進行了實地考察，召開了4場座談會，與調研地方環保監管部門、行業協會、電鍍企業、電鍍集中區管理者、電鍍廢水處理第三方運營單位等各方面的人員進行廣泛的座談交流。

2017年4月13日，編制組在北京召開了《排污許可證申請與核發技術規範電鍍工業（初稿）》專家諮詢會，邀請環保部科技委、中國表面工程協會電鍍分會、江蘇、吉林、山西、內蒙的電鍍專家和環保部標準所、環保部評估中心等單位的代

表對標準內容進行了諮詢和討論。會後，編制組又將標準（初稿）在吉林和山西兩家電鍍企業進一步徵求意見，並根據專家諮詢意見對標準文本修改完善。

1.2.4 徵求意見稿技術審查會

編制組根據開題論證會、諮詢會專家意見，結合深圳、江蘇調研情況和電鍍集中區、電鍍企業、行業協會、地方環保管理部門的意見，按照《國家環境保護標準制修訂工作管理辦法》和環境保護部排污許可專項小組辦公室的部署要求，對標準草案進行了多次修改、補充和完善，形成了《排污許可證申請與核發技術規範電鍍工業》徵求意見稿和編制說明。

2017年5月12日，環境保護部排污許可專項小組辦公室在北京主持召開了本標準徵求意見稿技術審查會，經審查委員會各位專家及管理部門代表的討論、質詢，通過了徵求意見稿的技術審查。會後，標準編制組根據專家審查意見，對標準文本和編制說明進行了多次認真修改，現形成《排污許可證申請與核發技術規範電鍍工業》徵求意見稿和編制說明。

2 電鍍行業發展與管理現狀

2.1 電鍍行業發展現狀

電鍍是國民經濟的重要基礎工業的通用工序，在鋼鐵、機械、電子、精密儀器、兵器、航空、航天、船舶和日用五金等各個領域具有廣泛的應用。

我國電鍍加工涉及最廣的是鍍鋅、鍍銅、鍍鎳、鍍鉻。其中鍍鋅佔45-50%，鍍銅、鍍鎳、鍍鉻佔30%，電子產品鍍鉛、錫、金約佔5%，氧化鋁和陽極化膜佔15%。化學鍍是一種新型的金屬表面處理技術，該技術以其工藝簡便、節能、環保日益受到人們的關注。

電鍍生產企業有兩種類型，一類是專業電鍍企業，一類是配套電鍍企業。其中，配套電鍍企業是指電鍍加工只是企業生產流程中的一道工序；而專業電鍍企業是指專門從事電鍍加工的企業。據不完全統計，目前我國規模以上電鍍企業約有上萬個，5000多條生產線和2.5-3億平方米電鍍面積生產能力，年產值超過1000億元。隨著各地政府對重污染企業的規範整治，電鍍企業數量有減少的趨勢，不少地區建立了電鍍集中區，將過去分散的電鍍企業集中在一個區域內，實行電鍍生產的合理分工與協作，同時對產生的廢水、廢渣和廢鍍液進行統一收集，集中處理與處置。目前全國十多個省份建有電鍍集中區近百個（包括已建成、在建、通過環評批復），主要分布在浙江、廣東、江蘇等地。

我國電鍍企業主要分布在華南、華東和沿海地區及工業製造業比較發達的地區，廣東、浙江、江蘇、福建、山東、上海、天津、重慶等是我國電鍍行業較強的省（市）。此外，我國還有大量的國營企業（如航空、航天、兵器、船舶、裝備製造業等）在產品製造過程中，將電鍍作為中間工序，建有電鍍車間和電鍍生產線，作為配套電鍍企業，其數量很大，約佔全國電鍍企業總數的50%以上。如廣

東省2013年配套電鍍企業佔電鍍企業總數的55%；深圳市配套電鍍企業佔電鍍企業總數的56%。

由於電鍍使用了大量強酸、強鹼、重金屬溶液，甚至包括鉻酐、鎘、氰化物等有毒有害化學品，在電鍍過程中排放了污染環境和危害人類健康的廢水、廢氣和危險固體廢物，已成為一個世界公認的重污染行業。長期以來，電鍍都是國家重點監管和規範整治的行業之一。電鍍污染源主要是廢水和廢氣。電鍍廢水包括了含氰廢水、含鉻廢水、重金屬污水、酸城廢水等。電鍍廢水的特徵污染物是重金屬，包括鉻、鎘、鉛、汞、銀、鎳、銅、鋅等。

據不完全統計，我國電鍍行業每年排放各種電鍍廢水約上億噸，電鍍廢氣達3000億立方米，對大氣環境、水環境和土壤造成嚴重污染。

2.2 現有電鍍管理標準規範

電鍍涉及的行業廣，鍍種類型多，生產規模差異較大，污染危害重，污染排放執行《電鍍污染物排放標準》（GB21900）。標準是實現環境管理的重要技術支撐。2006年，原國家環保總局發布了《電鍍行業清潔生產標準》（HJ/T314）。2008年，環境保護部發布實施了《電鍍污染物排放標準》（GB21900）。2010年發布了《電鍍廢水治理工程技術規範》（HJ2002）。2013年發布了《電鍍工業污染防治最佳可行技術指南（試行）》（HJ-BAT-11）。2015年國家工業和信息化部發布了《電鍍行業規範條件》。2015年國家發展改革委發布了《電鍍行業清潔生產評價指標體系》。上述一系列標準規範的發布，為各地調整電鍍工業佈局與結構，提升清潔生產水平，規範和控制電鍍行業污染物排放，改善環境質量發揮了重要作用。

廣東省制定了《電鍍水污染物排放標準》（DB44/1597），為控制廣東省電鍍重金屬污染發揮了很好的作用。

3 標準制訂的必要性分析

3.1 生態文明建設對環境管理制度提出了新要求

在我國環境保護管理體系中，排污許可制度是一項重要的制度。《中華人民共和國環境保護法》第四十五條規定，國家依照法律規定實行排污許可管理制度。實行排污許可管理的企業事業單位和其他生產經營者應當按照排污許可證的要求排放污染物；未取得排污許可證的，不得排放污染物。

黨的十八大以來，以習近平同志為核心的黨中央把生態文明建設和環境保護擺上更加重要的戰略位置，著眼於落實地方政府環境保護責任、企事業排污單位污染治理主體責任這兩條主線，全面深化改革，實行最嚴格的環境保護制度，著力推動環境質量改善。中央《關於全面深化改革若干重大問題的決定》《生態文明體制改革總體方案》《國民經濟和社會發展第十三個五年規劃綱要》等明確提出要改革環境治理基礎制度，建立和完善覆蓋所有固定污染源的企事業單位控制污染

物排放許可制。

中共中央、國務院在《生態文明體制改革總體方案》第三十五條中提出要完善污染物排放許可制，要求“盡快在全國範圍建立統一公平、覆蓋所有固定污染源的企業排放許可制，依法核發排污許可證，排污者必須持證排污，禁止無證排污或不按許可證規定排污”。

同時，第五十四條保障措施中專門提出要“完善排污許可的法律法規”。

《生態文明體制改革總體方案》對於企業排污許可的要求是“必須持證排污”“禁止無證排污或不按許可證規定排污”。“必須”和“禁止”都是強制性要求，沒有絲毫例外。換句話說，就是無證就不能排污，具有強制性和唯一性，從而確立排污必須要先許可，許可後方可排污的明確關係。

3.2 確立排污許可制度基礎核心地位的需要

2016年11月，國務院辦公廳印發《控制污染物排放許可制實施方案》，對完善控制污染物排放許可制度，實施企事業單位排污許可證管理作出部署。將排污許可制建設成為固定污染源環境管理的核心制度，作為企業守法、部門執法、社會監督的依據。控制污染物排放許可證制度是環境保護主管部門依排污單位的申請和承諾，通過發放排污許可證法律文書形式，依法依規規範和限制排污單位排污行為並明確環境管理要求，依據排污許可證對排污單位實施監管執法的環境管理制度。控制排污許可證制度通過實施企業環保責任承諾制和自我管制機制，明確企業自身的環境保護責任和自我監測、自我記錄、自我報告的義務，推動企業履行自身環保義務，落實企業的環境保護主體責任。因此，排污許可制度是排污單位守法、執法單位執法、社會監督護法共同依據排污許可證的一種環境管理制度。

完善排污許可制度的當務之急是盡快從法律層面確定排污許可制度的地位和實施範圍、明確與其他環境管理制度的關係、明確國家和地方環境保護主管部門間的職責等。排污許可制度將成為固定源環境管理的核心制度，並由此整合環境影響評價、環境標準、“三同時”、總量控制等一系列環境管理制度。排污許可證將實行“一證式”管理，以減輕企業負擔。

3.3 規範電鍍工業排污許可管理的需要

《控制污染物排放許可制實施方案》要求對企事業單位發放排污許可證並依證監管實施排污許可制。環境保護部於2016年12月發布了《排污許可證管理暫行規定》和《關於開展火電、造紙行業和京津冀試點城市高架源排污許可證管理工作的通知》，並隨文發布了《火電行業排污許可證申請與核發技術規範》《造紙行業排污許可證申請與核發技術規範》，明確了火電、造紙行業排污許可證適用範圍，以及排污單位基本情況填報、產排污節點對應排放口及許可排放限值確定、可行技術選擇、自行監測管理要求、環境管理台賬記錄與執行報告編制規範、達標排放判定方法及實際排放量核算方法等相關要求。

目前，我國尚未以標準形式正式發布電鍍工業排污許可證申請與核發技術規範。

《排污許可證申請與核發技術規範電鍍工業》的編制，是從標準層面確定、確立和完善排污許可的技術規範，明確電鍍工業排污單位排污許可證申請、核發與監管要求，從電鍍企業排污許可證申請、許可排放量確定、環境管理要求到監督管理方式等過程都進行明確規定，並在許可證中將企業的排污行為、自行監測和執行報告要求、日常環境管理要求進行明確，以此規範電鍍工業企業排污許可制的實施與管理。

4 標準制定的依據與原則

4.1 標準制定的依據

- a) 《中華人民共和國環境保護法》（2014年4月24日修訂）。
- b) 《中華人民共和國環境影響評價法》（2016年7月2日修訂）。
- c) 《中華人民共和國水污染防治法》（2008年2月28日）。
- d) 《中華人民共和國大氣污染防治法》（2015年8月29日修訂）。
- e) 《控制污染物排放許可制實施方案》（2016年11月10日，國辦發〔2016〕81號）。
- f) 《排污許可證管理暫行規定》（2016年12月23日）。
- g) 《國家環境保護標準制修訂工作管理辦法》（2017年2月22日）。

4.2 標準制定的原則

- a) 與我國現行有關的環境法律法規、標準相協調，與環境保護的方針政策相一致原則。以《控制污染物排放許可制實施方案》（國辦發〔2016〕81號）《排污許可證管理暫行規定》（環水體〔2016〕186號）等相關的法律法規、標準規範為依據制訂本標準。
- b) 滿足相關環保標準和環保工作要求。本標準針對電鍍工業企業排污許可證申請與核發工作而制定，指導電鍍工業排污單位填報排污許可證申請表及網上填報相關申請信息，同時適用於核發機關審核確定排污許可證許可要求。
- c) 提高適用性和可操作性。根據電鍍企業的實際情況，結合各污染源、污染因子的特點，按照《排污許可證申請與核發技術規範總則》要求開展編制工作，使本標準具有明顯的行業特色和較強的可操作性。

5 標準主要技術內容

5.1 標準框架

本技術規範分為以下10項內容。

- a) 適用範圍
- b) 規範性引用文件
- c) 術語和定義
- d) 排污單位基本情況填報要求
- e) 產排污節點對應排放口及許可排放限值確定方法
- f) 污染防治可行技術及運行管理要求
- g) 自行監測管理要求
- h) 環境管理台賬與執行報告要求
- i) 合規判定方法
- j) 實際排放量核算方法

5.2 適用範圍

本標準明確了電鍍工業排污單位基本情況填報要求、許可排放限值確定、合規判定、實際排放量核算的技術方法以及自行監測、環境管理台賬與執行報告等環境管理要求，提出了電鍍工業污染防治推薦可行技術。

本標準適用於指導電鍍工業排污單位填報《排污許可證申請表》及在國家排污許可申報系統上填報相關申請信息，同時適用於核發機關審核確定電鍍工業排污單位排污許可證許可要求。

本標準適用於電鍍工業排污單位排放的水污染物、大氣污染物的排污許可管理。對本標準未做出規定但排放工業廢水、廢氣的電鍍排污單位其他產污設施和排放口，要求參照《排污許可證申請與核發技術規範總則》執行。

其中，電鍍工業排污單位明確為指電鍍工業企業、具有電鍍生產工序的企業，以及為兩家及以上具有獨立法人資格的電鍍工業企業提供廢水處理服務的電鍍工業集中式污水處理廠。

5.3 規範性引用文件

本標準引用了現行的3個國家標準、22個環境保護行業標準和8個部門規章共33個規範性文件。其中有4個行業標準規範正在編制過程中，待發布後，成為本標準的引用文件。

5.4 術語和定義

本標準列出了與本標準有關的8個術語，並對其進行了定義。其中，與電鍍相關的術語2個，與排污許可證制度申請核發相關的術語6個。

5.5 電鍍排污單位基本情況填報要求

根據《排污許可證管理暫行規定》信息填報要求，結合電鍍工業特點，本標準給出電鍍排污單位排污許可證申請填報原則，指導企業填報排污單位基本信息、主要產品及產能、主要燃料及原輔材料、產排污節點、污染物及污染治理設施等信息，確定了排放口類型，指導電鍍企業完成《排污許可證申請表》的表1至表5

的填寫。其中，對電鍍工業集中式污水處理廠在國家排污許可申報系統填報《排污許可證申請表（試行）》中表1和表5中的各項內容。

5.5.1 填報的一般原則

本標準規定了電鍍工業企業在國家排污許可申報系統填報《排污許可證申請表》的一般要求。電鍍工業企業、具有電鍍生產工序的企業應按照本標準要求，在國家排污許可申報系統填報《排污許可證申請表（試行）》中表1~表5中的各項內容。電鍍工業集中式污水處理廠在國家排污許可申報系統填報《排污許可證申請表（試行）》中表1和表5中的各項內容。

申報系統下拉菜單中未包括的、地方環境保護主管部門有規定需要填報或排污單位認為需要填報的，可自行增加內容。

排污單位在填報申請信息時，應評估污染排放及環境管理現狀，對現狀環境問題提出整改措施，並填入排污許可證管理信息平台申報系統中“改正措施”一欄。

有核發權的地方環境保護主管部門補充制訂的相關技術規範有要求的，應填入排污許可證管理信息平台申報系統中“有核發權的地方環境保護主管部門增加的管理內容”一欄。

排污單位應當按照實際情況填報有關信息，確保真實、有效。

5.5.2 排污單位基本信息

排污單位基本信息包括：郵政編碼、是否投產、投產日期、生產經營場所中心經度、生產經營場所中心緯度、所在地是否屬於重點區域、是否有環評批復文件、環境影響評價批復文件號（備案編號）、是否有竣工環保驗收批復文件、“三同時”驗收批復文件文號、是否有地方政府對違規項目的認定或備案文件、認定或備案文件號、是否有主要污染物總量分配計劃文件、總量分配計劃文件號、二氧化硫總量指標(t/a)、氮氧化物總量指標(t/a)、化學需氧量總量指標(t/a)、氨氮總量指標(t/a)、其他污染物總量指標。

5.5.3 主要產品及產能

用於指導電鍍工業企業填寫水體〔2016〕186號附2《排污許可證申請表》中的表2《主要產品及產能信息表》。對具有電鍍生產工序的企業要求填報與電鍍和鍋爐相關信息內容。為了讓電鍍工業企業在填報時準確界定和選擇電鍍生產單元、生產工藝、主要設備和原輔材料，編制組收集了國內近百種電鍍生產工藝的名稱，30多種常用電鍍設備的主要參數、名稱、計量單位，按鍍種進行分類，在標準附錄A和附錄B中給出。其中，電鍍單元包括了單金屬電鍍、合金電鍍、非晶態合金電鍍、金屬轉化膜、化學鍍、復合電鍍、熱浸鍍、電鑄等，基本覆蓋了國內所有鍍種。

在電鍍設備參數選擇方面，本標準重點選擇能夠反映電鍍工業產能、工藝水平、排污狀況等相關設備的主要參數進行填寫，將前處理、鍍覆和後處理各工藝設備

的主要參數名稱、設計值和計量單位在標準附錄中列表說明，供電鍍排污單位在填報時參考。

5.5.4 主要原輔材料及燃料

指導電鍍工業企業填寫環水體〔2016〕186號附2《排污許可證申請表》中的表3《主要原輔材料及燃料信息表》。

電鍍工業企業生產過程中，原料主要為金屬陽極，輔料主要為除主要原料以外的所有材料，包括廢水、廢氣處理中所使用的化學藥劑等。電鍍生產涉及的原輔料種類繁多，本標準收集了上百種電鍍工藝配方，將上千種原輔料按照鍍種和工藝進行分類，作為本標準的附錄C，方便企業在填寫選用。

電鍍生產涉及有毒有害元素主要有鉻元素、鉛元素、鎘元素、鎳元素、汞元素、銀元素、銅元素、鋅元素、氰化物，在原輔材料填報時要求填寫具體元素和佔比。

填寫主要原料利用率時，結合電鍍的特點，主要填寫鋅利用率（鈍化前）、銅利用率、鎳利用率、裝飾鉻鉻酞利用率、硬鉻鉻酞利用率、金利用率、銀利用率和水重複利用率等內容。

針對電鍍工業企業、具有電鍍生產工序的企業和電鍍工業集中式污水處理廠分別提出生產工藝流程圖和廠區總平面佈置圖的內容要求。對電鍍工業集中式污水處理廠提供廠區總平面佈置圖，內容要求包括主要處理單元、廠房、設備位置關係，註明廠區雨水、污水收集、走向、管網佈置、排放口和最終排放去向，提供納污範圍和納污企業名單。

本標準對《主要產品及產能信息表》《主要原輔材料及燃料信息表》《產排污節點、污染物及污染治理設施信息表》的相關內容，逐項進行了填報說明，對排污單位如何填寫提出了規範的指導意見和要求。同時，對本標準尚未做出規定，電鍍企業的排放工業廢氣和有毒有害大氣污染物應當執行國家和地方排放標準的，要求排污單位參照本標準自行填報。排污單位按照申請的排污許可要求，評估企業內部污染排放及環境管理現狀，對存在需要改正的問題，可在排污許可證管理信息平台申請系統中提出有針對性的改正措施。

有核發權的地方環境保護主管部門依法依規提出其他要求的，以及排污單位認為需要填報的，排污單位還應補充填報。

5.5.5 產排污節點、污染物及污染治理設施

5.5.5.1 廢氣

提出了電鍍工業企業填寫環水體〔2016〕186號附2《排污許可證申請表》中的表4《廢氣產排污環節、污染物及污染治理設施信息表》中的產污環節名稱、污染物種類、排放形式、污染治理設施、排放口編號、污染治理設施名稱、污染治

理工藝、排放口類型等各項內容及要求。其中，將廢氣排放口分為主要排放口和一般排放口。電鍍工業排污單位的鍋爐煙氣排放口為主要排放口，電鍍廢氣治理設施排氣筒為一般排放口。對具有電鍍生產工序的企業的電鍍廢氣治理設施排氣筒為一般排放口，如有鍋爐，其他煙氣排放口的類型按照相關行業排污許可證申請與核發技術規範執行。

5.5.5.2 廢水

提出了電鍍工業企業填寫環水體〔2016〕186號附2《排污許可證申請表》中的表5《廢水產排污環節、污染物及污染治理設施信息表》中的各項內容及要求。

首先，明確了電鍍廢水的類型。依據《電鍍污染物排放標準》（GB21900）確定了廢水污染物種類，明確了廢水排放去向，將電鍍廢水的排放規律進行分類界定，給出了污染治理設施和排放口的編號要求，提出了污染治理設施名稱、治理工藝和排放口類型。將廢水排放口分為主要排放口和一般排放口。規定電鍍工業排污單位的車間或生產設施排放口、廢水總排放口均為主要排放口。單獨排放的生活污水排放口和雨水排放口為一般排放口。具有電鍍生產工序的企業的電鍍車間或電鍍生產設施排放口為主要排放口；其他車間或生產設施排放口、廢水總排放口、生活污水排放口和雨水排放口的類型按照相關行業排污許可證申請與核發技術規範執行。

電鍍工業集中式污水處理廠的最終排放口為主要排放口；單獨排放的生活污水排放口和雨水排放口為一般排放口。

5.6 產排污節點對應的排放口及許可排放限值確定方法

5.6.1 產排污節點對應的排放口

5.6.1.1 廢氣

明確了按照《排污許可證申請表（試行）》中“表6大氣排放口基本情況表”“表7廢氣污染物排放執行標準表”中的各項內容及要求逐一填報要求。其中，具有電鍍生產工序的企業僅填報與電鍍和鍋爐相關的內容。

廢氣排放口應填報排放口地理坐標、排氣筒高度、排氣筒出口內徑、執行的國家或地方污染物排放標準、環境影響評價批復要求及承諾更加嚴格排放限值，其餘項為申報系統自動生成的依據本標準第4.5節填報的排放口信息及污染物種類。

5.6.1.2 廢水

明確了按照《排污許可證申請表（試行）》中“表11廢水直接排放口基本情況表”“表12廢水間接排放口基本情況表”“表13廢水污染物排放執行標準表”中的各項內容及要求逐一填報。

廢水排放口應填報排放口地理坐標、排放時段、受納自然水體信息、受納污水處理廠信息、執行的國家或地方污染物排放標準、環境影響評價批復要求及承諾更

加嚴格排放限值，其餘項為申報系統自動生成的依據本標準第4.5節填報的排放口信息及污染物種類。

5.6.2 許可排放限值確定方法

5.6.2.1 一般原則

明確了許可排放限值的內容、組成，年許可排放量的有效週期，新增污染源和現有污染源許可排放濃度與許可排放量確定的原則與方法及現有總量確認原則。要求排污單位填報許可排放限值時，應在《排污許可證申請表（試行）》中寫明申請的許可排放限值計算過程。如果排污單位申請的許可排放限值嚴於本規範規定的，排污許可證按照申請的許可排放限值核發。

5.6.2.2 許可排放濃度

- 1) 廢氣明確以電鍍車間或電鍍生產線排氣筒為單位，依據GB21900或地方污染物排放標準確定鉻酸霧、硫酸霧、氯化氫、氰化物、氟化物、氮氧化物的許可排放濃度，許可排放濃度為小時平均濃度。明確按照GB13271或地方污染物排放標準確定鍋爐煙囪顆粒物、二氧化硫、氮氧化物、汞及其化合物（僅適用於燃煤鍋爐）的許可排放濃度，許可排放濃度為小時平均濃度。

位於大氣污染防治重點控制區的電鍍排污單位應按照環境保護部2013年第14號公告和環辦大氣函〔2016〕1087號和《關於京津冀及周邊地區執行大氣污染物特別排放限值的公告》等文件要求，按特別排放限值確定大氣污染物許可排放濃度。地方人民政府如確定了其他需要執行特別排放限值的區域，所在區域排污單位按特別排放限值要求確定大氣污染物許可排放濃度。若執行不同污染物排放標準的多台生產設施或排放口採用混合方式排放廢氣，則應按各標準中最嚴格的濃度限值確定許可排放濃度。

- 2) 廢水明確了在車間或生產設施排放口確定總鉻、六價鉻、總鎳、總鎘、總銀、總鉛、總汞的許可排放濃度；在廢水總排放口確定總銅、總鋅、總鐵、總鋁、pH值、懸浮物、化學需氧量、氨氮、總氮、總磷、石油類、氟化物、總氰化物的許可排放濃度。許可排放濃度為日平均濃度。

規定了廢水不同排放去向按照GB21900或地方污染物排放標準確定電鍍工業企業及電鍍工業集中式污水處理廠的水污染物許可排放濃度。同時，要求電鍍工業企業向電鍍工業集中式污水處理廠排放廢水時，各類水污染物的間接排放許可濃度按照電鍍工業企業與電鍍工業集中式污水處理廠根據污水處理能力商定或執行相關標準，並報當地環境保護主管部門備案的限值確定。

具有電鍍生產工序的企業在電鍍車間同時生產非電鍍產品，可適用不同排放控制要求或不同行業國家污染物排放標準時，電鍍廢水中一類污染物按照GB21900確定許可排放濃度，其他污染物與非電鍍生產設施產生的污水混合處理，應按相關行業執行排放標準確定許可排放濃度。

明確了執行GB21900中規定的水污染物特別排放限值的區域按特別排放限值確定水污染物許可排放濃度。地方人民政府如確定了其他需要執行特別排放限值的區域，所在區域排污單位按特別排放限值要求確定水污染物許可排放濃度。

5.6.2.3 許可排放量

- 1) 廢氣各類酸霧廢氣排放是電鍍行業的主要廢氣污染特徵，且在GB21900中規定通過控制基準煙氣量來減少此類廢氣的排放量。因此標準中明確電鍍工業許可排放量的大氣污染因子包括顆粒物、二氧化硫、氮氧化物以及GB21900中規定的鉻酸霧、硫酸霧、氯化氫、氰化物、氟化物等特徵污染物。

給出了大氣污染物主要排放口年許可排放量、全廠年許可排放量和特殊時段許可排放量的計算公式。其中特徵因子的許可排放量均可依據GB21900中的濃度限值乘以基準煙氣量獲取。

- 2) 廢水重金屬污染是電鍍工業的特徵污染物，控制重金屬排放總量是電鍍工業污染質量的重點工作。通過排污許可證規定車間排放口重金屬的許可排放量是促進行業減排的重要手段。

標準中明確了在車間或生產設施排放口確定總鉻、六價鉻、總鎳、總鎘、總銀、總鉛、總汞的許可排放量；在廢水總排放口確定總銅、總鋅、化學需氧量、氨氮、總氰化物的許可排放量；確定受納水體環境質量超標且列入GB21900中的其他水污染物的許可排放量。

水污染物許可排放量包括年許可排放量和特殊時段許可排放量。

本標準給出了電鍍工業企業、電鍍工業集中式污水處理廠水污染物年許可排放量和電鍍工業排污單位水污染物特殊時段日許可排放量的計算方法。

5.7 污染防治可行技術及運行管理要求

5.7.1 污染防治可行技術

明確本標準中所列污染防治可行技術及運行管理要求可作為環境保護主管部門對排污許可證申請材料審核的參考。對於電鍍工業排污單位採用本標準所列可行技術的，原則上認為具備符合規定的防治污染設施或污染物處理能力。

對於未採用本標準所列可行技術的，要求電鍍工業排污單位應當在申請時提供相關證明材料（如已有監測數據；國內外首次採用的污染治理技術，應提供中試數據等），證明可達到與污染防治可行技術相當的處理能力。

對不屬於污染防治推薦可行技術的污染治理技術，建議排污單位應當加強自行監測、台賬記錄，評估達標可行性。

明確電鍍廢氣有組織排放污染治理可行技術、鍋爐煙氣污染防治可行技術和電鍍廢水污染防治可行技術可參照HJ-BAT-11及附錄D。對電鍍廢氣無組織排放的主要控制措施要求是，在鍍槽使用酸霧抑制劑，控制電鍍過程中的酸霧產生。環保部計劃對HJ-BAT-11進行修訂，待《電鍍工業污染防治可行技術指南》修訂後，以其為準。

5.7.2 運行管理要求

要求電鍍工業排污單位應當按照相關法律法規、標準等要求運行電鍍廢氣和廢水污染治理設施，並進行維護和管理，保證污染治理設施正常運行。具體包括：

- a) 電鍍磨拋光布袋除塵器濾袋應完整無破損。
- b) 酸貯存區應設有防泄漏圍堰和事故應急收集池。收集的初期雨水應經過處理達標後排放。
- c) 電鍍工業排污單位應採取措施，減少“跑冒滴漏”和無組織排放。對於鍍槽敞口揮發的酸性和堿性廢氣經抽風收集處理後，通過排氣筒排放。
- d) 對於鍋爐房露天儲煤場、灰渣場應配備防風抑塵網、噴淋、灑水、苫蓋等抑塵措施。煤粉、石灰或石灰石粉等粉狀物料須採用封閉料庫存儲。

5.8 自行監測管理要求

5.8.1 一般原則

明確要求電鍍工業排污單位應制定自行監測方案並在《排污許可證申請表》中明確。

《排污單位自行監測技術指南電鍍》發布後，自行監測方案的制定從其要求。其中電鍍工業企業的鍋爐自行監測方案的制定按照《排污單位自行監測技術指南火力發電機鍋爐》HJ820執行。新增污染源的環評批復文件有其他管理要求的，應當同步完善電鍍工業排污單位自行監測方案。

要求電鍍工業企業應安排專人專職對監測數據進行記錄、整理、統計和分析。排污單位對監測結果的真實性、準確性、完整性負責。

5.8.2 自行監測方案

明確了電鍍工業企業開展自行監測的內容和監測指標，其中明確要求雨水排放口監測pH值。

要求企業自行監測方案中應明確的內容，包括：明確排污單位的基本情況、監測點位、監測指標、許可排放濃度、監測頻次、採樣方法、分析方法和儀器、監測質量控制、周邊環境質量監測方案（如環評批復文件有要求），以及監測點位示意圖、監測結果公開時限等。採用自動監測的排污單位還應明確採用自動監測的污染物指標、自動監測系統聯網情況、自動監測系統的運行維護情況等。

5.8.3 監測點位

5.8.3.1 廢氣排放口

明確了排污單位監測點位確定的原則與方法；其中明確要求應在全面測試煙氣流速、污染物濃度分布基礎上最具代表性；各類廢氣污染源通過排氣筒等方式排放至外環境的廢氣，應在排氣筒，或原煙氣與淨煙氣會合後的混合煙道上設置廢氣外排口監測點位；淨煙氣直接排放的，應在淨煙氣煙道上設置監測點位，有旁路的旁路煙道也應設置監測點位。同時，廢氣監測平台、監測斷面和監測孔的設置應符合相關標準規範等要求。

5.8.3.2 廢水排放口

明確了廢水中總鉻、六價鉻、總鎳、總銅、總銀、總鉛、總汞在車間及生產設施廢水排放口設置監測點位，其他水污染物在廢水總排放口設置監測點位的原則。要求廢水監測點位的布設應符合HJ/T91的規定，電鍍工業集中式污水處理廠監測點位也可參照附錄E進行設置。對廠內所有雨水排放口均設置雨水監測點位。雨水排放口沒有流量時，可在廠內雨水收集池內進行採樣。

5.8.3.3 內部控制監測點

當環境管理有要求或排污單位認為有必要時，可以在排污單位內部設置監測點，監測污染物濃度或與有毒污染物排放密切相關的關鍵工藝參數等。

5.8.3.4 周邊環境影響監測點

如環境影響評價文件有要求時，周邊環境影響監測點位應按照環境影響評價文件的要求設置。

5.8.4 監測技術手段

明確企業自行監測的技術手段包括手工監測和自動監測。要求電鍍工業企業應按照有關法律法規的要求安裝自動監測設備，在廢水總排放口應採用流量自動監測設備。並鼓勵電鍍工業企業安裝重金屬自動監測設備。

5.8.5 監測頻次

對於採用自動監測的，應按照《污染源自動監控設施運行管理辦法》（環發〔2008〕6號）的要求，自動監測設施不能正常運行期間，應按要求將手工監測數據向環境保護主管部門報送，每天不少於4次，間隔不得超過6小時。對於採用手工監測的，監測頻次不能低於國家或地方有關標準、規範性文件、環境影響報告書（表）及其批復等明確規定的監測頻次。廢水排向敏感水體，廢氣排向特定環境空氣質量功能區的應適當增加監測頻次；排放狀況波動大的，應適當增加監測頻次；歷史穩定達標狀況較差的，應適當增加監測頻次。

本標準給出了電鍍工業企業、電鍍工業集中式污水處理廠水污染物最低監測頻次；電鍍工業排污單位有組織排放和無組織排放大氣污染物最低監測頻次最低監測頻次。地方環境保護主管部門可根據實際情況和環境管理需要制定更嚴格的要求。

5.8.6 採樣和測定方法

5.8.6.1 手工監測

本標準規定了廢氣和廢水手工採樣方法應參照執行的標準規範，其中規定進行雨水監測時，應在雨後15min 內進行採樣。

規定了廢氣、廢水污染物的測定按照GB21900中規定的污染物濃度測定方法標準執行，國家或地方法律法規等另有規定的，從其規定。

5.8.6.2 自動監測

規定了廢氣自動監測和廢水自動監測應參照執行的國家標準規範。

5.8.7 數據記錄要求

5.8.7.1 手工監測

本標準明確了採樣記錄、樣品保存和交接記錄、樣品分析記錄、質控記錄的內容與要求，明確監測數據的記錄頻次應按照排污許可證中監測方案所確定的監測頻次要求進行記錄。

5.8.7.2 自動監測

明確自動監測記錄包括自動監測系統運行狀況、系統輔助設備運行狀況、系統校準、校驗工作等；儀器說明書及相關標準規範中規定的其他檢查項目等。

5.8.7.3 其他要求

應同步記錄監測期間的生產工況。

5.8.8 監測質量保證與質量控制

明確排污單位應當根據自行監測方案及開展狀況，根據HJ630、HJ/T373等標準要求，梳理全過程監測質控要求，建立自行監測質量保證與質量控制體系。

5.9 環境管理台賬與執行報告要求

5.9.1 環境管理台賬要求

5.9.1.1 總體要求

明確要求電鍍工業企業應建立環境管理台賬制度，設置專職人員進行台賬的記錄、整理、維護和管理。電鍍工業排污單位對台賬記錄結果的真實性、準確性、完整性負責。

本標準附錄F給出了環境管理台賬具體記錄內容與格式，供電鍍工業企業參考。

5.9.1.2 記錄內容

a) 基本信息

包括排污單位基本信息、生產設施基本信息、治理設施基本信息。排污單位

生產工藝、設施等發生變化的，需在基本信息台賬記錄表中進行相應修改，說明變化內容及原因，並納入執行報告中。

b) 生產設施運行管理信息

正常工況下，按電鍍生產線記錄運行參數，包括運行狀態、生產負荷、產品產量、原輔料及燃料使用情況等；非正常工況下，生產設施應記錄設施名稱、編號、非正常（停運）時刻、恢復（啟動）時刻、產品產量、原輔料消耗量、燃料用量，事件原因、是否報告等。

c) 污染治理設施運行管理信息

按正常工況下，明確記錄各治理設施作用的生產環節、治理工藝，分系統記錄所有環保設施的運行情況、污染物排放情況、主要藥劑添加情況等。對廢水治理設施運行參數應按班次至少記錄以下內容：實際處理量、實際進水水質、實際出水水質、藥劑投加種類、藥劑投加量、污泥產生量等信息。

非正常工況下污染治理設施應記錄設施名稱、編號、設施非正常（停運）時刻、恢復（啟動）時刻、污染物排放量、排放濃度、事件原因、是否報告等。

d) 監測記錄信息

標準7.7明確了對手工監測、自動監測運維等情況台賬記錄的要求。

e) 其他環境管理信息

應記錄污染治理設施運行、維護、管理相關的信息，包括設施名稱、運行時間、檢查維護次數、管理人員情況等；應記錄廠區降塵灑水、清掃頻次，原料或產品場地封閉、遮蓋方式，日常檢查維護頻次及情況等。

應記錄非正常工況和特殊時段的環境管理信息等。

排污單位還應根據環境管理要求，記錄其他信息。

5.9.1.3 記錄頻次

明確記錄頻次應根據生產過程中的變化參數進行確定。排污單位實際生產週期與本標準要求不一致的，報有核發權的環境保護管理部門備案，經同意後可根據實際生產情況進行記錄。

- a) 本標準分別規定了生產設施運行管理信息記錄頻次要求，包括正常和非正常工況生產運行狀況、產品產量、原輔料、燃料用量。
- b) 本標準分別規定了污染治理設施運行管理信息記錄頻次要求，包括污染治理設施運行狀況、污染物產排情況、藥劑添加情況等。
- c) 明確了監測數據的記錄頻次按照本標準7.5中所確定的監測頻次要求記錄。
- d) 明確了其他環境管理信息記錄要求：如：採取無組織廢氣污染控制措施的信息記錄頻次原則不小於1天；特殊時段的台賬記錄頻次原則與正常生產記錄

頻次要求一致，涉及特殊時段停產的排污單位或生產工序，該期間原則上僅對起始和結束當天進行1次記錄，地方管理部門有特殊要求的，從其規定。根據環境管理要求增加記錄的內容，記錄頻次依實際情況確定。

5.9.1.4 記錄保存

a) 紙質存儲

要求紙質台賬應存放於保護袋、卷夾或保護盒中，專人保存於專門的檔案保存地點，並由相關人員簽字。檔案保存應採取防光、防熱、防潮、防細菌及防污染等措施。紙制類檔案如有破損應隨時修補。檔案保存時間原則上不低於3年。

b) 電子存儲

要求電子台賬保存於專門的存貯設備中，並保留備份數據。設備由專人負責管理，定期進行維護。根據地方環境保護部門管理要求定期上傳，紙版由排污單位留存備查。檔案保存時間原則上不低於3年。

5.9.2 執行報告要求

5.9.2.1 總體要求及上報頻次

a) 總體要求

明確了電鍍工業企業排污許可證執行報告按報告週期分為年度執行報告、半年執行報告。

排污單位應按本標準要求在全國排污許可證管理信息平台上填報並提交年度執行報告或半年執行報告，同時向有排污許可證核發權限的環境保護主管部門提交通過平台印制的書面執行報告。

排污單位應保證執行報告的規範性和真實性，並連同環保管理台賬一並提交至發證機關。

b) 上報頻次

要求電鍍工業企業應至少每年上報1次許可證年度執行報告，於次年1月底前提交至排污許可證核發機關。對於持證時間不足3個月的，當年可不上報年度執行報告，許可證執行情況納入下一年年度執行報告。

電鍍工業排污單位應按地方環境保護主管部門的要求上報半年執行報告。半年執行報告週期為當年1月至6月，於每年7月底前提交至排污許可證核發機關。提交年度執行報告的可免報後半年的半年執行報告。對於持證時間不足3個月的，該報告週期內可不上報半年執行報告，排污許可證執行情況納入年度執行報告。

5.9.2.2 年度執行報告要求

明確要求電鍍工業企業應根據環境管理台賬記錄等歸納總結報告期內排污許可證

執行情況，自行或委託第三方按照執行報告提綱編寫年度執行報告。

排污單位應報告週期內排污許可證執行情況，本標準附錄G 給出了排污許可證執行情況匯總表。技術負責人發生變化時，應當在年度執行報告中及時報告。

本標準給出了年度執行報告編制內容與結構如下，附錄H 給出了年度執行報告表格的具體內容，供企業參考。

- a) 基本生產信息；
- b) 遵守法律法規情況；
- c) 污染防治措施運行情況；
- d) 自行監測情況；
- e) 台賬管理情況；
- f) 實際排放情況及達標判定分析；
- g) 排污費（環境保護稅）繳納情況；
- h) 信息公開情況；
- i) 排污單位內部環境管理體系建設與運行情況；
- j) 其他排污許可證規定的內容執行情況；
- k) 其他需要說明的問題；
- l) 結論；
- m) 附圖附件要求。

5.9.2.3 半年執行報告要求

要求電鍍工業企業半年執行報告應至少包括排污單位基本生產信息、污染防護設施運行情況、實際排放情況及達標判定分析等內容。

5.10 合規判定方法

5.10.1 一般要求

合明確了規判定包括電鍍工業排污單位許可事項合規和環境管理要求合規。

許可事項合規是指排污單位排污口位置和數量、排放方式、排放去向、排放污染物種類、排放濃度及排放量符合許可證規定。環境保護主管部門可依據排污單位環境管理台賬、執行報告、自行監測記錄中的內容，判斷其污染物排放濃度和排放量是否滿足許可排放限值要求，也可通過執法監測判斷其污染物排放濃度和排放量是否滿足許可排放限值要求；環境管理要求合規是指排污單位按許可證規定落實自行監測、台賬記錄、執行報告、信息公開等環境管理要求。電鍍排污單位可通過台賬記錄、執行報告和開展自行監測、信息公開，自證其依證排污，滿足排污許可證要求。

5.10.2 排放濃度合規判定

5.10.2.1 廢氣

a) 正常排放情況

明確電鍍工業企業大氣污染物的排放濃度合規是指“任一小時濃度均值均滿足許可排放濃度要求”。其中：按照監測技術規範獲取的執法監測數據超過許可排放濃度限值的，即視為超標。若同一時段的執法監測數據與排污單位自行監測數據不一致，以該執法監測數據作為優先證據使用。

排污單位自行監測：按照監測技術規範獲取的有效小時濃度均值與許可排放濃度限值進行對比，超過許可排放濃度限值的，即視為超標。對於應當採用自動監測而未採用的，視為不合規。自動監測小時均值是指“整點1小時內不少於45分鐘的有效數據的算術平均值”。由於自動監測系統故障等原因導致自動監測數據缺失的，以手工監測替代。

對於未要求採用自動監測的污染物，應進行手工監測。按照自行監測方案、監測技術規範要求獲取的監測數據計算得到的小時濃度均值超過許可排放濃度限值的，即視為超標。

b) 非正常排放情況

明確排污單位啟動和停機時段內的排放數據不作為廢氣排放濃度合規判定依據。其中，電鍍設施抽風機啟動和停機時間不超過1小時；燃煤鍋爐如採用幹（半幹）法脫硫、脫硝措施，冷啟動不超過1小時、熱啟動不超過0.5小時。

若多台（套）電鍍設施採用混合方式排放廢氣，且其中一台處於啟停時段，排污單位可自行提供廢氣混合前各台（套）設施有效監測數據的，按照排污單位提供數據進行合規判定。

5.10.2.2 廢水

a) 正常排放情況

電鍍工業排污單位各廢水排放口污染物的排放濃度合規是任一有效日均值均滿足許可排放濃度要求。

當執法監測時，按照監測技術規範獲取的執法監測數據超過許可排放濃度限值的，即視為超標。若同一時段的執法監測數據與排污單位自行監測數據不一致，以該執法監測數據作為優先證據使用。

排污單位自行監測：按照監測技術規範獲取的有效自動監測數據得到有效日均濃度值或一次採樣濃度值與許可排放濃度限值進行對比，超過許可排放濃度限值的，即視為超標。對於應當採用自動監測而未採用的，視為不合規。

對於自動監測，有效日均濃度是對應於以每日為一個監測週期內獲得的某個污染物的多個有效監測數據的平均值。在同時監測廢水排放流量的情況下，

有效日均值是以流量為權的某個污染物的有效監測數據的加權平均值；在未監測廢水排放流量的情況下，有效日均值是某個污染物的有效監測數據的算術平均值。自動監測的有效日均濃度應根據HJ/T355和HJ/T356等相關文件確定。由於自動監測系統故障等原因導致自動監測數據缺失的，以手工監測替代。

對於未要求採用自動監測的污染物，應進行手工監測。按照自行監測方案、監測技術規範進行手工監測，手工監測數據超過許可排放濃度限值的，即視為超標。

b) 非正常排放情況

明確非正常工況下，電鍍工業企業排放廢水如無法滿足許可排放濃度限值時，不應直接排放。如排放，合規判定方法按本標準9.2.2.1執行。

5.10.3 排放量合規判定

明確了電鍍工業企業污染物的排放量合規是指：

- a) 各項水污染物年實際排放量滿足年許可排放量要求；
- b) 各項大氣污染物各主要排放口實際排放量滿足主要排放口許可排放量要求；
- c) 各項大氣污染物年實際排放量滿足年許可排放量要求；
- d) 對於特殊時段有許可排放量要求的排污單位，各項水和大氣污染物實際排放量之和滿足特殊時段許可排放量。

5.10.4 環境管理要求合規判定

明確了環境保護主管部門依據排污許可證中的管理要求以及相關技術規範，檢查排污單位是否按照自行監測方案開展自行監測；是否按照排污許可證中環境管理台賬記錄要求記錄相關內容；是否按照許可證要求定期上報執行報告，上報內容是否符合要求等；是否按照許可證要求定期開展信息公開；是否滿足特殊時段污染防治要求。滿足上述各類要求的，視為環境管理要求合規。

5.11 實際排放量核算方法

5.11.1 一般規定

明確了電鍍工業排污單位污染物實際排放量為正常排放量和非正常排放量之和。

實際排放量核算方法包括實測法、物料衡算法、產排污系數法等。

明確應當採用自動監測的排放口或污染物，根據符合監測技術規範的有效自動監測數據採用實測法核算實際排放量，同時根據執法監測、手工自行監測數據進行校核。若同一時段的手工監測數據與自動監測數據不一致，手工監測數據符合法定的監測標準和監測方法的，以手工監測數據為準。

要求應當採用自動監測而未採用的排放口或污染物，採用物料衡算法或產排污系數法按照直排核算實際排放量。

對於未要求採用自動監測的排放口或污染物，依次採用實測法、產排污系數法進行核算。採用實測法時，依次選用自動監測數據、手工自行監測和執法監測數據進行核算。在採用手工自行監測和執法監測數據進行核算時，還應以產排污系數進行校核；若同一時段的手工監測數據與執法監測數據不一致，以執法監測數據為準。

5.11.2 廢氣核算方法

5.11.2.1 實測法

對於獲得符合HJ/T75的連續有效自動監測數據的，可以採用自動監測數據核算污染物排放量。自動監測數據缺失或無效的，按HJ/T75的要求進行排放量補遺。

未要求安裝自動監測系統的，可採用符合要求的執法監測數據和手工自行監測數據進行核算。

本標準給出了電鍍工業排污單位大氣污染物實際排放量核算方法。

5.11.2.2 物料衡算法和產排污系數法

本標準明確了採用物料核算法核算二氧化硫等排放量的，根據原輔燃料消耗量、含硫率進行核算。

採用產排污系數法核算顆粒物、氮氧化物等排放量的，根據單位產品污染物的產生量和排放量進行核算。

5.11.2.3 非正常排放量核算

電鍍工業排污單位在非正常期間大氣污染物排放量可採用實測法或產排污系數法核定。

5.11.3 廢水核算方法

5.11.3.1 實測法

對於獲得符合相關規範要求的連續有效自動監測數據的，可以採用自動監測數據核算污染物排放量。自動監測數據缺失或無效的，或未要求安裝自動監測系統的，可採用符合要求的執法監測數據和手工自行監測數據進行核算。

本標準分別給出了電鍍廢水中化學需氧量、氨氮、總氰化物和總鉻、六價鉻、總鎳、總鎘、總銀、總鉛、總汞、總銅、總鋅實際排放量的核算方法。

5.11.3.2 產排污系數法

明確了採用產排污系數法核算污染物排放量的，根據單位產品污染物的產生量和排放量進行核算。

5.11.3.3 非正常排放量核算

明確按產污系數與非正常工況運行時段的累積排排水量核算實際排放量。

6 標準環境效益和經濟效益分析

由於電鍍工業涉及企業面廣量大，企業規模存在較大差異，從2017年下半年開始，全面實施排污許可證管理工作難度極大，按照《控制污染物排放許可制實施方案》（國辦發〔2016〕81號）統一部署和環保部《固定污染源排污許可分類管理名錄（試行）》，電鍍行業排污許可證發放按照先易後難，根據企業情況分階段實施更具可操作性。

在2017年底前，給電鍍集中區中的電鍍企業（包括第三方電鍍廢水治理運營單位）和專業電鍍企業發放排污許可證。涉及92個電鍍園區中的2700家專業電鍍企業和未進入電鍍集中區的專業電鍍企業約300余家，發證數量應有3000個，對電鍍集中區的覆蓋面應為100%；對電鍍集中區的專業電鍍企業的覆蓋面為100%；對未進入電鍍園區的專業電鍍企業的覆蓋面應為70%左右。實現對電鍍廢水65%的重金屬污染實施排污許可控制管理，對全國的水環境質量改善將起到重要的推動作用。

到2020年底，剩餘的專業電鍍企業（約700家）和佔在產電鍍企業總數50%以上的配套電鍍企業發放排污許可證，發證數量粗略估算有：5000-5500家，基本實現全覆蓋。

近年來，全國各地積極探索排污許可制。從取得初步成效看，包括本標準在內的重點行業排污許可證申請與核發技術規範的編制及配套標準規範的完善，使排污許可制的定位更加明確，企事業單位污染防治的主體責任逐步落實，環境保護部門依證監管到位，排污許可證核心管理制度的管理效能得以充分發揮，在生態文明建設中，進一步推動了環境治理基礎制度改革，改善了環境質量。

排污許可證申請核發技術規範的出台，規範了電鍍排污單位申領和環保部門核發排污許可證。企事業單位持證排污，按照所在地改善環境質量和保障環境安全的要求承擔相應的污染治理責任，多排放多擔責、少排放可獲益。向企事業單位核發排污許可證，作為生產運營期排污行為的唯一行政許可，並明確其排污行為依法應當遵守的環境管理要求和承擔的法律責任義務，充分體現了一企一證，公平公正。

排污許可證申領、核發、監管流程全過程公開，企事業單位污染物排放和環境保護部門監管執法信息及時公開，為推動企業守法、部門聯動、社會監督創造條件。真正做到了公開透明，實現社會共治之目的。

鍍鋅層無鉬鉬酸鹽鈍化液的研究進展

賴煥汶 黃清安

(廣州超邦化工有限公司，廣州，510460)

摘要：

本文介紹了無鉬鉬酸鹽鈍化液的研究進展，由鉬酸鹽+磷酸鹽體系發展到該體系加添加劑（無機的和 / 或有機的化合物）的鈍化液體系。為了增加鈍化膜的膜厚；封閉微裂紋；達到高耐蝕的目的，提出了將無機鹽和有機化合物複配的鈍化液，獲得複合鈍化膜。其中較為成功的鈍化液是鉬酸鹽與矽烷的複配的體系，所獲得的鈍化膜的性能或接近、或達到、或超過鉬酸鹽鈍化液的鈍化膜的耐蝕水準。最後提出一些尚待解決的問題。

關鍵字：鈍化層、鉬酸鹽、鉬酸鹽、矽烷。

前言：

無鉬鈍化的研究如火如荼。按鈍化液來分，大體分為兩大類：一類是無機鹽溶液成膜，另一類是有機化合物溶液成膜。無機鹽：有鉬酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽、鋇酸鹽、稀土鹽等，其中以鉬酸鹽研究較多，成果較多。近年來鈍化液的研究趨勢是採用複配鈍化液，獲得複合鈍化膜，提高膜層的耐蝕性和基體的結合力，達到：無毒、高耐蝕、結合能力好的目的。本文將介紹鉬酸鹽為主鹽，複配其他無機鹽和 / 或有機化合物的鈍化液的進展情況^[1, 2]，供同仁參考。

1. 鉬酸鹽鈍化液成膜

鉬與鉻、鎢同屬於 VIB 族元素，有許多相似的性能，其鹽的毒性比鉬酸鹽低^[4, 12]，屬於低毒化合物。有文獻報導將鉬酸鹽用作金屬的緩蝕劑，也有文獻報導用鉬酸鹽作為金屬（鋼鐵、鋅及其合金、鋁合金等）的鈍化劑。

在鉬酸鹽溶液中，無論採用電解法（陽極極化或陰極極化）或者化學法均可獲得鈍化膜^[3]。以下將分別介紹一些專利文獻中鉬酸鹽鈍化膜的製備方法：

1.1 在鉬酸鹽溶液中用電解法獲得鈍化膜

張潤建等人^[3]在中國專利 8510160 號中報導了鉬酸鹽溶液中採用電解法在金屬（鋼、銅、鋅等）上獲得黑色的鈍化膜，其配方及其工藝條件如下：

(A) 鉬酸鉍 30－100g/L，(B) 多羥基酸鹽 10－100g/L，(C) 大分子表面活性劑 1－50ml/L，(D) 鉍或鹼金屬鹽 5－100g/L；其他金屬離子（Cu、Pb、Fe、Sn 及氫之後的重金屬）不大於 0.15%。pH4.0-7.0， θ 15－40℃， $J_c=0.01-0.8A/dm^2$ ，陽極：石墨， $t_{\text{鍍}}$ 10-30min，封閉處理液： Na_2SiO_3 0.5-2g/L，含鉬的配位化合物 3-6g/L， $t_{\text{浸}}$ 為 3-10s，據報導：單一鉬酸鹽成膜易脫落，必須加入添加劑：上述 B、C、D 物質，使之結合牢固。這樣獲得的鈍化膜的中性鹽霧試驗結果為 13-18 小時出現小白點，72 小時無鏽點。

1.2 在鉬酸鹽溶液中化學法制備鈍化膜

採用化學法，在鉬酸鹽為主鹽，輔以磷酸鹽，形成磷鉬雜多酸，後者為強氧化性酸，有利於加速鈍化膜的 formed^[4,5]，採用上述體系鈍化液製備的鈍化膜其耐蝕不及鉻酸鹽所成的鈍化膜。所以人們在上述鈍化液中加入添加劑（無機和/或有機化合物）通過複配，取得協同作用，提高成膜速度、耐蝕性與基體結合力

1.2.1. 鉬酸鹽＋無機添加劑的鈍化液

肖鑫等人^[6]在鉬酸鹽和磷酸鹽溶液中加入過渡族金屬的硫酸鹽與硫酸的混合配成 XZ－03B，用作成膜催化劑，使成膜的氧化還原反應加快。具體配方及其工藝條件如下：

鉬酸鉍 10-20g/L，磷酸鈉 1.0-2.0g/L，添加劑 XZ-03B 2g/L，OP-10 0.08-0.15g/L，pH 3.0-4.5， θ 45-55℃， t 1-1.5min，據稱：採用此工藝可以獲得彩虹色膜，色澤接近鉻酸鹽膜的色澤。其中性鹽霧試驗和 5%NaCl 溶液中浸泡出現白鏽的時間分別是 68 小時和 168 小時，此結果稍遜于鉻酸鹽膜的水準（72 小時和 192 小時）。

為了提高膜的耐蝕性，文獻^[7]報導了：在鉬酸鹽溶液中加入銨的化合物和硼的化合物與磷酸鹽複配的添加劑 XZ-02A，銨的化合物的作用是成膜輔助劑；鉬酸鹽成膜的促進劑。添加劑 XZ-02A 在一定程度上控制成膜速度，據稱在 8-16g/L 範圍內，成膜速度中等，為宜，它還可調節鈍化膜的色澤，使膜層色澤均勻、鮮豔。具體配方及其工藝條件如下：

鉬酸鹽 4-10g/L，氟化銨 10-20g/L，添加劑 XZ-02A 4-8g/L，pH 4.5-5.5， θ 25-35℃， t 1-1min，所成膜的中性鹽霧試驗結果是白鏽與紅鏽出現的時間分別是 68 小時和 680 小時，（鉻酸鹽膜分別是 72 小

時和720小時) 此結果與鉻酸鹽膜的耐蝕性相當。

1.2.2. 鉬酸鹽加入有機添加劑的鈍化液

吳成劍^[8]報導：在鉬酸鹽 / 磷酸鹽溶液中加入有機胺，促進成膜，其成膜的品質隨有機胺的濃度增加而增強。其配方及其工藝條件如下：

鉬酸鉍 60g/L，磷酸鈉 30g/L，有機胺 20-40g/L，pH2 左右， θ 60℃ 左右，t60s左右，據稱此工藝成膜的 $E_{corr.}/V(vs.SCE)$ 和 $J_{corr.}/A/cm^2$ 分別是 -0.09097V 和 $6.550 \cdot 10^{-7}$ ，未處理樣品的 E_{corr} 和 J_{corr} 分別為 -0.5770V 和 $3.9356 \cdot 10^{-4}$ 。此結果表明採用此工藝成膜的腐蝕電位正移，腐蝕電流密度小三個數量級，證明採用此工藝可以明顯地提高鈍化膜的耐蝕性。

郝建軍等人^[9]報導：在鉬酸鹽 / 磷酸溶液中加入單乙醇胺、硝酸鉍、植酸和羥己叉基二膦酸等有機無機添加劑對鉬酸鹽鈍化膜的腐蝕性能的影響，得出在此溶液中加入羥己叉基二膦酸可以提高膜的耐蝕性，其配方及其工藝條件如下：鉬酸鈉 10g/L， H_3PO_4 5.0g/L， HNO_3 4.0g/L 羥己叉基二膦酸適量 θ 40℃，t30s， θ 烘乾 70℃，t 烘乾 15min。據稱：鉬酸鹽膜（本工藝）與鉻酸鹽膜的耐蝕性如下表：

中性鹽霧	本工藝	鉻酸鹽
(24 小時腐蝕面積)	12.24%	8.11%
$E_{corr.}$	-0.9731V	
$\log J_{corr.} (A \cdot cm^{-2})$	5.37417	
$R_p(\Omega)$	34570	41260

由上述資料可知：此工藝所成膜的耐蝕性接近鉻酸鹽膜。

1.2.3. 鉬酸鹽 + 有機樹脂的鈍化液

文獻報導：鉬酸鹽的耐蝕性與膜厚有著密切關係，常常採用增加膜厚來提高耐蝕性，但隨著鈍化時間的延長，膜增厚的同時出現微裂紋（因為內應力的存在）所以人們採取既能增加膜厚又能封閉微裂紋的處理方法，因而出現向鉬酸鹽溶液中加入有機樹脂或聚合物^[10]。陳錦虹等人^[10]報導：在鉬酸鹽溶液中加入水溶性的丙烯酸酯樹脂，其配方及其工藝條件如下（鈍化液酸制）

- 1) 水溶性丙烯酸酯樹脂：水 = 1:1-4 的體積比稀釋
- 2) 每升稀釋液中加入 1 — 5g/L 鉬酸鹽（鉀、鈉、鉍鹽）
- 3) 所得無色、透明、pH 6 — 9 的鈍化液

採用浸漬、噴塗或者滾塗，自然乾燥

據稱所成膜的中性鹽霧 6h 腐蝕面積為 0-8%之間，顯然，此工藝所成膜的耐蝕性比鉻酸鹽膜差。

2. 鉬酸鹽 + 矽烷的鈍化液^[4, 11]

鉬酸鹽 / 磷酸鹽溶液中添加無機或有機化合物（樹脂）所成的膜其耐蝕性難以達到或超過鉻酸鹽膜。吳海江等人^[11]考慮了無機鹽和矽烷各自特點，使兩者複配，發揮其協同作用，達到高耐蝕性的目的，據稱鈍化膜的耐蝕性達到或超過鉻酸鹽膜。具體配方及其工藝條件如下：二步法：先浸鉬酸鹽溶液，然後再浸矽烷溶液。

一步法：將矽烷加到鉬酸鹽溶液中，一步浸塗。

二步法溶液如下：

- 1) 鉬酸鹽處理液 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g/L H_3PO_4 及其他添加劑適量 pH 5， θ 60℃，t 40s。
- 2) 矽烷處理液：7%（體積比）乙基矽烷，甲醇與蒸餾水之比為10:90，pH4， θ 40℃，t 水解 6h，t 浸 2min, 自然乾燥。

一步法溶液如下：

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其他添加劑適量，7%（體積比）乙基矽烷，甲醇與蒸餾水之比為 10:90，pH 4， θ 40℃，t 水解 6h，t 浸 2min，自然乾燥

據稱採用一步法或二步法所成膜的耐蝕性其電化學腐蝕資料如下表：

不同鈍化膜的電化示腐蝕資料^[11]

試 樣	Ecorr/V (VS·SCE)	Jcorr. ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
未處理 Zn 層	-1061	13.0	0.583
Mo 鹽處理	-1068	1.01	9.55
一步法	-1025	0.27	26.8
二步法	-1018	0.17	41.3
鉻酸鹽	-1027	0.25	31.4

由上述數可知，一步法處理成膜的耐蝕性接近鉻酸鹽膜，二步法處理成膜的耐蝕性達到甚至超過了鉻酸膜。

3. 鉬酸鹽鈍化液研究的思考

3.1 無毒，環保的鈍化溶液的開發

鉬酸鹽屬於低毒試劑，不是無毒^[4, 12]，而且價格較貴。其中的磷酸及其

鹽會使水域「富營養化」，造成水質變差，污染環境，因此需要進一步探尋無毒、環保的新工藝，稀土鹽可能是有希望的途徑之一。

3.2 鉬酸鹽成膜出現微裂紋，要提高耐蝕性，封閉是關鍵，當前有機矽烷是個較好的選擇，但是，還有尚待解決的問題，因此新的封閉劑的開發是重要的。

3.3 有機矽烷水溶液的穩定性是尚待解決的問題，因此，未見工業應用的報導，上述內 ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 容還處在實驗室成果階段，欲走向工業化應用，同仁仍需努力。

參考文獻

- [1] 張春麗、葉學海、張曉波等鍍鋅板無鉻鈍化技術的研究進展 [C] 第六屆表面工程技術學術論壇暨展覽會論文集 重慶 2008.09.141-143
- [2] 吳海江 環境友好型熱鍍鋅層無鉻保護膜的研究 [D] 廣州，華南理工大學 2006-10-01
- [3] 張潤建、莫金垣、黃前海等 鉬酸鹽電化學法金屬表面發黑工藝 [P] CN 85101608 A 1986-10-01
- [4] 宋進兵 鍍鋅鋼的酸鹽鈍化處理研究 [D] 廣州，華南理工大學 1999-02-01
- [5] 郝建軍、安成強、劉常升 磷鉬雜多酸鈍化工藝研究 [J] 材料保護 2005,38(7):28-30
- [6] 肖鑫、鐘萍、易翔一種新型鍍鋅層無鉻鈍化工藝 [J] 腐蝕與防護 2007,28(9):467-469
- [7] 肖鑫、龍有前、鐘萍等鍍鋅層鉬酸鹽—氟化銨體系鈍化工藝研究[J]腐蝕科學與防護技術 2005,17(3):184-186
- [8] 吳成劍 鍍鋅鋼板鉬酸鹽 / 磷酸鹽鈍化研究 [D] 北京，北京化工大學 2008-05-29
- [9] 郝建軍、安成強、劉常升不同添加劑對鍍鋅層鉬酸鹽鈍化膜腐蝕電化學性能的影響 [J] 材料保護 2006.39(10):23-25
- [10] 陳錦虹、盧錦堂、許喬瑜等用於保護鍍鋅層的無鉻鈍化液及其塗覆方法[P]CN1268583 A 2000-10-14
- [11] 吳海江、盧錦堂 熱鍍鋅鋼板鉬酸鹽 / 矽烷複合膜層的耐腐性能 [J] 材料保護 2008.41(10):10-13
- [12] Teresa C. Diamantino, Lucia Guilhermino, Elisabete Almeida, et al Toxicity of Sodium Molybdate and Sodium Dichromate to *Daphnia magna* Straus Evaluated in Acute, Chronic, and Acetylcholinesterase Inhibition Tests(J) Ecotoxicology and Environmental Safety 45, 253-259 (2000)

鹼性鋅鎳合金電鍍研究的進展

賴奐汶¹、丁汀²、楊華貴¹、黃清安¹

1) 廣州超邦化工有限公司，510460 2) 湖北省醫藥學校，430064

摘要：

本文簡要地介紹了鋅鎳的應用領域，重點介紹了鍍液中添加劑和配位劑的研究進展，提供了一些典型電鍍鋅鎳合金的工藝，展示出它們的應用前景。

關鍵字：鋅鎳合金 配位劑 添加劑

1. 鋅鎳合金電鍍的概況：

鋅鎳合金鍍層具有優良的耐蝕性、光亮、無（低）氫脆，含鎳量為10-15%的鋅鎳合金其耐蝕性和耐腐性均為鋅鍍層的3-6倍，與鎳鍍層相當，甚至優於鎳鍍層。在惡劣的工業大氣及嚴酷的海洋環境中具有優良的抗蝕性，因而是一種首選的代鎳鍍層。

近年來，鎂、鋁合金的應用越來越廣泛，在鎂鋁合金上鹼性電鍍鋅鎳合金，是將鎂、鋁合金優異的物理特性、可迴圈性與鋅鎳合金優良的抗腐蝕性結合起來，開拓了鎂、鋁合金應用範圍。[1-2]

作為耐蝕性優良的鋅鎳鍍層（ α 相），可以作為電解水的陰極材料，它對氫氣析出具有較好的電化學催化活性，在替代貴金屬催化劑和防止痕量雜質金屬對催化劑的毒化等方面具有誘人的發展潛力。[3]

要獲得性能優良的鋅鎳合金鍍層，其技術關鍵是電鍍液中添加劑和配位劑的選擇。[4]

鍍液中的光亮劑由胺類與環氧的縮合物，發展到採用含氮雜環（如含咪唑，吡啶甜菜堿等）有機物，以及多樣化的非離子型表面活性劑的複配。配位劑由脂肪胺類化合物發展成多胺類化合物，以及兩個或多個配位劑配合使用發揮協同作用。

本文將分別介紹鋅鎳合金鍍液中添加劑和配位劑的研究情況，通過典型的電鍍工藝的介紹，展示出他們應用的前景。

2. 鹼性鋅鎳合金鍍液中添加劑的研究

要在鹼性鍍液中獲得優良的鋅鎳合金鍍層，添加劑的選擇尤為重要。早期報導以氨水為配位劑，二甲胺，乙二胺為添加劑的鹼性鋅鎳合金電鍍工藝，據稱當鍍液中加入二甲胺或乙二胺之後，能明顯的改善鍍層外觀，提高電流效率。擴

大電流密度範圍，提高分散能力。赫爾槽試驗結果表明，中區，半光亮；低區灰暗，效果較差。

20世紀80年代，出現了胺類與環氧類的縮合產物作鋅鎳的添加劑，如Yanagawa Moriyuki等人[5]推出光亮鋅鎳合金工藝中第一類光亮劑是乙二胺，丙二胺、乙烯三胺或者它們的甲基取代物與環氧氯丙烷的縮合產物。Pearson, Trevor等人[6]報導了含有醯胺基的二叔胺或含有烷基的二叔胺與二鹵烷的縮聚反應的產物做添加劑。據稱該聚合物添加劑能提高陰極電流效率、提高鍍層的光亮度，改善鍍層對後處理的穩定性，市場上出售的DE，DPE-III也是胺與環氧氯丙烷的縮聚物。

為了提高鍍層的光亮度，近年採用含氮雜環化物作光亮劑。

1. 含咪唑雜環添加劑

Yasuda, Yoshizumi[7]報導了鹼性鋅酸鹽液中，光亮劑1是聚乙烯亞胺與二甲硫酸鹽發生烷基化反應的產物。光亮劑2是脂肪胺和表氯醇與咪唑（或它衍生物）縮聚化合物。

採用以上兩種光亮劑，輔助以香草醛，PVA，硫脲可獲得全光亮鋅鎳合金鍍層。此項發明獲得過多個國家的專利，如U.S.Pat4983263，詳細報導了合成的工序，合成配方，以及使用的效果等，請參閱。

廈門大學蔡加勒等人 [8] 也報導了鹼性鋅鎳鍍層液中採用代號為 ZN-II 的光亮劑，它是由多胺和含氮雜環物與環氧氯丙烷分步合成的產物。中國專利1094765報導了ZN-II是咪唑，與3-氯-1，2環氧丙烷與四乙撐五胺的反應產物，值得借鑒。同樣文獻[9]報導了鹼性鋅酸鹽鍍鋅鎳採用主要光亮劑為，烷基化的含有氮雜環的聚乙烯多胺化合物，採用此光亮劑可以獲得耐蝕性極好、耐衝擊性好的鋅鎳合金鍍鋅層。

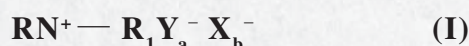
2. 含吡啶環的添加劑

ECKLES, William E 等人[10]報導了鹼性鋅鎳合金鍍液中的光亮劑有兩大類，第一類光亮劑，為3-羧基化N-甲基吡啶化合物，或者它們鹽。第二類光亮劑為脂肪族的胺。例如聚乙烯亞胺，採用此專利可以獲得合鎳量大於4%的鏡面光澤的鋅鎳合金鍍層，鍍層沒有起泡，第一類光亮劑沒有分解。

Sonnylag, Birgi：等人[11]報導了鹼性無氰的Zn或Zn合金鍍液中採用3-羧酸吡啶季銨化合物，可獲得厚度均勻的光亮、平整的鍍層。

3. 季銨鹽型的添加劑

文獻 [12] 報導了季銨型的添加劑。用於鹼性鋅鎳合金鍍層中，此季銨鹽的運算式為：



此式中RN是一個含有芳香族的氮雜環的官能團，通常RN+是含吡啶、喹啉，取代喹啉、異喹啉，取代異喹啉以及吡啶等；含多個氮的是吡嗪，嘧啶，3苯並咪唑等，U.S.pat.5,417,840。詳細介紹吡啶衍生物，磺化甜菜堿等添加劑。R¹是亞烷基或羥基亞烷基，Y是-OSO₃，-SO₃，-COOH，-CONH₂或-OH，X是鹵素。a和b=0或1，其中a+b=1。該文獻指出在鍍液中採用了此類化合物可以改善鍍層外觀，提高整平性。

文獻 [13] 研究了胺類添加劑對鍍層成分和性能的影響，認為胺類添加劑對各種性能的影響趨勢類似，同時認為胺類添加劑使將電鍍層中只有單一相r相。且鍍層中鎳含量一定。文獻[14]用電化學方法研究了不同添加劑對鍍層形貌和耐蝕性進行比較後認為，較多的選擇胺類添加劑有利於鍍層更細緻，形成單一相r相的耐蝕性鍍層。上述實驗結果給我們選用添加劑指出了途徑，但是具體選擇某種胺類化學物還要通過實驗確定。

採用含氮雜環類化合物作光亮劑時，可以獲得光亮的甚至是鏡面的鍍層，但是使用時需慎重，過量時會使鍍層產生脆性，因而一般採用工藝配方的下限用量。採用小量補加的方式，以避免含氮雜環類化合物因吸附太強，夾雜太多，使鍍層脆性增加。

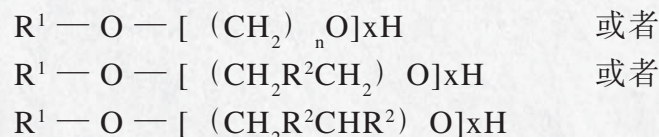
4. 能增加低電流密度區光亮的添加劑

Yanagawa, moriyuki[5]報導了採用無機鹽：氧化碲，亞碲酸、碲酸及其鹽，可在超低電流密度區共沈積的鎳含量反常的增加，更光亮，可使鈍化膜均勻，耐蝕性高，對於形狀複雜的零件，使用此類光亮劑可以使零件的凹部的光亮度得到改善，滿足大批量複雜形狀件的電鍍。

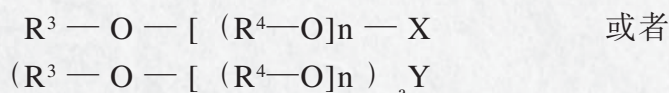
Yasuda Yoshizumi[7]也報導了輔助光亮劑，如香草醛，PVA（0.2g/L）硫脲（0.2g/L）等化合物，使低電流密度區光亮。

US專利：4983263。（1989.11.27）指出，採用烷基化的聚烷撐多胺類化合物，即可以擴寬下限電流密度的範圍，並且穩定合金沈積層中鎳的沈積比。該專利詳細地介紹了合成步驟及配比，值得參考。

Vincant C.opaskar 等人[15]報導了非離子表面活性的聚氧化烯（聚乙二醇），化合物作添加劑，其分子式如下：



此處R¹是含有24個碳原子的芳基或烷基，R²是1到4個碳原子的烷基。n=2或3，x是2和100之間的整數。或者是：



此處 R^3 是 $C_1 - C_3$ 支鏈或無支鏈的烷基、烯基、炔基或 $\bigcirc - O -$ $[R^5 - O]_m - CH_2$ $m=0-100$, R^5 是含 $C_1 - C_4$ 的支鏈或無支鏈的烯基 $X=H$ 或當 X 為 H 時,末端的羧基是轉換成 $-SO_2Z$ 或 $-SO_3Z$, 或 $-SO_4Z$, 或 $-PO_3Z_2$ 或 $-PO_4Z_2$ 此處 Z 為是 H , 或一個鹼金屬離子或者轉換成 $-NH_2$, $-C_1$ 或 $-Br$ 。 $n=2\sim 120$, Y 是脂肪族聚氧基或胺基, 一個聚胺基或者一個硫醇基; a 是等於或小於在 Y 基上的 $-OH$, $-NH_2$, NH_2 或 $-SH$ 基中的活性氫的數目。

Y 基的通式為 $HO-[R^6-O]_nH$

此處 $R^6=C_1-C_4$ 烯基或者是被一個或幾個附加的羥基取代的 C_1-C_4 的烯基, 或者是這樣 R^6 的混合物 $n=2-120$

據稱: 在鋅鎳合金鍍液中有非離子、表面活性的聚乙二醇(聚氧烯化)化合物時, 所獲得鋅鎳合金鍍層光滑, 平整, 結構好, 結晶細緻, 工藝條件和電流密度的範圍寬, 並且有種類多樣化的表面活性聚乙二醇化合物可以用於鋅鎳合金鍍液中, 該專利較詳細地介紹它們商品的名稱及生產廠家, 請參閱。

3. 鹼性鋅鎳合金鍍液中配位劑的研究

鹼性鋅鎳合金鍍液中配位劑的選擇與研究是根據鹼性鋅鎳合金體系的特點來進行的, 鋅鎳合金體系的特點是: (1) 鋅與鎳是異常共沉積; (2) 在鹼性體系 Ni 離子容易形成 $Ni(OH)_2$ 沉澱; (3) 鋅鎳合金中的鎳合金品質分數應控制在 10%—15% 之間 (重量%) 此時合金含單一的 r 相有高的耐蝕性。因而選擇和開發的配位劑必須滿足此體系要求。[16]

文獻[17]報導了採用配位劑是脂肪族胺類如乙烯二胺, 乙烯三胺, 多乙烯多胺, 如二乙烯三胺, 三乙烯四胺, N -羥基乙烯二胺等; 烷醇胺如二乙醇胺, 三乙醇胺, N -甲基乙醇胺, 2-氨基丙醇均可獲得含鎳等於或大於 2% 的鋅鎳合金層。採用氨基羧酸如氨基三醋酸鹽, 乙烯二胺四醋酸鹽, 或採用含羧基酸鹽如檸檬酸鹽, 酒石酸鹽, 葡萄糖酸鹽等或採用多元醇, 如山梨糖醇, 甘露醇, 季戊四醇等, 可獲得含鎳量 0.1%~2% 鋅鎳合金。

文獻[7]報導了採用一種或幾種脂肪族胺的混合物與環氧鹵丙烷反應產物作合成螯合劑。

蔡加勒等人[8]採用四乙烯五胺與酒酸鉀鈉做配位劑, 獲得了含鎳量為 10%—15% 的光亮鋅鎳合金鍍層。

費世東等人[18]採用氨水與三乙醇胺或氨水與三乙烯四胺作為配位劑, 研究了配位劑對鎳合金鍍層的影響。認為選用三乙烯四胺可獲得含鎳良為 13% 鋅鎳合金層。

楊宇翔等人[19]報導了採用多聚磷酸鹽（如 PETM）做配位劑可以獲得5%—16%左右鋅鎳合金層。

C.Müller等人[14]採用多胺類化合物如N,N'—bis(3—amino—propyl)ethylene—di—amine $[\text{CH}_2\text{CH}_2(-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]$ 和Tetraethylenepentamine $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_4]$ 作配位劑能獲得單一r相，耐蝕的鋅鎳合金層。

文獻[20]報導了採用含有芳基磺酸鹽如枯烯磺酸鹽，二甲苯磺酸鹽鍍液,可以提高配位劑的穩定性，可以提高電流密度範圍和提高電流效率，縮短加工時間等優點。

賴免汶等人[4]討論鋅鎳合金鍍液的配位劑選擇原則：從熱力學角度來考慮，要選擇配位劑與合金離子形成的配離子的穩定常數值適中，K值在 $n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-16}$ 之間，從動力學角度來看，所選配位劑能與鎳離子形成表面活性的配離子，最佳者是配離子中存在電子傳遞的橋，以有利於電子傳遞，並且建議選用組合配位劑，使其發揮協同作用。

4. 典型的鹼性鋅鎳合金電鍍工藝

Wo os/100136[20]	US6,468,41[10]	C.müller[14] mol/L
Zinc 13g/L	10	ZnO 0.16
NaOH 120g/L	25	3.75
Nickel 1.8g/L	1.5	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 1.7 \times 10^{-2}$
TEPA 40g/L	G35 30	Amine * 3.4×10^{-2}
BN-Betain 0.1g/L	三乙醇胺20	$J_c=20\text{MA}/\text{cm}^2$
CumolSnlf 1.6/L	N-mathyl-pyrichnicm-3	T=25 °C
T 32 °C	-carboxylate) *	w=500或2000
陰極 Ni	0.28g/L	* N，N'-雙(3-氨基丙基)
$J_c 2.1\text{A}/\text{dm}^2$	* N甲基吡啶	乙烯二胺或四乙烯五胺
	-3-羧基酸	
蔡加勒 [8]		費世東[18]
ZnO 4—10g/L		10—12
NaOH 70—120g/L		110—130
Ni 配合物 4 — 15ml/L		$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 12 — 16 \text{ g/L}$
芳族醛類 0.05 — 0.3g/L		TEA 30ml/L 或 TRINE 50ml/L
ZN — 11 0.5 — 3ml/L		氨水 15ml/L
$\text{Zn}^{2+} / \text{Ni}^{2+} 4 — 10$		$\text{Ni}^{2+} / \text{Zn}^{2+} = 0.29 \sim 0.48$
T 1.5—65 °C		T 30—60 °C
$J_c 0.2—10\text{A}/\text{dm}^2$		$J_c 15\text{A}/\text{dm}^2$
合金中含鎳量（品質分數）9—20%		13%

	US.pat.2006/0201820 [15]	(mol/dm ³)
	1	2
ZnO	0.345	0.153
NaOH	3.0	2.25
NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.026	0.012
三乙醇胺	0.035	0.134
四乙烯五胺	0.099	—
Polymi n G-35	—	30g/dm ³
添加劑	Carbowax 600 或 Surfynol 465 或 BASF pluronic 25R2 + 聚胺化合物	BASF Tetronic 90R4 + 芳族吡啶化合物 (N—苄基—3—羧酸吡啶氯化物 或 N—甲基磺酸鈉鹽) 或乙炔類化合物 (GolpamolPS 或炔丙醇)

	廣州超邦 [21]	
	範圍	最佳值
Zn	7-10g/L	8.0g/L
Ni	1.0-1.8g/L	1.25g/
NaOH	120-135g/L	125g/L
Detronzin 1215 Base輔助劑	90-120 ml/L	105 ml/L
Detronzin 1215 Brightenre主光劑	2.5-3.5 ml/L	3.0ml/L
Detronzin 1215 Purifier R淨化劑R	0.1-0.8ml/L	0.2ml/L
溫度	21-25 °C	23 °C
陰極電流密度	1.0-3.0 A/dm ²	2.0 A/dm ²
陽極	電流密度 >4.0 A/dm ²	
陰極攪拌	4-6m/min	

從上述的典型鋅鎳合金工藝可知：鍍液中配位體以胺類化合物為主，輔以羧基羧酸鹽或者多胺類化合物的組合。添加劑以胺類與環氧的縮合加上聚胺（如聚乙烯亞胺），芳族吡啶衍生物和炔類化合物的複配。相信按上述原則所選用的配位劑和添加劑是可以獲得光亮、高耐蝕的鋅鎳合金鍍層的。

參考文獻

- [1] 黃敬東，吳俊，王銀平等，鹼性鋅鎳合金電鍍述評 [J] 電鍍與精飾。2003.25 (2)：5-7。
- [2] 賴煥汶，何政，黃清安，鹼性無氰鋅鎳合金鍍液中添加劑研究現狀 [J]材料保護 2006 (增刊)
- [3] Chi-Chang Hu, Cheng-Hsiang Tsay, Allen Bai. Optimization of the hydrogen evolution activity on Zinc-nickel deposits using experimental strategies [J] Electrochimica Acta 2003,48:907-918
- [4] Lai Jeffery, Ding Ting, Huang Qingan. Status quo of research of coordination agents in cyanide-free Alkaline Zinc-Nickel alloy electroplating baths. THE 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE ENGINEERING, meeting essay.
- [5] Yangawa, Moriyuki, Ishida, Shumich; Ogura, Takeshi; et.al. A zinc-nickel alloy electroplating bath containing brighteners [P]. J.P 6353,285, 1988.05.07
- [6] Pearson, Trevor; Swales, Alan; Zinc and Nickel alloy electroplating additives and electroplating methods [P] WO 0050,699,2000.08.31
- [7] Yasuda Yoshizumi, Zincate-type Zinc alloy plating bath [P] US. Pat.4983263, 1989.11.17 and J.P.Pat.649,918, 1995.01.26
- [8] 蔡加勒，周紹民，鹼性電鍍光亮鋅鎳合金研究 [5] 電化學1995, 1 (3)：332-338. 和廈門大學學報（自然科學版）1994, 33 (3)：345-349
- [9] Ando, smin, Wada, Nobuaki; Kobdo, Hidekazu. Electroplating of Zinc alloys from Zincate bath [P] Jp.pat 06,173,073. 1994.06.21
- [10] Eckles, William E; Zinni Kettering, Becki A, et.al. Brightener for Zinc-Nickel plating bath and method of electroplating [P] U.S pat.6,468,411,2002.10.22
- [11] Sonntag, Birgit; Grieser, Udo; James, Barrie Sydeney Cyanide-free aqueous alkaline bath used for the galvanic deposition of Zinc or Zinc alloy coatings [P] WO 0014,305,2000.03.16
- [12] Blok,Dale G; Bishop,Graig V.Alkaline Zinc-Nickel alloy plating baths [P] EP.pat.649,918,1995.01.26
- [13] Yasuda yoshizumi; Wada Nobuok; Suzuki, Masso; et.al. Zincate—type Zinc alloy plating bath [P] J.P.pat.02,141,596,1990.05.30
- [14] Müller C, Sarret M, Benballa M. Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath [J] J.Electroanalytical chemistry 2002, 519:85-92.
- [15] Vincent C. Opaskar, Craig V.Bishop. Alkaline Zinc-Nickel Alloy Plating compositions, Processes and Articles therefrom. [P]. US.pat.2006/0201820. Sep .14 .2006
- [16] 賴煥汶，丁汀，黃清安，鹼性鋅鎳合金鍍液中配位劑的研究現狀 [J]，電鍍與塗飾。2008.01待發表
- [17] Yanagawa Moriyuki Zinc-Nickel alloy electroplating bath [P] US.pat. 4,877,496 1988.12.30
- [18] 費世東，張小華，許岩等，鹼性體系電鍍鋅鎳合金工藝中配位劑對鍍層的影響 [J] 材料保護。2005.38 (4)：48-50，61
- [19] 楊宇翔，陳秉倪，電鍍鋅鎳合金的研究 [J] 電鍍與精飾，1995, 17 (3)：10-13.
- [20] WALTER HILLEBRAND GMBH & CO, GALVANOTECHNIK ALKALINE ZINC—NICKEL BATH WITH INCREASED CURRENT EFFICIENCY [P] WO 03/100136 2003.04.12.
- [21] 廣州超邦化工有限公司廣州超邦的 Detronzin 1215 鹼性鋅鎳合金電鍍工藝使用說明書

鹼性鋅鎳合金鍍液中配位劑的研究現狀

賴煥汶¹、丁汀²、黃清安¹

1) 廣州超邦化工有限公司，510460

2) 湖北省醫藥學校，430064

摘要：

本文介紹了鋅鎳合金鍍層的優點，指出鋅鎳合金電鍍技術的關鍵是配位劑和光亮劑的選擇。討論了鹼性鋅鎳合金體系對配位劑的要求，列舉了可選用的配位劑的種類。從熱力學角度和動力學角度分析、討論了配位劑的作用，總結出配位劑選擇的途徑：1) 從熱力學角度來考慮，要選擇的配位劑能與金屬離子形成的配離子，其穩定常數值適中（ K 值在 10^{-8} ~ 10^{-16} 之間）。2) 從動力學角度來看，所選配位劑能與鎳離子形成表面活性的配離子，有利於鎳配離子的電極反應（有表面活化作用）。最後，建議採用組合配位劑，使其聯合發揮作用。例如：酒石酸鉀鈉加多胺，或者幾個胺（多胺）類化合物的組合，或者有機的多聚磷酸鹽配位劑。

關鍵字：鋅 - 鎳合金 配位劑 螯合劑 金屬配合物

1. 前言

近年來，鋅-鎳合金電鍍的研究越來越引起人們極大的關注。這是因為鋅-鎳合金具有好的抗蝕能力；在防腐蝕應用中，鋅-鎳合金被公認為代鋁鍍層；鋅-鎳合金鍍層作為鋁、鎂以及它們的合金上的防護性鍍層，已開始得到應用。

為了獲得優良的鋅-鎳合金鍍層，電鍍的技術關鍵是鍍液中光亮劑和配位劑（或螯合劑）的選擇。本文對鍍液中配位劑的選擇進行討論。

2. 配位劑的選擇

鍍液中配位劑的選擇必須根據鋅鎳合金電鍍工藝的特性來決定。鋅-鎳合金電鍍工藝的特點是。1) 鋅與鎳是異常共沉積；2) 在鹼性溶液中氫氧化鎳 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 容易形成；3) 鋅-鎳合金鍍層中的鎳的含量可以控制在10%-15%（重量%），此時鋅-鎳含量具有高的耐蝕性。

2.1 鋅-鎳合金電鍍工藝對配位劑的要求所選擇的配位劑必須滿足下列要求：

- ① 鋅離子與鎳離子可以共沉積。
- ② 鍍液的穩定性高。
- ③ 在鋅-鎳合金鍍層中的鎳的含量可以控制，並且鎳在不同的電流密度範圍內的分佈均勻。
- ④ 配位劑的價格低。
- ⑤ 廢水處理容易。

2.2 可以選用的配位劑的種類如下：

- | | |
|------------|----------|
| ① 脂肪族胺類化合物 | ⑤ 羥基羧酸類 |
| ② 胺醇類 | ⑥ 多元醇化合物 |
| ③ 多胺類 | ⑦ 聚磷酸鹽 |
| ④ 氨基羧酸類 | ⑧ 合成的螯合劑 |

2.3 在鋅-鎳合金鍍液中選擇的配位劑一般來說，採用聯合配位劑，例如：脂肪族胺和羥基羧酸鹽，或者，氨水加三乙醇胺，或者是酒石酸（或鹽）加三乙醇胺，等等。近年來，一些多胺類聯合應用，取得好的效果。

2.3.1 根據熱力學性質選擇配位劑。

配位劑與金屬離子形成的配位離子，必須有中等的穩定常數，楊宇翔等到人指出：配位劑與金屬離子所形成的配位化合物應有中等的穩定常數，詳見表1

表1 一些金屬配位化合物的穩定常數

配位劑	lg β						電鍍層的狀態
	NiL	NiL ₂	NiL ₄	NiHL	ZnL	ZnHL	
氨基磺酸鹽	5.66	10.2			4.87		無光澤
硫酸鹽或氯化物	2.3				2.31		無光澤
氰化物			31.4		16.72		光亮，鍍層中鎳含量低
多聚磷酸鹽	7.8			13.7	8.35	13.9	光亮

表1表明了：lg β 值小者的配位劑，不能獲得好的鍍層，而lg β 高的配位劑導致鍍層中含鎳量低，因此，可以選用的配位劑的 lg β 值是中等，即 $K=n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-16}$

另外一個例子是：鋅鎳合金鍍液中採用多胺作配位劑，它們與金屬鋅離子或鎳離子形成的金屬配位化合物的穩定常數也居中，列于表2中。

表2 不同的多胺與鋅離子或鎳離子形成的金屬配位化合物的穩定常數

多胺	NiL	NiL ₂	ZnL	ZnL ₂
二乙烯三胺		18.9		14.5
三乙烯四胺	14		11.9	
四乙烯五胺	17.43		15.1	
五乙烯六胺	19.3		16.24	13.9

從表2可知：多胺與鋅離子或鎳離子形成的金屬配位化合物的穩定常數為中值。實際上，三乙烯四胺和四乙烯五胺用作鋅鎳合金鍍液中的配位劑，可以獲得好的鍍層。

2.3.2 根據動力學性質選擇

- 1) 所選用的配位劑與金屬離子形成的金屬配位化合物必須容易在陰極上放電。

蔡加勒等人報導，鋅鎳合金中鎳含量的變化隨著所用配位劑的不同而改變。如表3所示。

表 3 鋅-鎳合金中鎳的含量與配位劑的關係

配位劑	$\lg \beta$	存在的金屬配位化合物的形成	合金中鎳的含量 (%)
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	5.42	$[\text{NiL}_2]^{6-}$	1%
四 乙 烯 五 胺	17.43	$[\text{Ni}(\text{tetren})]^{2+}$	10% - 15%

從表3可以明顯地看到，配位化合物存在的形式對鍍層中鎳含量的影響，由此結果可以推知，鎳配位化合物： $[\text{Ni}(\text{tetren})]^{2+}$ 容易在陰極上放電。從陰極極化曲線比較也看出：鎳配位化合物 $[\text{Ni}(\text{tetren})]^{2+}$ 的電沉積電位比鎳配位化合物 $[\text{NiL}_2]^{6-}$ 的電沉積電位正移約400mV。

- 2) 形成的金屬配位化合物必須有電子傳遞橋存在，金屬配位化合物中有電子傳遞的橋存在，將有利於配位化合物在陰極上放電，也就是說，存在的電子傳遞橋具有電化學活性。
- 3) 配位劑的選擇的一些設想。
為了實現鋅-鎳合金電鍍過程，聯合配位劑是被採用了，這樣，它們可以發揮協同作用。

總之，我們認為，胺類化合物應該是首選者，其他有機化合物作為輔助配位劑，聯合協同發揮作用。我們建議，聯合配位劑是：酒石酸及其鹽與多胺化合物的組合，或者三乙醇胺與多胺，或者是一些多胺類的組合，或者是多聚磷酸鹽，例如：HEDP，等等。

參考文獻

- [1] Yoshizumi Yasuda U.S.Patent. 4983263, 1991-01-08
- [2] Wang Zhao-lun, YANG Yu-Xiang, chen Ya-Yu. Functional Material 2005,38(8): 1294-1300
- [3] C MÜller, M. Sarret, M. Benballa, Journal of Electroanalytical Chemistry 519(2002)85-92
- [4] Vincent C.opaskar, craig V. Bishop U.S. patent. 2006/0201820A1., Sep,14,2006
- [5] Yang Yu xiang, chen Bing ni, plating and Finishing (Chinese) 1995, 17(3). 10-13
- [6] FEI SHI DONG, ZHANG XIAO HUO, XU YAN et, al.
Materials protection (Chinese) 2005, 38(4): 48-50,61.
- [7] CAI JIA LE, ZHOU SHAOMIN. Electrochemistry 1995, 1(3): 332-338.
- [8] Zha quan Xing Introduction of electrode kinetics (third edition). Beijing, Science publishing House. P.P.295-298.