

汽车零部件电镀环保方面的一些最新进展

罗恩洲

ProSF , 2019年10月31, 上海

enzhou_luo@163.com
电话: 13825197563

内容

1. 汽车主机厂对零部件表面处理技术的要求和关注
2. 与汽车零部件相关的电镀技术及主要污染
3. 与汽车相关的电镀工艺的主要污染物（塑料电镀）
4. 与汽车相关的电镀工艺的主要污染（电镀锌/合金）
5. 与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理，技术进展或对策
6. 总结

汽车主机厂对零部件表面处理技术的要求和关注

功能性防腐表面处理技术：

- 抗腐蚀能力：新的三包法律，比如N年或M公里无锈蚀；
- 零部件的安全性；
- 紧固件，金属冲压件。。
- 油管，排气管。。。
- 底盘件，转向件。。。
- 防腐和外观的兼顾。

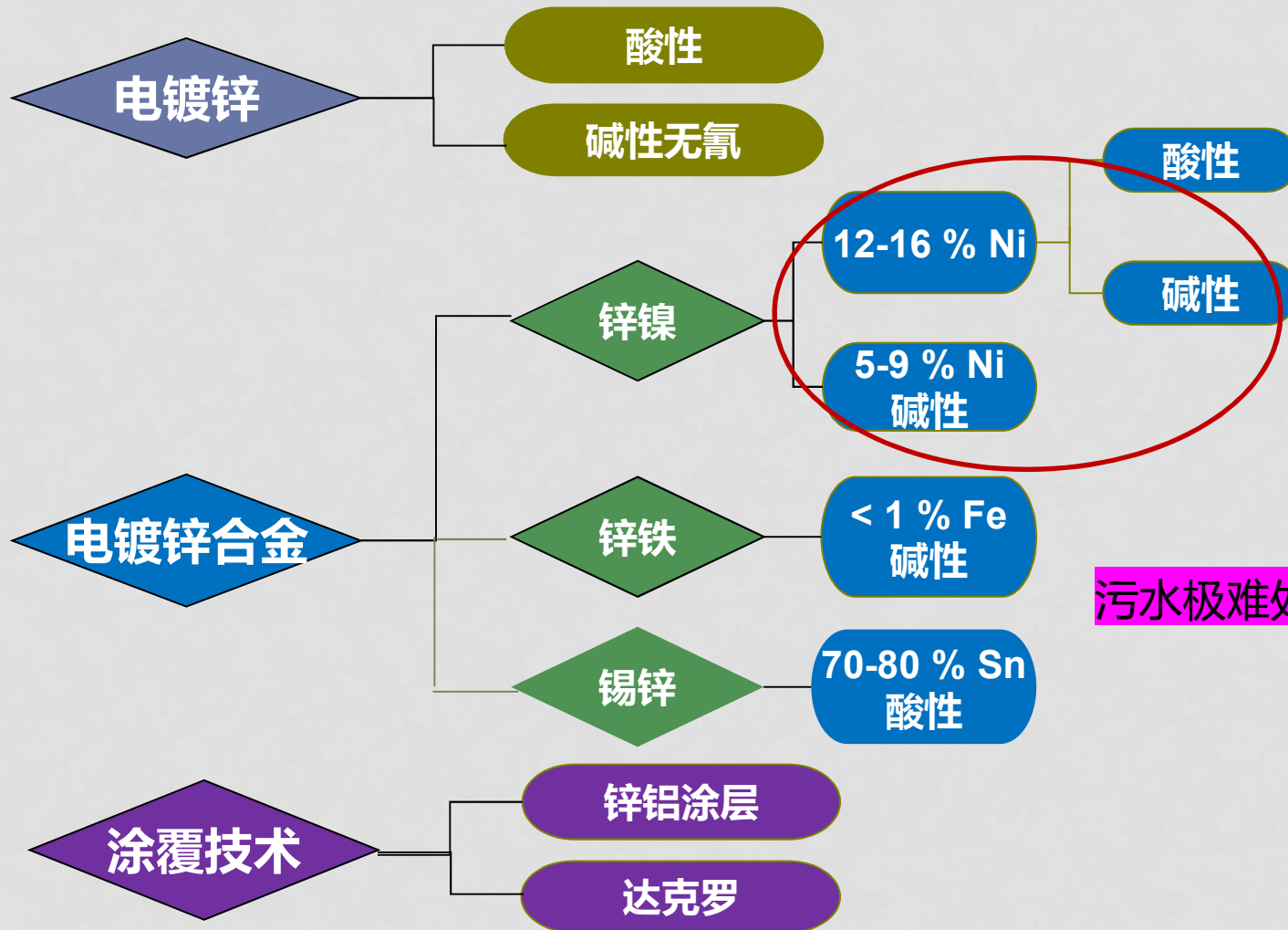
汽车主机厂
消费者

装饰性表面电镀：

- 内外饰电镀件；
- 外观要求；
- 外观持久性；
- 外观的新颖性；
- 外观的独特性；
- 高关注度。

- 主机厂对零部件防腐越来越重视；
- 自主品牌汽车对汽车防腐的要求在不断提高；

汽车主机厂对零部件表面处理技术的要求和关注



阴极保护



污水极难处理



汽车主机厂对零部件表面处理技术的要求和关注

塑料表面金属化

铬酸粗化

.....

化学镍

污染严重, 难处理

装饰性电镀

铜

多层镍

铬

外观和颜色
潮流和时尚
品牌和定位

汽车主机厂对零部件表面处理技术的要求和关注

质量关注：一致性和稳定性，过程控制；

供货能力：法律，环保合规，有无被关厂的风险；

与汽车相关的电镀工艺的主要污染

- ❑ 汽车制造过程中，应用了很多表面处理技术，主要目的是防腐和外观，比如：涂装，电泳，零部件的电镀，化学镀，转化膜等。
- ❑ 有些表面处理是发生在主机厂的涂装车间，有些是发生在零部件供应商。
- ❑ 汽车零部件电镀主要集中在：
 - ❑ 钢铁件的镀锌/锌合金；
 - ❑ 塑料基材的装饰性电镀；

与汽车相关的电镀工艺的主要污染

污染物	去除方法	处理难度	备注
非络合重金属	沉淀, 重金属捕获	相对容易	相对便宜
络合的重金属	破络, 沉淀, 重金属捕获	难	成本高
COD	氧化, 高级氧化	较难	成本高
	微生物法	取决于污水中的BOD	需要大场地, 重金属和高盐度对微生物的毒化
磷	磷酸盐沉淀, 生化法	?	成本?
氨氮	硝化, 反硝化	难	成本?

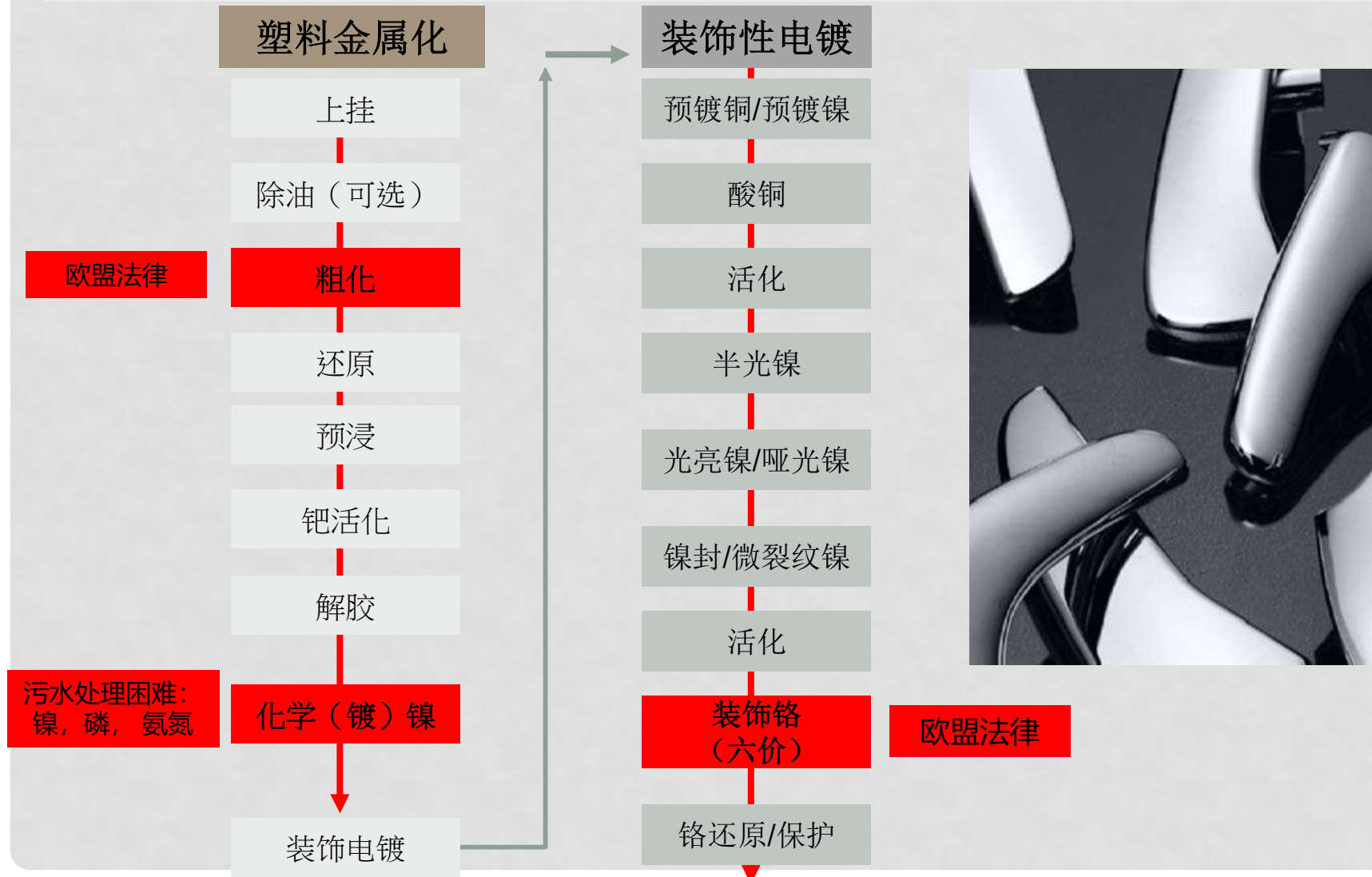
与汽车相关的电镀工艺的主要污染

中国电镀行业的污水排放标准

- ❑ 中国的排放标准是世界上最严格，但一直以来，并没有得到严格执行；
- ❑ 由于过于严格，对行业的“打击”也很大；
- ❑ 有些地方通过了地方立法的形式，“修正”了标准，比如，部分省的地方法规把标准定在了介于表二于表三之间，即所谓表 2.5；
- ❑ 部分地区，比如太湖流域，对总磷，氨氮，总氮的排放执行了严格的控制，最近微信传言，山东省也将加入；

污染物 (mg/L)	中国，表2 (08年前执行)	中国，表3 (08年后执行)
总铬Cr	1.5	0.5
六价铬Cr ⁶⁺	0.5	0.1
镍Ni	1.0	0.1
镉Cd	0.1	0.01
银Ag	0.5	0.1
铅Pb	1.0	0.1
汞Hg	0.05	0.005
铜Cu	1.0	0.3
锌Zn	2.0	1.0
COD	100	50
氟化物F ⁻	10	10
磷 P	1.5	0.5
氨氮	15	8
总氮	20	10

与汽车相关的电镀工艺的主要污染（塑料电镀）



与汽车相关的电镀工艺的主要污染（塑料电镀）

塑料表面金属化

步骤	产生的主要污染物	污染物特征
除油	磷, 表面活性剂等	磷, COD (可以或已经解决)
铬酸粗化	六价铬	高浓度六价铬 (欧盟法律)
还原	还原剂	COD
预浸	盐酸	
钯活化	钯, 锡,	重金属钯, 锡
解胶	酸, 碱, 有机酸	COD
化学镍	络合镍, 磷, 氨氮, 有机化合物	络合镍, 高磷, 高氨氮, 高COD

常规污水处理方法基本不能使化学镍废水中的磷和氨氮达标排放!

与汽车相关的电镀工艺的主要污染（塑料电镀）

装饰性电镀

步骤	产生的主要污染物	污染物特征
预镀镍/预镀铜	镍/铜	重金属 镍/铜
酸铜	铜, 有机化合物	重金属铜, COD
活化		
半光镍	镍, 有机化合物	重金属镍, COD
光亮镍/哑镍	镍, 有机化合物	重金属镍, COD
镍封/微裂纹镍	镍, 有机化合物	重金属镍, COD
活化	六价铬	重金属铬, 六价铬
装饰性镀铬 (六价或三价)	六价铬 三价铬	六价铬电镀: 重金属铬, 六价铬 三价铬电镀: 重金属铬, COD

常规污水处理方法基本可以排放达标

与汽车相关的电镀工艺的主要污染（电镀锌/合金）

步骤	产生的主要污染物	污染物特征
前处理	磷, 表面活性剂等	磷, COD
电镀锌	锌, 络合物, 各种有机污染	重金属锌, COD
电镀锌镍	酸性	重金属 锌 , 镍, COD
	碱性	强络合重金属镍, 锌, 极高COD
出光	硝酸	
钝化	铬, 钴, 锌, 氟离子	重金属铬, 钴, 锌, 氟离子

常规污水处理方法基本不能使碱性锌镍废水达标排放!

与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理， 技术进展或对策

□新技术的开发， 采用和推广的条件：

- 提高， 或至少不降低镀层的性能；

- 符合成本效益， 即新技术带来的成本增加是生产商， 客户可以接受的； 理想的情况是还能降低成本。

□新技术的方向：

- 开发低毒性的替代工艺；

- 开发污染物更容易降解， 固化， 处理的新技术；

与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理，技术进展或对策

塑料表面金属化：铬酸粗化

塑料电镀的无铬粗化工序：

- ❑ 铬酸粗化被认为是塑料电镀中最不环保的工序，因为铬酸（六价铬）的致癌性和致畸性。欧盟已经立法（REACH），限制六价铬的使用。国际几大化学品都声称实现了无铬粗化。但是否有成功量产，信息模糊。
- ❑ 基本技术路线：
 1. 用高浓度酸代替目前的铬酸+硫酸粗化，效果？安全风险大（以X公司为代表）；
 2. 溶剂预处理+高锰酸盐粗化代替目前的铬酸+硫酸粗化：工艺效果？（以Y公司为代表）。
- ❑ 但从污水处理方面看，虽然铬酸剧毒，但相对容易处理，而且可以资源化。
- ❑ **在没有成熟，具有成本效益的工艺面世之前，建议行业不要在国内推动立法去限制铬酸粗化的应用。**

与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理，技术进展或对策

塑料表面金属化：化学镍

塑料电镀的化学镍工序：

- 目前市场上塑料电镀大部分金属化用化学镍，100%是含氨工艺，它具有工艺稳定成熟的优点。产生的污染主要是被络合的重金属镍，磷和氨氮。对去除镍，已经有一套工艺，但除磷，氨氮比较困难。槽液中含磷酸盐可达100g/L，氨10-20g/L以上，取决于槽液的老化程度。而磷和氨氮的排放标准分别在0.5mg/L和8mg/L。达标排放有一定难度。
- 法规对磷，氨氮和总氮排放的更严格的控制，会对一些电镀厂带来环保风险。
- 某些大化学品供应商都曾经推出过塑料电镀中的无氨化学镍，但全部失败。

与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理，技术进展或对策

塑料表面金属化：化学镍

➤ 最新进展：

- 国内一家化学品供应商（广东中山美仑科技公司）成功地商业化了无氨化学镍：塑料电镀无氨化学镍工艺，已经在一家知名大型汽车塑料电镀厂成功运行两年。镀层性能与含氨化学镍无异，但完全无氨。减轻了污水处理中去除氨氮的压力。
- 镀液中镍含量和次磷酸钠比有氨化学镍低30-50%，有效地减少了带出损耗，工艺稳定，镀液寿命增加，减少了换槽次数，具有成本和环保两方面的优势。

与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理，技术进展或对策

防腐电镀：镀锌/合金

步骤	产生的主要污染物	污染物特征	
前处理	磷，表面活性剂等	磷，COD	
电镀锌	锌，络合物，各种有机污染	重金属锌，COD	
电镀锌镍	酸性	锌，镍，络合物，各种有机物	重金属锌，镍，COD
	碱性	锌，镍，强络合物，各种有机物	强络合重金属镍，锌，高COD
出光	硝酸		
钝化	铬，钴，锌，氟离子	重金属铬，钴，锌，氟离子	

- 碱性镀锌镍合金的络合剂为多种有机胺，极难降解。各种研究表面，用一般的物理化学方法，比如UV-芬顿法，都无法把其中的有机胺分解去除。目前唯一的方法是浓缩，焚烧。
- 另一方面，碱性锌镍合金电镀又被认为是最好的，广泛用于汽车紧固件锌镍合金电镀的工艺。

与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理， 技术进展或对策

防腐电镀： 镀锌/合金

现在市场上已经有了新的酸性锌镍合金电镀工艺。其均镀能力，已经接近碱性工艺，已经用于非汽车行业的紧固件电镀（量产），它具有以下明显优势：

- 络合强度大大降低，污水更容易处理；
- 比碱性工艺更高的电流效率，提高了产能，降低了成本；
- 化学品更便宜；
- 可以预期，采用新的酸性锌镍工艺，会较大幅度的降低锌镍合金电镀的成本，也降低了环境危害。

强烈建议主机厂开始测试，认证酸性锌镍合金工艺在紧固件上的应用。需要汽车厂家的推动！

与汽车相关的电镀工艺中的主要污染物的处理，技术进展或对策 其他进展

由于新的污水排放标准对氨氮排放日趋严格，有些电镀园区对含氨氮工艺进行了采取了不欢迎入园或限制措施。而氨氮和总氮的主要来自：

- 化学镍中的氨氮（已经有解决方案，工艺已经成熟）；
- 铝合金电镀处理中的除垢，脱锌（高浓度硝酸，无硝酸脱锌已经解决，无硝酸除垢对某些牌号铝合金还需进一步测试）；
- 三价铬钝化（高浓度硝酸，无硝酸钝化？）；
- 脱挂等（高浓度硝酸，无硝酸脱挂？）；

据了解，国内一家化学品供应商（中山美伦科技）成功地开发了无硝酸的铝合金除垢和脱锌工艺，已经用于生产半年多了，生产稳定，没有出现工艺和质量问题。

总结

- ❑ 表面处理会产生工业污染，特别是对水，空气和土壤；
- ❑ 在与汽车电镀密切相关的两类工艺中，颠覆性的，比现行工艺污染显著降低的工艺目前还不存在，人们只能在某些具体的工艺做些改善，最近取得进展的有比如无氨化学镍工艺，酸性锌镍工艺，无硝酸铝合金除垢和脱锌工艺等。
- ❑ 开发或推广低毒，或废水更容易处理的工艺是努力的方向。
- ❑ 汽车主机厂对供应商的环保风险不承担责任，但也不能完全置身事外，供应商的环保风险会影响供应链的稳定。
- ❑ 汽车主机厂可以在一定条件下发挥引导作用，在不牺牲功能的前提下，鼓励供应商采用更环保的技术。

谢谢大家!