

电镀用无氰及有氰金盐制备工艺及应用进展

费荣杰 王文飞 冯惠娟 李清洁 (南京化学试剂股份有限公司, 江苏 南京 210047)

摘要: 综述了电镀用无氰和有氰镀金试剂的制备方法, 简述不同镀金用金盐的制备方法, 并对镀金用金盐的应用进行展望。

关键词: 金盐; 制备; 应用

黄金的镀金层耐腐蚀性强, 导电良好, 并且有一定的耐磨性(指硬金), 因此被广泛地应用于精密仪器仪表、印刷线路板等的电镀。目前使用的镀金溶液中主要分为有氰化物和氰化物镀金溶液, 有氰化物镀金溶液分为两类, 一类是氰化金(I)系列, 主要是以氰化亚金钾为主, 无氰化物镀金溶液研究较多的是亚硫酸盐体系、硫代硫酸盐体系, 本文就这几种镀金用金盐的制备方法进行介绍。

1 氰化亚金钾(KAu(CN)₂)

氰化亚金钾是镀金及金合金工艺中十分重要的金盐, 又称亚金氰化钾, 化学式为KAu(CN)₂, BS-5658-79规定电镀用氰化亚金钾的实际含金量应大于68.1%, 国内氰化亚金钾产品质量要求68%以上, 折合氰化亚金钾的含量在99.5%以上。目前氰化亚金钾的制备方法有化学法和电解法, 化学法又分为雷金法、氰化亚金法、鼓氧氰化法; 电解法有隔膜电解法、控制电位合成法, 下面对上述生产工艺进行简要介绍。

1.1 雷金酸法

雷金酸法又称化学还原法, 是一种成熟的生产氰化亚金钾的老方法, 以王水为原料将块状或片状黄金溶解后加入盐酸赶硝酸, 加入氨水不断洗涤沉淀后得到紫红色的氧化金(Au₂O)沉淀, 最后将氧化金与氰化钾溶液混合反应得到无色透明的氰化亚金钾溶液, 经过滤、冷冻结晶、干燥后得产品。该方法优点在于生产设备原料简单, 制备过程可去除银、铜、镍等杂质, 但该方法不易形成规模生产。

1.2 氰化亚金法

氰化亚金法可认为是雷金酸法的改进。该法的关键在于增加了酸化沉淀, 从而去除杂质。该方法所得产品比雷金法纯度高, 但流程长, 生产成本低, 缺乏竞争力^[1]。

1.3 鼓氧氰化法

鼓氧氰化法以还原金粉、氧气、氰化钾为原料, 在反应器中搅拌反应, 并在反应器底部鼓入空气, 加热使反应体系温度保持在80℃。反应结束后过滤未反应的金粉转入下一循环继续使用。合成液浓缩至一定体积时, 冷却搅拌结晶。在95℃左右真空干燥后得到氰化亚金钾成品。鼓氧氰化法的反应原料采用空气, 原料价格廉价, 鼓氧氰化法生产氰化亚金钾具有产品纯度高, 生产操作简单和生产成本低的优点。由于采取金粉过量投料和控制浓缩水量, 反应产生的废液中含氰量极低, 经少量的次氯酸钙处理后即达到排放标准。

1.4 隔膜电解法

隔膜电解法是当前生产金盐的主流方法。该方法主要

包括以下几个步骤: ①电化学溶解; ②冷却结晶; ③干燥。主要步骤是将黄金压制成片经洗涤后放入电解槽内, 金片为阳极, 不锈钢为阴极, 氰化钾和氢氧化钾溶液为阳极和阴极液, 离子交换膜将阴阳两级隔开, 在电流作用下发生电化学反应。金以亚金离子进入阳极电解液, 由于受到隔膜的阻碍, 亚金离子不能进入阴极电解液中, 这样亚金离子便在阳极液中积累起来。当电解液中金达到一定浓度时, 电解液经冷却结晶得到粗氰化亚金钾晶体, 粗的氰化亚金钾经洗涤、干燥等工序得到氰化亚金钾成品。电解法生产氰化亚金钾操作简单, 生产过程只用到金、氰化钾和纯水, 有效限制了其他杂质, 生产的产品纯度高, 因此目前电解法是主要生产氰化亚金钾的方法。^[2-3]

1.5 控制电位合成法

控制电位合成法是金盐生产的最新技术, 通过控制金的氰化溶解电位, 直接用金粉和氰化钾合成金盐。生产流程为纯金(粉)→控制电位合成母液→冷却结晶→洗涤→干燥, 通过控制反应条件最优化, 抑制副反应, 直接生产出高浓度的优质母液。该法生产周期短, 效率高, 产品质量好。一次结晶即可获得含金量68.3%以上的金盐。但该工艺设备投资较高。

2 亚硫酸盐体系

由于氰化物的环境污染问题, 国内外研究人员一直希望能够找到可以完美替代氰化物的络合剂, 1962年, Smith用金的亚硫酸盐络合物来镀金, 在亚硫酸盐镀金液中, 金以Au(SO₃)₂³⁻离子的形式存在^[4]。亚硫酸钾盐和钠盐属于同族元素化学性质, 两种镀液的化学性质也非常接近, 制备流程基本相同, 亚硫酸金钠的制备以黄金为原料, 用王水将黄金溶解后, 再用盐酸赶硝酸, 得到氯金酸溶液, 加入碱化试剂(氢氧化钠或者氨水)调节pH值后再加入亚硫酸钠溶液进行络合反应得到亚硫酸金钠, 为了避免使用氨水作为生成的易爆炸三价金盐中间体, 一般会采用氢氧化钠作为碱化试剂的工艺^[5]。为了提高该镀液稳定性, 有时需要添加少量辅助络合剂作为第二、第三配位体^[6]。亚硫酸盐镀金液是众多体系中研究最多的无氰镀金体系, 即使采用辅助络合剂提高稳定性, 亚硫酸盐镀层质量与氰化物镀金仍有一定差距, 这也是镀液在现阶段不能完全代替氰化物的主要原因。

3 硫代硫酸盐体系

自1975年开始, 人们对以硫代硫酸钠盐为主盐的镀金液体系进行大量研究, 硫代硫酸盐中金为+1价, 硫代硫酸盐镀金体系的制备是向调节pH值后的氯金酸溶液加入硫

代硫酸钠溶液进行络合反应得到硫代硫酸金钠。硫代硫酸盐电镀金溶液无毒，而且 $S_2O_3^{2-}$ 离子在低浓度碱性溶液中稳定性高^[7]，但在酸性或中性条件下很容易发生歧化反应，需要添加稳定剂来配合使用。Osteryoung^[8]和 NickIssaev^[9]等人提出以硫代硫酸盐和碘化物及硼酸盐作为金离子络合物的无氰电镀金镀液，所获得的镀层，厚度均一，平整性好。T.Osaka^[10, 11]等人提出了亚硫酸盐-硫代硫酸盐混合配位剂电镀金体系。混合配位剂镀金体系的稳定性，比它任意的单一配位剂镀金溶液都高，而且镀液中不用添加稳定剂。

氰化物镀金由于其使用的 pH 范围较广，且溶液稳定，相比无氰镀金技术在使用过程中，有沉积速度快、镀层结构好、孔隙率低等优点，但是由于氰化物的毒性，对环境有一定污染，目前在镀金领域还是以酸性低氰镀金液为主，尽管目前无氰镀金技术有了一定的进展，但其在镀液稳定性上较氰化物镀金体系仍有很大差别，传统的亚硫酸盐和硫代硫酸盐无氰镀金因镀液稳定性和镀层可能夹杂硫等问题而难以普及应用。无氰镀金新技术的研发重点在于筛选新型配位剂和添加剂。

参考文献:

[1] 付宏芳; 氰化亚金钾的生产工艺 [J]. 有色矿冶, 2006(02).
 [2] 苏泛曾. 浅谈如何生产高纯度氰化亚金钾 [J]. 中国新技术新产品, 2012,000(012):117-117.

[3] 刘庆杰. 电解法生产氰化亚金钾的质量控制措施 [J]. 有色矿冶, 2008,024(006):27-2.
 [4] 孙博宇. 亚硫酸盐电镀金-铜合金镀液配方及工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学.
 [5] 黄世盛, 李国仪. 一种无氰镀金试剂的生产工艺及应用 [J]. 广东化工, 2015,42(13):77-78.
 [6] 邓银. 柠檬酸金钾镀金技术研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
 [7] 张刚雷. 基于柠檬酸金钾的电镀金工艺试验研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
 [8] X.Wang, N.Issaev, and J.G Osteryoung, J. Electrochem. Soc., 1998, 145, 974.
 [9] T.Osaka, A.Kodera, T.Misato. Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications. Journal of the Electrochemical Society. 1997, 144(10):3462-3469.
 [10] T.Osaka, A.Kodera, J.Sasanoc. Development of New Electrolytic and Electroless Gold Plating Processes for Electronics Applications. Science and Technology of Advanced Materials, 2006(7):425-437.
 [11] 杨家强, 金磊, 杨防祖, 等. 无氰镀金进展概述 [J]. 电镀与精饰, 2019(12).

(上接第 76 页) 时，可将惰性气体注入煤层，置换游离气体和部分吸附气体，可有效提高瓦斯抽放效率。

3.5 单元化抽采

单元化抽采在瓦斯抽采技术中使用范围最广，在煤矿开采中，适用于多长探钻孔，开采地质条件比较稳定、煤炭硬度较高的矿区。在对该类煤层的瓦斯进行收集时，就可以开展单元化抽采。在确定单元之后，使用千米钻做出羽状千米钻孔，这样能够降低瓦斯抽采的难度。在进行单元化瓦斯抽采时，需要注意的是分支孔的成孔方式，可以使用后退式开分支孔和前进式开分支孔两种方法，两种方法都比较快捷、简单。在实际操作过程中，需要做好钻具的调整，合理确定位置和角度，确保工作的完成。成孔方式的原理：在使用钻具发现钻孔之后，要从多个角度来判定外观变化的原因，实现多方位的定向。在开展模块化开采时，钻孔的深度与成孔率有很大的关系，一般情况下，钻孔越深，成孔率就会下降。此外成孔的时间还会对操作时间产生很大的影响，操作的时间要长于 50min，在对复杂区域钻孔时，时间会更长，在对直径较小的钻孔工作时，就会增加工作难度。

3.6 强化预抽煤层的瓦斯技术

预抽煤层的实际情况在开采之前很难有相对准确的判断，对于煤层内的瓦斯含量来说也是如此，这个时候就需要在现有技术基础上进一步完善预抽煤层的瓦斯判断技术。借此在具体开采工作开展之前对所在区域的瓦斯含量有一个相对准确的判断，从而有效提高开采过程中的安全性。具体的可以采用网格向上的形式开展钻孔施工，尽可能保

证所在项目的开切面完整。

3.7 微生物治理瓦斯的技术

微生物治理用气的技术要求较高，必须在采煤前采取相应的工艺措施，才能减少实际意义上的气量。通过相关研究人员的努力，已经筛选出了培养气体、微生物本身进行生物活动并释放二氧化碳和水的微生物，因此微生物在气体管理方面具有更好的应用前景。

4 结束语

总而言之，在我国经济快速发展的时期煤矿资源起到了重要的推动作用，并且在可预见的将来煤矿资源必然会持续占据相对比较重要的位置，尤其是我国煤炭资源量相对比较大，这种情况下做好煤矿开采过程中的瓦斯抽采工作是保证煤炭安全开采的必然要求，做好瓦斯的治理工作不仅能够促进煤矿开采企业的健康发展，同时对于周边环境的保护也能起到重要的帮助作用。

参考文献:

[1] 岳鹏杰. 煤与瓦斯突出矿井综合抽采技术研究 [J]. 内蒙古石油化工, 2019,45(11):92-93.
 [2] 王杰. 矿井瓦斯抽采方法及安全措施研究 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019,39(22):178-179.
 [3] 赵爱国. 高瓦斯工作面瓦斯抽采技术应用分析 [J]. 自动化应用, 2019(08):115-116.
 [4] 章冰悬. 高瓦斯矿井瓦斯治理措施研究 [J]. 能源与节能, 2019(08):19-20.
 [5] 王富. 矿井瓦斯抽采方法及安全措施 [J]. 能源与节能, 2019(07):46-47+56.