



高等学校试用教材

药厂反应设备及 车间工艺设计

华东化工学院等合编 徐匡时 主编

TQ460

1

化学工业出版社

高等学校试用教材

药厂反应设备及 车间工艺设计

华东化工学院等合编 徐匡时 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系高等学校化学制药专业的试用教材。书中对化学制药厂中常见的锅式反应器及其搅拌装置、连续式反应器的合理选型和工艺计算作了较详细的介绍；对制药厂车间工艺设计的几个主要环节也作了必要的阐述；鉴于化学制药工厂的设备材料腐蚀严重，本书对设备材料的选用和防腐蚀措施也专列一章进行介绍。

本书的特点是理论联系实际，附有不少计算例题，故实用性较强。全书采用国际单位制(SI)，书末附有各种单位制的换算表。

本书除可供化学制药专业的师生教学使用外，对精细有机合成专业的工程技术人员也有参考价值。

高等学校试用教材 药厂反应设备及车间工艺设计

华东化工学院等合编

徐匡时 主编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $12\frac{1}{2}$ 字数310千字印数6 171-9, 170

1981年5月北京第1版1985年6月北京第3次印刷

统一书号15063·3273(K-253)定价1.65元

前 言

本书是根据1978年10月制药专业教材会议拟订的教学大纲，并经广泛征求意见编写而成的。全书共分五章，内容涉及化学制药工厂的工艺设计和计算。本书是化学制药专业的试用教材，同时也可供化学制药专业和其它精细有机合成专业的工程技术人员参考。

全世界每年由于腐蚀而损失的钢材约1亿吨，其中尤以化学工业的腐蚀最为严重。而化学制药工厂中所遇到的化学品特别复杂，如果没有必要的防腐措施，往往会使生产陷于停顿，因此本书首先介绍设备材料及防腐蚀。

化学制药工业的反应设备虽仍以反应锅为主要型式，但近年来其它型的反应装置，如管式反应器、流化床反应器、列管式反应器、鼓泡床反应器等也不断出现；书中按操作方式分间歇式反应器及连续式反应器两章，介绍设备的合理选型及工艺尺寸的计算，对具体结构，则不作讨论。搅拌在制药生产中的重要性是不言而喻的，考虑到目前化工单元方面的书籍所介绍有关搅拌装置的选型及设计内容不能满足制药工业的要求，特将锅式反应器的搅拌装置单独列为一章。在这三章中，对所涉及到的计算内容，尽可能举例阐明公式的具体应用。

按设计程序，将车间工艺设计的内容编为第五章。鉴于“三废”处理及综合利用的重要性，本章也反映了这方面的内容。考虑到管径计算部分在设计中应用的频繁性，书中采用了列线图的方式。至于设计中的非工艺部分，除了与车间布置直接有关的部分外，本书不作详细的论述。

当前世界各国正在逐渐推行国际单位制(SI)，教育部要求在新编的试用教材中尽量采用SI，同时根据实际需要，适当介绍或部分并用现存的其它单位制。为此，本书采用SI，个别地方还保留了目前允许同时并用的atm这一物理量；在管道计算部分还沿用了in这一单位。为了便于SI与其它单位制间的换算，在附录中列出了单位换算表。

本书第一章由华东化工学院缪志康同志编写，第五章中的多能车间一节由武汉化工学院殷斌烈同志执笔；其它各章节均由华东化工学院徐匡时同志编写，并负责主编。

参加本书审稿工作的有：上海医药工业设计院郑炽同志、上海医药工业研究院杨庆贤同志、上海第二制药厂吴贞昌同志、上海第五制药厂王倚生同志、沈阳药学院蒋作良同志、武汉化工学院殷斌烈同志。郑炽同志对全书的编排及有关章节的内容提出了宝贵的意见，全书最后由杨庆贤负责主审。在此一并表示感谢。

书中谬误不当之处在所难免，请及时批评指正。

目 录

第一章 设备材料及防腐蚀	1
第一节 概述.....	1
一、设备材料.....	1
二、设备材料的腐蚀.....	1
第二节 化学腐蚀和电化学腐蚀.....	4
一、化学腐蚀.....	4
二、电化学腐蚀.....	5
第三节 化工设备材料及其选择.....	13
一、金属材料及合金.....	13
二、非金属材料.....	17
第四节 设备材料的防腐蚀.....	24
一、非金属防腐蚀材料的施工及使用.....	25
二、金属覆盖保护层法.....	26
三、电化学保护法.....	27
四、处理介质保护法.....	27
符号.....	28
第二章 间歇式反应器	29
第一节 概述.....	29
第二节 反应锅的物料衡算.....	30
一、物料衡算的基本内容.....	30
二、典型过程的物料衡算.....	32
第三节 锅式（容积型）反应器的工艺计算.....	41
第四节 锅式反应器的热量衡算.....	43
一、设备的热量平衡式.....	43
二、过程的热效应.....	44
三、典型过程的热效应.....	63
第五节 锅式反应器的传热.....	68
一、热量分布.....	68
二、传热系数的计算.....	73
符号.....	77
第三章 锅式反应器的搅拌装置	78
第一节 概述.....	78
第二节 各种搅拌器的应用范围及液体流型.....	78
一、桨式搅拌器.....	78

二、框式及锚式搅拌器	79
三、推进式搅拌器	80
四、涡轮式搅拌器	81
五、鼓泡器	83
六、自吸式搅拌器	83
第三节 搅拌过程的流体动力特性	84
一、静旋转运动	84
二、动旋转运动	84
第四节 搅拌器功率计算	86
一、搅拌的轴功率	86
二、电动机的功率	96
第五节 搅拌操作的放大	97
一、恒圆周速度法	97
二、模型相似法	98
符号	100
第四章 连续式反应器	102
第一节 概述	102
第二节 流体在连续反应器中的流动特性	103
一、理想推流和理想混和	103
二、流体在反应器内的停留时间分布	104
第三节 反应器的容积效率	105
一、反应级数和转化率对容积效率的影响	106
二、多段反应器对容积效率的影响	107
三、多段反应装置的物料浓度分布	109
第四节 连续反应器的几种型式	110
第五节 连续反应器的工艺计算	115
一、单锅连续反应器	115
二、多段连续式反应器	116
三、塔式反应器	119
四、鼓泡床反应器	124
五、管式反应器	126
六、列管式反应器	127
七、流化床反应器	129
第六节 连续反应过程中的副反应	133
一、平行反应	133
二、串联反应	134
符号	136
第五章 车间工艺设计	138
第一节 概述	138
第二节 工艺路线的选择及“三废”处理	140

一、工艺路线的选择	140
二、溶剂回收、“三废”处理和综合利用	141
1. 工业废水的处理	141
2. 工业废气的回收处理	144
3. 副产物的综合利用	144
第三节 车间水、电、汽、压缩空气、真空的消耗量	145
一、水或其它冷却剂的消耗量	145
二、电能的消耗量	146
三、燃料的消耗量	146
四、蒸汽的消耗量	146
五、压缩空气的消耗量	147
六、真空的抽气量	148
七、能量消耗	151
第四节 工艺流程图	152
一、工艺流程图	152
二、带控制点的工艺流程图	153
第五节 车间布置设计	154
一、车间布置的内容及布置原则	154
二、车间布置的步骤和方法	157
三、模型设计	157
第六节 多能车间设计	158
一、多能车间的任务	158
二、多能车间的设计原则	158
第七节 管道设计	161
一、管道设计的内容和要求	161
二、管道设计方法	163
三、管道安装	172
符号	177
附录	178
I 单位换算	178
II 常用酸碱选材图	182
III 不同几何形状单元的容积和表面积	185
IV 各种搅拌器的 k_N 值	187
1. 推进式搅拌器	187
2. 涡轮式搅拌器	188
3. 桨式(双桨叶)搅拌器	191
V 常用管道的规格	191
VI 黑铁管规格	192
VII 扑热息痛工艺流程图	193
参考文献	194

第一章 设备材料及防腐蚀

第一节 概 述

一、设 备 材 料

设备材料可分为金属材料和非金属材料两大类。在制药工业中，常用的金属材料有碳钢、铸铁、不锈钢、铝、铅和铜等，其中又以碳钢和铸铁为最常用。碳钢和铸铁具有许多良好的物理、机械性能，且价格便宜、产量大，所以大量用以制造各种设备。

制药工业所使用的介质种类较多，而且大多数介质具有腐蚀性，这就要求设备材料能耐腐蚀。制药生产过程一般又较为复杂，操作条件（如温度、压力等）都不尽相同，这样，设备材料应能满足各种不同的要求。随着生产的发展，新工艺的实现与过程的强化，对设备材料的要求更苛刻了，就现有的金属材料品种要想完全满足生产与科研上的要求是不可能的，这就要不断改进现有的金属材料，研制强度高、耐腐蚀性能优良的新钢种、新材料，并用于生产实践。

可以用来制作设备的另一类材料是非金属材料。非金属材料的耐腐蚀性能在很多场合下优于金属材料，且原料来源广泛，容易生产，价格便宜，故颇受欢迎。此外，采用非金属材料能节约大量金属材料，尤其是贵重金属。在制药厂已愈来愈多地采用耐腐蚀性能较好的非金属材料来制造反应器、塔器、热交换器、泵、阀门及管道等。

非金属材料的种类很多，按其性质可分为无机非金属材料 and 有机非金属材料两大类；按使用方法又可分为结构材料、衬里材料、胶凝材料、涂料及浸渍材料等。本章将介绍药厂常用的几种非金属材料，如玻璃钢、塑料、不透性石墨、耐酸搪瓷、陶瓷、玻璃、橡胶衬里、辉绿岩铸石、涂料等。当然，非金属材料还存在一些不足之处，如多数材料的物理、机械性能较差，导热系数较小，热稳定性与耐热性较差，某些材料的加工制造比较困难等，在设计、制造与使用非金属材料制的化工机械设备时，要予以足够的重视。

制药设备的操作压力通常不是太高，多属常、低压设备，故对设备材料的强度要求就不太苛刻。然而，制药生产中所使用的介质往往多属腐蚀性介质，故材料的耐腐蚀性能常常是选材中的一个很重要因素。为此，本章在介绍各种材料的性能时着重介绍其耐腐蚀性能。

二、设 备 材 料 的 腐 蚀

1. 腐蚀的概念及其分类

（1）腐蚀的概念^①“腐蚀”是金属材料 and 外部介质发生化学作用或电化学作用而引起的破坏。腐蚀性破坏总是由表面开始的。在一般情况下，腐蚀破坏与表面的外形改变同时发

① 关于材料腐蚀的概念有两种定义：一种是单指金属材料的腐蚀；另一种是指所有材料（包括金属材料 and 非金属材料）的腐蚀。前者是狭义的，后者是广义的。因非金属材料的腐蚀性破坏通常表现为材料的变质、溶胀、开裂、老化等，而对这些破坏的机理目前尚未有成熟的理论，相反，对金属腐蚀的机理已进行了大量的研究，所以这里的腐蚀概念是指金属材料的腐蚀。

生。金属与外部介质发生作用时所形成的化合物，或者停留在金属表面，或者部分地转入溶液中。通常用“耐蚀性”或“化学稳定性”来表示材料抵抗介质腐蚀的能力。某种材料的耐蚀性，是相对一定的条件而言的，绝对的耐蚀材料实际上是不存在的。例如，不锈钢对于硝酸具有耐蚀性，但在盐酸中便发生强烈腐蚀；铜在空气中耐蚀性很好，但在氨溶液中却要遭到强烈的腐蚀。

腐蚀是在两相（金属—介质）界面处进行的多相反应。根据介质的种类，腐蚀过程可以分为电化学腐蚀和化学腐蚀两大类。这种区分并不是绝对的，金属的化学腐蚀可以转化为电化学腐蚀。例如，某些液体燃料对金属会引起化学腐蚀，但如果同时受到湿空气中水分的作用，它们会变成电解质，开始发生电化学腐蚀。同样电化学腐蚀也能转化为一般的化学腐蚀。

（2）腐蚀的分类

a. 按造成腐蚀的原因分类 如上所述可以分为化学腐蚀和电化学腐蚀两种。所谓化学腐蚀是指金属材料与介质发生化学作用而引起的破坏，在腐蚀过程中没有电流产生。例如，金属在干燥的高温气体中的腐蚀和金属在非电解质溶液中的腐蚀。所谓电化学腐蚀是指金属材料与电解质溶液发生的电化学反应而引起的腐蚀，在腐蚀过程中有电流产生。例如金属在海水、大气、土壤、酸、碱、盐类溶液中的腐蚀。

通常电化学腐蚀比化学腐蚀强烈得多。金属材料的破坏大多是由电化学腐蚀所致，而非金属材料则大多是由化学或物理（机械）因素而引起的破坏。

b. 按金属腐蚀破坏形式分类 金属腐蚀破坏可以发生在整个金属表面，也可以发生在金属的局部区域。前一种腐蚀称为全面腐蚀，后一种腐蚀称为局部腐蚀。局部腐蚀又可分为点腐蚀、斑腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀和晶间腐蚀。其中以晶间腐蚀的危害性为最大，因它沿金属晶粒与晶粒之间的部位（即每一个晶粒的边缘）向纵深推进，使金属的机械强度剧烈降低却又不引起外形的显著变化，在不锈钢的焊缝周围经常会引起这种腐蚀。选择性腐蚀是指金属材料中某一组分被腐蚀，如黄铜的脱锌就属这种类型的腐蚀。金属腐蚀破坏的各种型式如图1-1所示。

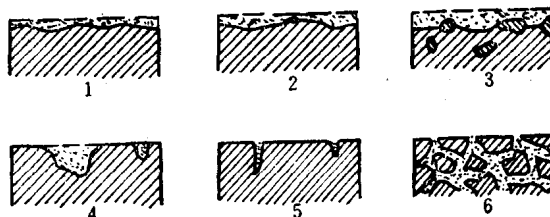


图 1-1 金属腐蚀破坏的型式

1—均匀腐蚀；2—不均匀腐蚀；3—选择性腐蚀；4—斑腐蚀；5—点腐蚀；6—晶间腐蚀

局部腐蚀通常比全面腐蚀的危害性大得多。例如，反应锅、贮槽或管道，若发生均匀腐蚀，则机械强度降低不多，仍可继续使用相当一段时间；若发生晶间腐蚀或点腐蚀时，则机械强度将显著下降，甚至因穿孔而损坏。

金属材料可能同时发生多种腐蚀性破坏，如均匀腐蚀可能和晶间腐蚀同时发生，均匀腐蚀也可能和其它局部腐蚀同时发生。

2. 评定金属腐蚀的方法^[1]

(1) 腐蚀质量测定法 根据腐蚀前后金属材料的质量减少或增加来测定腐蚀速度是一种常用的实验方法, 特别适用于均匀腐蚀。当腐蚀以后质量减少时, 可用下式计算腐蚀速度:

$$K_w = \frac{M_0 - M_1}{A \times \tau} \quad (1-1)$$

式中 K_w ——腐蚀速度, $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;
 M_0 ——腐蚀前金属试样的质量, kg ;
 M_1 ——腐蚀后金属试样的质量, kg ;
 A ——试样与介质接触的表面积, m^2 ;
 τ ——腐蚀进行的时间, h 。

当然, 只有当腐蚀产物能彻底除去又不损害主体金属的情况下, 且是均匀腐蚀时, 这种方法所得到的结果才能确切地反映金属腐蚀的速度。如均匀腐蚀时, 腐蚀产物不能除去, 且附着在金属表面, 则可用测定腐蚀后金属质量的增加来计算腐蚀速度, 其关系式是:

$$K'_w = \frac{M_1 - M_0}{A \times \tau} \quad (1-2)$$

式中符号意义同式1-1。

(2) 腐蚀深度测定法 用质量法表示腐蚀速度没有考虑金属的密度。若两种密度不同的金属, 其质量的减少 (或增加) 相同, 表面积也相同, 显然这两种金属的腐蚀深度是不同的, 密度大的金属其腐蚀深度会小些。例如腐蚀速度同样为 $0.001\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的钢与铝二块试样, 前者的腐蚀深度为 $1.1\text{mm}/\text{y}$ ^①, 而铝却为 $3.4\text{mm}/\text{y}$ 。因此, 为了表示腐蚀前后样品的尺寸变化, 用腐蚀深度来评定腐蚀速度更为适当。通常用 mm/y 来表示腐蚀的速度。

质量法与深度法的关系如下:

$$S = 24 \times 365 \times 1000 \frac{K_w}{\rho} = 8.76 \times 10^6 \frac{K_w}{\rho} \quad (1-3)$$

式中 S ——用腐蚀深度法表示的腐蚀速度, mm/y ;
 K_w ——用质量法表示的腐蚀速度, $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;
 ρ ——金属的密度, kg/m^3 。

一般认为腐蚀速度在 $1\text{mm}/\text{y}$ 以下者是耐蚀的。通常所指材料在某种介质中稳定、尚稳定或不稳定, 其区分的界限是腐蚀速度的大小。目前按三级标准来评定金属材料的耐腐蚀性能 (表1-1)。

表 1-1 评定金属腐蚀性能的三级标准

耐腐蚀性能评定	腐蚀深度, mm/y	耐腐蚀级别
耐 腐 蚀	<0.1	1
尚 耐 蚀	$0.1 \sim 1.0$	2
不 耐 蚀	>1.0	3

① y 为年 (year)。

第二节 化学腐蚀和电化学腐蚀

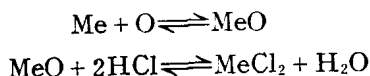
一、化学腐蚀

金属的化学腐蚀是金属与周围介质直接发生化学反应而引起的损坏，它的特点是腐蚀过程中没有电流在金属内部流动。这类腐蚀主要包括金属在干燥气体中的腐蚀和金属在非电解质溶液中的腐蚀。干燥气体腐蚀主要指金属在高温下的氧化或与其它气体作用而产生的破坏，如金属在铸造、锻造、轧制、焊接及热处理过程中都有高温氧化的发生。金属在非电解质溶液中的腐蚀主要指金属受不导电的或导电性不良的有机物质作用而发生的破坏。例如，无水乙醇、苯类、石油及其加工产物等对金属设备的腐蚀。由于这些物质对金属的腐蚀比电化学腐蚀及高温气体腐蚀速度都小得多，所以在这方面的研究进行得并不多。

化学腐蚀所生成的腐蚀产物可能形成不同厚度的膜，而这种膜对金属腐蚀速度影响很大，所以在研究化学腐蚀时，首先应当研究金属表面上的膜。

1. 金属表面上的膜 大多数金属与空气中的氧作用时，在其表面会生成一层金属氧化膜。例如，铝在室温的干燥空气中放数天后所生成的氧化膜其厚度可达10nm^①，铁在同样条件下生成的氧化膜厚度仅1.5~2.5nm。除氧之外，金属表面的膜也可能由于金属与其它气体或液体介质作用而形成。这种膜对金属的腐蚀速度影响很大。当膜的厚度未达到一定数值之前，金属原子和介质原子还是可以通过这层膜，腐蚀继续进行。随着腐蚀的进行，膜会愈来愈厚，它阻碍金属原子与介质原子的扩散，使腐蚀过程愈来愈困难，最后使腐蚀维持在一个相当低的速度下进行，从而保护了主体金属。这种膜要能起到保护作用，必须具备下面几个条件：膜必须是完整无孔的，这就要求腐蚀产物的体积大于所消耗金属的体积；膜在介质中必须是稳定的，不被介质所溶解；膜和主体金属结合紧密，不至于脱落；膜具有与主体金属相近似的热膨胀系数。

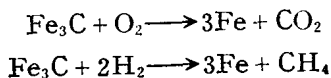
2. 气体腐蚀 化学腐蚀中最重要的是气体腐蚀，即指金属在高温气体中的腐蚀。在大多数情况下，气体腐蚀是金属与空气中的氧相互作用的结果。如果空气中含有腐蚀性介质，而空气的温度又不太高（低于373~383K），这时气体中所含的水分能凝结在金属的表面，实际上成了电化学腐蚀。当温度在393~573K时，水分已不能在金属表面上凝结，此时腐蚀速度不大。当温度达到573K时，空气中若含有氯化氢气体，这时金属将受到强烈的腐蚀，腐蚀过程包括两部分，



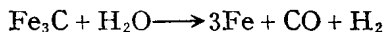
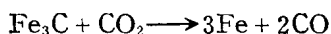
式中Me代表金属。

此外，SO₂、NO₂、硫蒸气在接近773K时，Cl₂在高于473K时也都会引起金属的腐蚀。

碳钢在空气中加热时，当温度低于873K，氧化进行得较慢；当温度在1073~1173K时，氧化过程发生突变，其氧化速度显著增加。碳钢在与高温气体（温度高于973K）作用时，如果气体中含有O₂、H₂、CO₂、水蒸汽等气体时，则在发生氧化的同时，还会发生如下反应：



^① nm为SI中的nano meter，即1×10⁻⁹m。



反应的结果将导致表面层的渗碳体 (Fe_3C) 减少, 这种现象称为“脱碳”。脱碳时有气体逸出, 使表面膜的完整性遭到破坏, 失去保护作用。脱碳作用还会降低金属表面的硬度和疲劳极限。

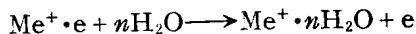
3. **金属在非电解质溶液中的腐蚀** 金属在不导电的液体中, 其腐蚀速度一般较小。例如金属在苯、醇类等有机化合物中的腐蚀就属这种类型。如果在非电解质液中含有硫和硫化物等有害杂质时, 会大大增加对金属的腐蚀速度, 所生成的腐蚀产物是金属硫化物。

二、电 化 学 腐 蚀

1. **腐蚀电池的概念** 金属的电化学腐蚀实质上是由于金属在腐蚀过程中形成原电池而引起的。在研究金属的电化学腐蚀中, 这种原电池称为腐蚀电池。与化学腐蚀不同, 在电化学腐蚀中有电流产生。为了理解金属电化学腐蚀的机理, 必须先了解双电层、电极电位、平衡电极电位和非平衡电极电位这些基本概念。

(1) **电极电位** 我们知道金属的晶体是由带正电荷的金属阳离子和带负电荷的电子所组成, 而构成电解质溶液的溶剂——水是一种极性分子。当我们将一种金属浸入电解质溶液时会产生下面三种情况。

a. 由于极性水分子的作用, 金属表面的金属阳离子将发生水化作用。如果水化的力量能克服金属晶体中金属离子与电子之间的引力, 则金属表面的一些金属阳离子就会脱离金属而进入溶液, 成为水化离子, 这个过程可以用下式表示:



由于金属阳离子水化而进入溶液, 金属的表面就积累了过剩的电子, 使金属带负电。水化离子进入溶液后使紧靠金属表面的液层带正电。这样就在金属与溶液的界面上形成了双电层, 如图1-2中1所示。

形成双电层后, 由于静电引力, 金属上过剩的电子又吸引溶液中的水化阳离子到金属上去。这个过程和前一个过程电荷传递的方向相反。如果这两个过程进行的速度相等时, 就会建立起电荷的平衡。很多负电性的金属如锌、镉、镁、铁等在水中或在酸、碱、盐类溶液中就能形成这种类型的双电层。

b. 如果水化的力量不能克服金属晶体中金属阳离子和电子之间的引力, 则溶液中的一

部分水化金属阳离子将向金属表面沉积而成为金属晶格的阳离子, 使金属带正电荷, 而紧靠金属的液层由于积聚了过剩的阴离子而带负电, 结果形成了与第一种情况符号相反的另一种双电层, 如图1-2中2所示。这种双电层建立后, 由于溶液中阴离子的吸引, 金属离子又会回到溶液中去成为水化离子, 同样可以建立起正反两个过程的电荷平衡。很多正电性的金属在含有正电性金属离子的溶液中常常发生这种类型的双电层。例如铜在铜盐溶液中、汞在汞盐溶液中、铂在铂盐溶液或在金与银盐溶液中, 均能建立起这种双电层。

c. 一些正电性金属如铂或某些导电性的非金属, 如石墨, 在电解质溶液中它们的离子

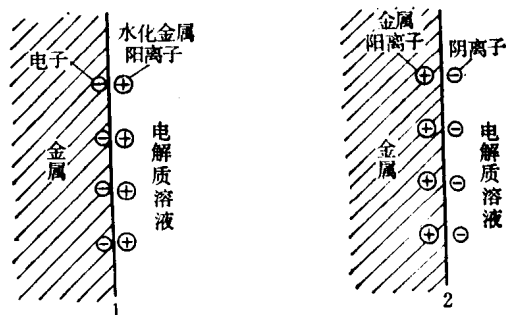
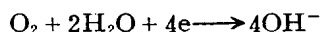
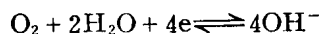


图 1-2 金属在电解质溶液中形成的双电层

不能被水化而进入溶液，若溶液中也并没有金属正离子可以沉积上去时，将出现又一种类型的双电层，这时电荷的符号与图1-2中2一样。当溶液中含有一些氧分子时，金属铂上能吸附一些氧分子，氧分子在铂上夺取电子，在与水的共同作用下生成氢氧离子，

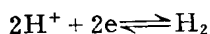


这样，金属铂表面失去电子而带正电，而紧靠金属的液层因积聚了 OH^- 而带负电。这种双电层的建立同样会因静电吸引使 OH^- 释放出电子形成氧分子（即进行前一过程的逆过程），从而建立起正反两个过程的平衡，



这种电极叫做氧电极。

如果溶液中有足够的氢离子时，它也会夺取金属铂上的电子而生成氢分子。这时，金属带正电，紧靠金属的液层积聚了过剩的阴离子而带负电。这种双电层也会使正反两个过程建立起平衡，



这种电极叫做氢电极。

总结上述三种情况，金属浸在电解质溶液中会建立起双电层，使得金属与溶液之间产生电位差，这种电位差叫做电极电位，简称电位。

（2）平衡电极电位 在上述第一种双电层中，当金属阳离子进入溶液成为水化金属离子后，静电作用不仅能使此水化金属阳离子回到金属表面上去，而且也能把溶液中其它阳离子吸引到金属上去。在电化学中，把金属失去电子进入溶液的过程称为阳极过程，把溶液中水化离子或其它阳离子回到金属上获得电子的过程称为阴极过程。如果阳极过程和阴极过程进行的速度相等，而且这两个过程又是可逆时，将产生一个稳定的电极电位，叫做平衡电极电位，也称可逆电极电位。很多金属在它们自己离子的溶液中都能产生平衡电位，如Zn，Cu，Hg，Cd，Ag等，但是也有不能产生平衡电位的，如Fe、Al、Mg等。

现在还没有方法能测出金属电极电位的绝对值，但是可以用比较的方法测出其相对值。在实际工作中经常使用的电极电位的概念是指该电极与标准氢电极比较而得出的数值。标准氢电极的电位规定为零，被测电极对标准氢电极的电位差就是该金属的电极电位，常叫做氢标电位。

金属的平衡电位与溶液中金属离子的浓度、温度之间的关系可用能斯脱（Nernst）公式来表示

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (1-4)$$

式中 E ——金属的平衡电位，V；

E^0 ——金属的标准电位，V；

R ——气体常数，等于 $8.31\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ；

T ——绝对温度，K；

n ——金属转变为离子的价数；

F ——法拉第（Faraday）常数，等于 96500C/mol ；

C ——金属离子的浓度， mol/l 。

从能斯脱公式可以看出，溶液的温度越高，或金属的离子浓度越大，金属的平衡电位值就越大。温度在 298K 时，将上述常数代入式1-4中，并把自然对数换成以10为底的常用对数，能

斯脱公式可改成下式:

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \lg C \quad (1-5)$$

如果溶液中金属离子的浓度等于 1 mol/l, 则式 1-5 中等号右面第二项为零, 此时, 电极电位等于标准电位, 即

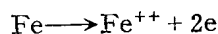
$$E = E^0$$

所以, 金属的标准电极电位就是浸在它自己离子浓度等于 1 mol/l 的溶液中, 温度为 298 K 时的平衡电位值。不同金属具有不同的标准电极电位值。表 1-2 是按照金属标准电极电位大小的顺序排列起来的, 叫做金属的电动序。在金属的电动序中, 氢的标准电极电位为零, 标准电极电位比氢低的金属称为负电性金属, 比氢高的金属称为正电性金属。金属的电负性越强, 转入溶液成为离子状态的趋势也越大; 正电性越强的金属, 这种趋势就越小。

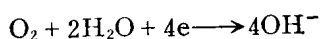
表 1-2 金属在 298 K 时的标准电极电位

电 极 反 应	标准电位 V	电 极 反 应	标准电位 V
锂 $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$	-3.02	铟 $\text{In} \rightarrow \text{In}^{+++} + 3e$	-0.34
铯 $\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + e$	-3.02	铊 $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ + e$	-0.336
铷 $\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + e$	-2.99	钴 $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{++} + 2e$	-0.277
钾 $\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e$	-2.92	镍 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{++} + 2e$	-0.25
锶 $\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{++} + 2e$	-2.89	锡 $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++} + 2e$	-0.136
钙 $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2e$	-2.87	铅 $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{++} + 2e$	-0.126
钠 $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$	-2.71	铁 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$	-0.036
镧 $\text{La} \rightarrow \text{La}^{+++} + 3e$	-2.37	氢 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$	-0.000
镁 $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{++} + 2e$	-2.34	铜 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2e$	+0.345
钛 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{++} + 2e$	-1.75	铜 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$	+0.522
铍 $\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{++} + 2e$	-1.70	汞 $2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2e$	+0.798
铝 $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+++} + 3e$	-1.67	银 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$	+0.799
锰 $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2e$	-1.05	钯 $\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{++} + 2e$	+0.83
锌 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e$	-0.762	汞 $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{++} + 2e$	+0.854
铬 $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{+++} + 3e$	-0.71	铂 $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{++} + 2e$	+1.2
镓 $\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^{+++} + 3e$	-0.52	金 $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+++} + 3e$	+1.42
铁 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$	-0.44	金 $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + e$	+1.68
镉 $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{++} + 2e$	-0.40		

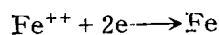
(3) 非平衡电极电位 在生产实践中, 与金属接触的溶液大部分不是金属本身的离子溶液。这时, 金属和电解质溶液建立双电层时的阳极过程和阴极过程很可能是不可逆的。例如, 将一块铁放在海水里, 其阳极过程是



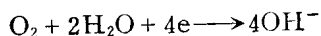
而阴极过程却是



或者是



和



这两个反应共同组成。在这种情况下, 阳极过程和阴极过程的物质迁移是不平衡的。即使阳极过程和阴极过程的反应速度相等, 即电荷达到平衡, 但过程还是不可逆的。在这种情况下

所测得的电极电位叫非平衡电极电位，也叫做不可逆电极电位。非平衡电极电位不服从能斯特公式，只能用实验方法测定。然而，金属的标准电极电位对于我们研究腐蚀问题仍有很大的参考价值。表1-3列出了一些金属在几种介质中的非平衡电极电位。

表 1-3 某些金属在几种介质中的
非平衡电极电位

单位 V

金 属	3%NaCl 溶 液	0.05N Na ₂ SO ₄	0.05N Na ₂ SO ₄ + H ₂ S	金 属	3%NaCl 溶 液	0.05N Na ₂ SO ₄	0.05N Na ₂ SO ₄ + H ₂ S
镁	-1.6	-1.36	-1.65	铁	-0.50	-0.50	-0.50
铝	-0.6	-0.47	-0.23	镉	-0.52	—	—
锰	-0.91	—	—	钴	-0.45	—	—
镍	-0.02	+0.035	-0.21	铈	-0.09	—	—
铅	-0.26	-0.26	-0.29	铋	-0.18	—	—
锡	-0.25	-0.17	-0.14	铜	+0.05	+0.24	-0.51
锌	-0.83	-0.81	-0.84	银	+0.20	+0.31	-0.27
铬	+0.23	—	—				

综上所述，当两种不同金属浸在电解质溶液中，金属的电极电位在大多数情况下属非平衡电极电位，若这两种金属的电位不相等，二者之间就存在着电位差，构成腐蚀电池。在腐蚀电池中，通常规定电位较低的电极为阳极，电位较高的为阴极。阳极和阴极一接通，就有电流从阴极流向阳极。在溶液内部电流借离子的扩散运动而传递，这样就构成一个闭合电路。电子在外电路内从阳极流向阴极，原来双电层的平衡状态被破坏：在阳极，金属不断溶解变成离子进入溶液，金属失去电子而氧化，进行阳极过程；在阴极，溶液中的阳离子或氧分子或其它物质获得电子而还原，进行阴极过程。这就是金属在电解质溶液中遭到腐蚀的原因。金属的腐蚀过程是由三个环节所组成，即阳极过程、阴极过程和电流在闭合回路中的流动，三者缺一不可。

两种不同的金属在电解质溶液中，由于它们电位不同，可以构成腐蚀电池，电位较低的金屬会遭到腐蚀。若是同一种金属，只要其各部分的电位不相同，同样可以构成腐蚀电池，其电位较低的部分是阳极，会遭到腐蚀。

(4) 大电池腐蚀和微电池腐蚀 根据组成电池的电极大小，可以把腐蚀电池分为两种，大电池（宏观电池）和微电池。

a. 大电池腐蚀 通常有二种，一是不同的金属与同一种电解质溶液相接触；另一种是同一种金属与不同浓度的电解质溶液相接触。

例如有一台列管式石墨冷却器，壳程通海水。这时，碳钢制的壳体与石墨列管、管板在海水中就组成了一个腐蚀电池。碳钢的电位较低，是阳极，铁不断进入海水成为水化离子而受到腐蚀。在石墨上，海水中的氧和水与电子结合，生成氢氧离子，这时石墨实际上成了氧电极。若碳钢和一些也能溶解成为水化离子的金属例如锡相接触一起放在海水里组成腐蚀电池，那么碳钢和锡是否都会溶解？查铁和锡在海水中的非平衡电位，碳钢比锡低，因此碳钢比锡更容易失去电子。当碳钢优先失去电子而进入海水成为水化离子时，电子流向锡。锡虽然也有失去电子成为水化离子的趋势，但是由于锡的表面积累了很多由碳钢流来的电子，使锡这种失去电子的能力受到抑制。这时，溶液中的氧却夺取电子与水共同生成氢氧根离子。

于是,锡就不会溶解到海水中去,实际上成了一个氧电极。所以不一定是惰性金属,也不一定是石墨才能成为氧电极,只要两种电位不同的金属接触,电位高的金属就有可能成为氧电极;若溶液中有足够的氢离子,则电位较高的金属可能成为氢电极。当然电位较低的那种金属将会不断溶解而受到腐蚀。这种腐蚀电池可以宏观地区分出阳极和阴极,称作电偶腐蚀电池,是大电池腐蚀的一种型式。

另一种很重要的大电池腐蚀叫做浓差腐蚀。它是同一种金属材料,由于其各部分所接触的介质浓度不同而引起的。根据能斯特公式,与高浓度介质相接触的那部分金属电位较高,可能成为氧电极或氢电极,而与低浓度介质相接触的那部分金属电位较低,成为阳极,这部分金属受到介质的腐蚀。在这种由于介质浓度差而形成的浓差电池中,氧的浓差电池是最普遍的一种。如金属设备的气液交界面,靠气相的部分富氧,是阴极,紧靠液面以下的部分是阳极,这部分的设备腐蚀往往比较显著,就是所谓的“水线腐蚀”。

b. 微电池腐蚀 用来制造设备的金属材料不可能是纯一的元素,总含有一些杂质。当含有杂质的金属与电解质溶液相接触时,杂质的电位一般高于金属的电位,杂质成为阴极而金属是阳极。因为金属内部的杂质分布得很细、很散,彼此之间又是独立的,所以这种杂质实际上构成了无数的阴极,称为微阴极,亦称作局部阴极。它们与金属之间形成了许许多多微小的电池,称为微电池或局部电池。这种微电池同上述的大电池在本质上是完全一样的,它所引起的微阳极的腐蚀就是微电池腐蚀。

造成微电池的原因很多,上面述及的杂质存在仅是一种原因。当金属表面膜上有微孔时,孔内金属就成为微阳极;金属表面受到划痕时,划痕处即为阳极;金属受到不均匀应力时,应力较大的区域即成阳极;金属表面温度不均匀时,较热的区域即为阳极。还有很多因素,称为电化学不均一性。由电化学不均一性形成电池而造成的腐蚀,就是电化学腐蚀。所形成的电池有些是大电池(宏观电池),而更多的是微电池。

2. 极化作用 腐蚀电池的形成说明了金属具有腐蚀的动力,腐蚀电池的电动势越大,腐蚀的动力也越大。然而,腐蚀的现实性却是腐蚀进行的快慢,也就是腐蚀速度。决定腐蚀速度的主要因素还不是腐蚀电池的电动势,而是另一个重要概念——极化。

为了理解极化的概念,我们可将一块锌片和一块铜片浸在3%的NaCl溶液中组成一个腐蚀电池,用导线把锌极和铜极连接起来,中间串联一只毫安表。当电池电路刚一接通,可看到毫安表指示的电流很大,但在很短的时间内,电流大为减小。此后的几秒钟或几分钟内电流减少得很慢,最后达到一个稳定的值,这个数值约为电路刚接通时的电流值的二十分之一左右。电流为什么会减小呢?根据实际测量的结果,发现阴、阳极的电位当电路接通以后都发生了变化:阴极电位 E_c 向负方向变化,而阳极电位 E_a 向正方向变化,如图1-3所示,两极之间的电位差减小了,所以电流亦小了。这种由于通过电流而引起原电池两极间的电位差减小的过程称作原电池的极化。阳极电位向正方向变化叫阳极极化;阴极电位向负方向变化叫阴极极化。不论是阳极极化还是阴极极化,都能使腐蚀原电池的两极间电位差减小,因而使腐蚀电池中流过的电流减小,故极化作用能降低金属的腐蚀速度。

引起阳极极化有下述三个原因。

(1) 阳极过程进行缓慢 阳极过程是金属失去电子的过程。在腐蚀电池中,金属失去的电子可以非常迅速地由阳极达到阴极。但是,金属溶解的速度却跟不上,这样就破坏了双电层的平衡,使双电层的金属侧电子密度减少,所以阳极电位就向正方向移动,即产生阳极极化。这种由于阳极过程的缓慢而引起的极化称为金属离子化超电压。

(2) 阳极表面金属离子扩散较慢 阳极表面溶解的金属离子由于扩散较慢, 会使阳极表面液层的离子浓度升高, 阻碍了金属的继续溶解。如果大致把它看成一个平衡电极电位的话, 则可从能斯特公式看出, 金属离子浓度的增加会导致金属的电位向正方向移动, 即产生阳极极化。这种极化称浓度极化。

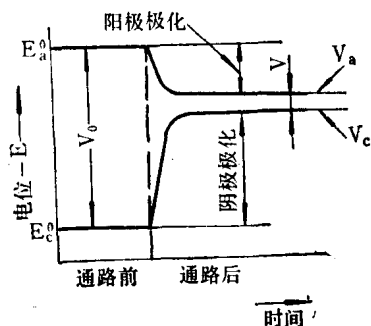


图 1-3 极化示意图

(3) 金属表面生成了保护膜 阳极过程受到保护膜的阻碍, 金属溶解速度大大下降, 结果使阳极电位向正方向剧烈变化, 这种极化称为钝化。如铝和不锈钢在硝酸中就是由于钝化, 所以很耐腐蚀。

引起阴极极化有两个原因。

(1) 阴极过程进行缓慢 阴极过程是得到电子的过程, 例如氧在水中得到电子而生成氢氧根离子, 或氢离子得到电子而生成氢分子。当电子从阳极流到阴极后, 阴极上这些反应不能及时进行, 结果使阴极上电子密度升高, 阴极电位就向负的方向移动, 即产生阴极极化。由于阴极过程缓慢而引起的极化也称为超电压。如果是氧生成氢氧离子的阴极过程缓慢所引起的极化叫做氧离子化超电压, 简称氧超电压; 如果是氢离子生成氢分子的阴极过程缓慢而引起的极化叫氢析出超电压, 简称氢超电压。

(2) 阴极附近反应物或反应产物扩散较慢 如氧或氢离子到达阴极不够迅速, 或阴极的反应产物氢氧离子或氢气离开阴极不够迅速, 都会妨碍阴极过程的进行, 使阴极电位向负的方向移动, 这种极化也称为浓度极化。

3. 去极化作用 与极化作用相反, 消除或削弱极化现象的作用叫去极化作用, 参与这种作用的物质叫去极化剂。在腐蚀电池的阳极上发生的去极化作用称阳极去极化, 在阴极上发生的称阴极去极化。

产生阳极去极化的原因有下述两条。

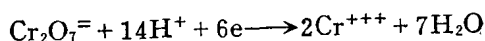
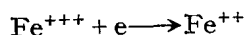
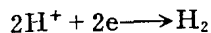
(1) 由于阳极钝化膜的破坏 这是生产上重要的腐蚀现象之一, 例如氯离子引起硝酸吸收塔的腐蚀。

(2) 金属离子加速离开金属表面 如溶液中某些物质很容易和金属离子形成络合物时, 会使金属离子浓度降低, 使金属的溶解容易进行。铜和铜合金在氨水中或铵盐溶液中能生成络合离子, 使阳极附近溶液中铜离子浓度降低, 金属的腐蚀就加快了。

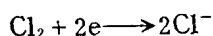
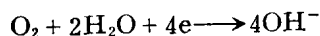
产生阴极去极化有两个原因。

(1) 所有能在阴极上获得电子的过程都能使阴极发生去极化作用。阴极上的还原反应称去极化反应, 它有三种类型:

a. 溶液中离子的还原, 如



b. 溶液中中性分子的还原, 如



c. 不溶性膜的还原, 如

