

化工安全与环保课程电化学腐蚀原电池综合教学实验

周勇*, 郭嘉, 熊芸, 何禄英, 李辉

武汉工程大学化工与制药学院, 武汉 430205

摘要: 本文探讨化工安全与环保课程实验教学的背景及其教育重要性, 并描述课程团队如何有效利用武汉工程大学“三实一创”模式进行教学。以“电化学腐蚀原电池综合教学实验”为例, 文章分析实验教学的应用和效果, 总结教学成果, 并对化工安全与环保领域的潜在实验教学应用提出展望, 为该领域的教学实践提供理论和实证支持。

关键词: 化学工程与工艺专业; 化工安全与环保课程; 综合教学实验; 电化学腐蚀原电池

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Teaching Experiment on Electrochemical Corrosion in Galvanic Cell for Chemical Safety and Environmental Protection Course

Yong Zhou*, Jia Guo, Yun Xiong, Luying He, Hui Li

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China.

Abstract: This article delves into the context and pedagogical significance of experimental teaching within the chemical safety and environmental protection course. It illustrates the effective implementation of “Three Realities and One Innovation” teaching model by the course team at Wuhan Institute of Technology. Focusing on the “Comprehensive Teaching Experiment on Electrochemical Corrosion in Galvanic Cell”, this article evaluates the application and impact of this experimental teaching approach, summarizes the educational outcomes, and envisions prospects for potential experimental teaching applications in the field of chemical safety and environmental protection, offering both theoretical and empirical support for the pedagogical practice in this field.

Key Words: Chemical engineering and process; Chemical safety and environmental protection course; Comprehensive teaching experiment; Electrochemical corrosion in galvanic cell

“化工安全与环保”是工学化工与制药类化学工程与工艺专业课程体系的重要组成部分。随着社会的发展, 人民对安全生产和环境保护的需求越来越高, 国家在此两方面的要求也越来越严。具体到化工领域, 特别是化工教育, 化工安全与环保课程也应该随着人民需求的提高和国家要求的严格而有所改变。在教育部高等学校教学指导委员会于2018年编写的《普通高等学校本科专业类教学质量国家标准》中已将化工安全与环保课程列入到“化学工程与工艺专业核心课程”体系中^[1], 这标志着课程性质被明确为核心课。随后, 在中国工程教育专业认证协会于2020年发布的《化工与制药类、生物工程类及相关专业补充标准》中又将化工安全与环保课程列纳入到“化工与制药类工程基础类课程”范畴内^[2], 这标志着课程性质被进一步明确为基础课。课程性质的变化必然需要课程教学的学时、形式和内容等要素也要随之有所改变^[3]。根据作者调研, 包括天津大学、华东理工大学和

收稿: 2023-10-27; 录用: 2024-01-11; 网络发表: 2024-02-02

*通讯作者, Email: zhouyong@wit.edu.cn

资金资助: 武汉工程大学教学改革研究项目(X2022001, X2021003); 湖北省高等教育教学改革研究项目(2020476)

北京化工大学等化工高等教育强校在内的绝大多数开设有化学工程与工艺专业的高校都已经遵照《普通高等学校本科专业类教学质量国家标准》的建议将化工安全与环保课程的教学学时增加到32个；但是32个学时的教学形式全部为理论课而没有实验课。这一现状已经不符合化工安全与环保课程性质的变化对课程教学形式的新需要，在化工安全与环保课程中开展实验教学已经势在必行。另一方面，化工安全与环保课程教学内容中大部分知识点与化工行业生产一线的实操和验证密切相关，在化工安全与环保课程中开展实验教学也有现实意义^[4]。

“三实一创”实践教育模式是武汉工程大学工学各专业实践教学的一大特色，“三实一创”即实习、实训、实验和创新^[5]，其核心是要不断对实习、实训、实验三个实践教育环节的教学形式、教学内容和教学方法等要素进行创新以提高工学各专业学生解决复杂工程问题的能力。武汉工程大学化工安全与环保课程教学团队，依托学校“三实一创”实践教育模式，对化工安全与环保课程的实验教学进行了探索。教学实验被分成三个阶段，分别融入到实习、实训和实验三个实践教育环节，避免实验教学占用32个学时的理论教学。化学工程与工艺专业培养计划将化工安全与环保课程的理论教学安排在第5学期。在完成32个学时的理论教学后，教师需布置实验教学任务，要求学生自行组成每组四至五人的小组。同时，教师将介绍实验教学在实习(第六学期第1至4周)、实训(第六学期最后一周)和实验(第七学期)中的三阶段实施方式。

第一阶段在实习环节中进行。在第六学期第1周的实习动员大会上，向每位同学发放调查问卷，要求其结合“化学工业危险因素”^[6]知识点下的“设备缺陷”、“对加工物质危险性认识不足”和“误操作”问题完成调查问卷；问卷于返校前提交，老师据此确定具体的实验内容；在第六学期第4周进行的实习答辩过程中向学生宣布实验内容，同时布置小组各成员在实训阶段和实验阶段的任务。

第二阶段在实训环节中进行。在第六学期最后一周的实训过程中，老师指导小组各成员依照已经确定的实验内容并结合实训中心的实际情况做好实验前的各项准备工作，包括：实验方案的设计和优化、实验材料的准备和加工、实验装置的配备和搭建等等。

第三阶段在实验环节中进行。在第七学期老师指导小组各成员完成教学实验，包括：讲解实验过程、着手实验操作、处理实验数据、讨论实验结果等等。

实验教学分为三个阶段，分别融入“三实一创”模式下的实习、实训、实验三个实践教育环节，确保所有学生通过这三个阶段的参与，充分体验实验教学的过程。这种方法与高等教育领域广泛认可的成果导向教育(Outcome-Based Education, OBE)理念^[7]高度契合。下文以“电化学腐蚀原电池综合教学实验”为案例，详细阐释了实验教学与“三实一创”模式的深度融合方法。通过分析实习期间学生完成的调查问卷，发现学生在本次工厂实习中最关注的“化学工业危险因素”是法兰结构的腐蚀问题，这是一种典型的“设备缺陷问题”，如图1所示。



图1 法兰结构腐蚀现象

从图1可以看出, 法兰结构的盘体部分仍然保有金属光泽、基本完好, 螺栓部分已经失去金属光泽、腐蚀严重, 究其原因是法兰结构的螺栓部分和盘体部分形成电化学腐蚀原电池。教学实验的内容基于调查问卷统计结果确定。以下内容以实验讲义的形式展开, 包括实验目的、原理、过程、数据处理、结果讨论和应对措施等。实验目的和原理在实习阶段答辩时宣布后随即向学生说明; 实验过程中的准备工作在实训环节进行, 而分析测试则在实验环节实施; 数据处理、结果讨论和应对措施由学生在实验全部结束后自行完成, 并编入实验报告中。

1 实验目的

通过实施腐蚀电化学测试, 如对法兰结构的螺栓和盘体进行开路电位监测、动电位极化曲线监测和原电池电位/电流监测, 本实验旨在使学生深入理解法兰结构作为特定化工设备因电化学腐蚀原电池形成而导致的缺陷原因。这一过程有助于学生更好地理解和掌握化工安全与环保课程中“化学工业危险因素”知识点下的“设备缺陷问题”。

2 实验原理

(1) 原电池形成的热力学条件, 包括: 原电池中所发生电化学反应的吉布斯自由能与原电池两极电位差之间的关系、原电池两极电位差与各极电极电位之间的关系等。

(2) 原电池运行的动力学条件, 包括: 原电池两极的电极反应速率与原电池电流之间的关系、原电池电流与原电池两极电位差和各极电极电位之间的关系等。

3 实验过程

3.1 准备工作

在“三实一创”的实训环节, 首先小组各成员一起在实训基地的废旧化工设备中找到发生如图1所示相似腐蚀现象的法兰结构, 然后小组各成员分工完成各项准备工作。具体过程如下: A同学负责把法兰结构的螺栓和盘体拆卸下来, B同学负责把螺栓部分加工成腐蚀电化学测试用工作电极, C同学负责把盘体部分加工成工作电极, D同学负责腐蚀电化学测试用溶液的配制。螺栓工作电极和盘体工作电极的尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 其中 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的表面作为测试面、剩余各表面用环氧树脂封闭; 测试溶液为含己内酰胺的98%浓 H_2SO_4 , 己内酰胺含量为40%质量分数。

3.2 分析测试

在“三实一创”的实验环节, 小组四位同学分别负责开路电位监测、动电位极化曲线监测、原电池电位监测和原电池电流监测这四项腐蚀电化学测试的各一项。测试操作所需螺栓工作电极、盘体工作电极和测试溶液已提前在实训环节进行的准备工作中预备好。腐蚀电化学测试的激励信号由CS350电化学工作站发出并施加在三电极体系上, 三电极体系的反馈信号由电化学工作站的配套软件自动采集, 如图2所示。在三电极体系中, 工作电极为螺栓工作电极和盘体工作电极、辅助电极选用铂片电极、参比电极选用饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE), 铂片电极和饱和甘汞电极为商业品。开路电位监测时, 电位反馈信号的采集频率为2 Hz; 动电位极化曲线监测时, 电位激励信号的施加速率为 $0.5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、电流反馈信号的采集频率为10 Hz; 原电池电位/电流监测时, 电位和电流反馈信号的采集频率为5 Hz^[8]。

4 数据处理

图3为A同学操作螺栓工作电极和盘体工作电极开路电位监测的数据处理结果。在开路电位监测开始后的五分钟(0–300 s)内, 螺栓工作电极和盘体工作电极的开路电位都随着监测时间的延长逐渐正移。大约五分钟(300 s)后, 两个工作电极的开路电位都逐渐趋于稳定, 螺栓工作电极的开路电位稳定在 $-0.55\text{ V}_{\text{SCE}}$ 到 $-0.50\text{ V}_{\text{SCE}}$ 之间、盘体工作电极的开路电位稳定在 $-0.35\text{ V}_{\text{SCE}}$ 左右。在整个开路电

位监测的时间内，螺栓工作电极和盘体工作电极的开路电位表现出明显差异，这一实验结果说明图1所示法兰结构的螺栓部分和盘体部分在热力学上具有形成电化学腐蚀原电池的可能性。进一步，螺栓工作电极的开路电位较负，说明法兰结构的螺栓部分将自发作为腐蚀原电池的负极/阳极；反之盘体工作电极的开路电位较正，说明法兰结构的盘体部分将自发作为腐蚀原电池的正极/阴极^[9]。

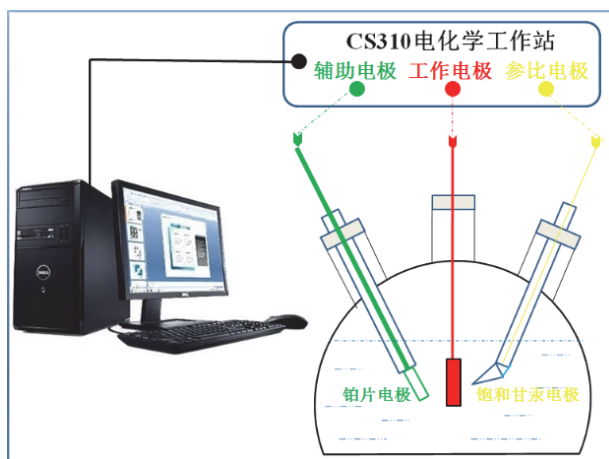


图2 腐蚀电化学测试装置示意图

电子版为彩图，下同

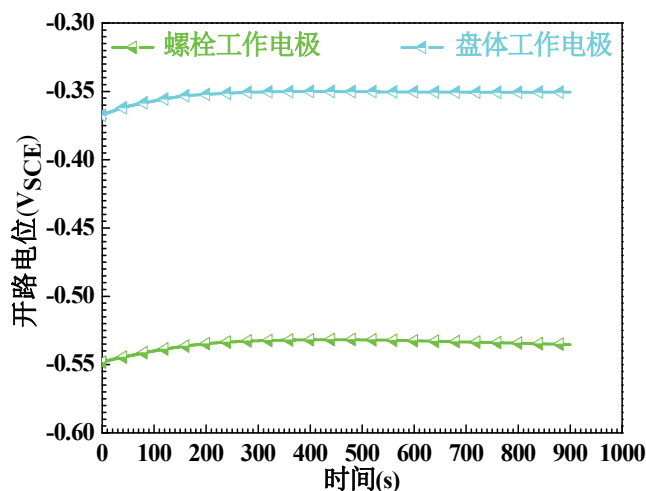


图3 螺栓工作电极和盘体工作电极在测试溶液中开路电位及其随时间的变化

图4为B同学操作螺栓工作电极和盘体工作电极动电位极化曲线监测的数据处理结果。螺栓工作电极和盘体工作电极在测试溶液中都表现出活化-钝化-过钝化的电化学反应行为，两个工作电极的动电位极化曲线阳极部分都明显显示出四个区域，即活化区、活化-钝化过渡区、钝化区和过钝化区。在活化区，随着外加阳极电位向正方向移动，电流密度逐渐增大，两个工作电极都表现出活性溶解的电化学特征。当电流密度达到致钝电流密度后，电流密度开始减小，动电位极化曲线进入活化-钝化过渡区。在活化-钝化过渡区，随着外加阳极电位向正方向移动，电流密度逐渐减小，两个工作电极表面都发生活化状态向钝化状态的转变。当电流密度达到维钝电流密度后，电流密度开始恒定，动电位极化曲线进入钝化区。在钝化区，随着外加阳极电位向正方向移动，电流密度基本保持恒定，两个工作电极都表现出阳极钝化的电化学特征。当外加阳极电位向正方向移动到过钝化电位后，电

流密度又开始逐渐增大，动电位极化曲线进入过钝化区，两个工作电极都表现出过钝化的电化学特征。一方面，螺栓工作电极和盘体工作电极的自腐蚀电位差异明显，这进一步说明法兰结构的螺栓部分和盘体部分在热力学上具有形成电化学腐蚀原电池的可能性。另一方面，螺栓工作电极的自腐蚀电位较负、而盘体工作电极的自腐蚀电位较正，且螺栓工作电极的动电位极化曲线位于左侧、而盘体工作电极的动电位极化曲线位于右侧，这说明在法兰结构中螺栓部分的电化学活性强于盘体部分的电化学活性，即法兰结构的螺栓部分和盘体部分形成电化学腐蚀原电池后，螺栓部分和盘体部分将分别作为腐蚀原电池的负极/阳极和正极/阴极。

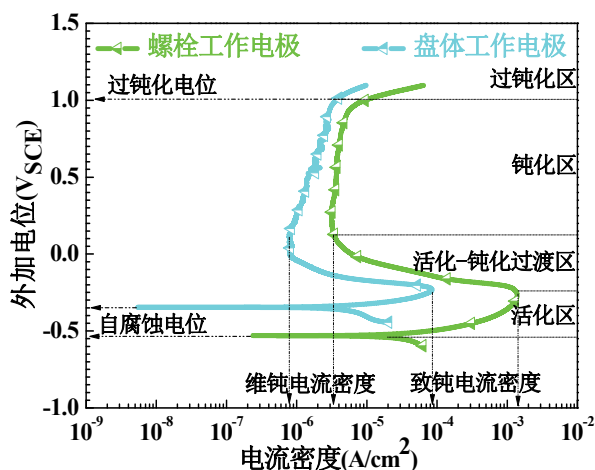
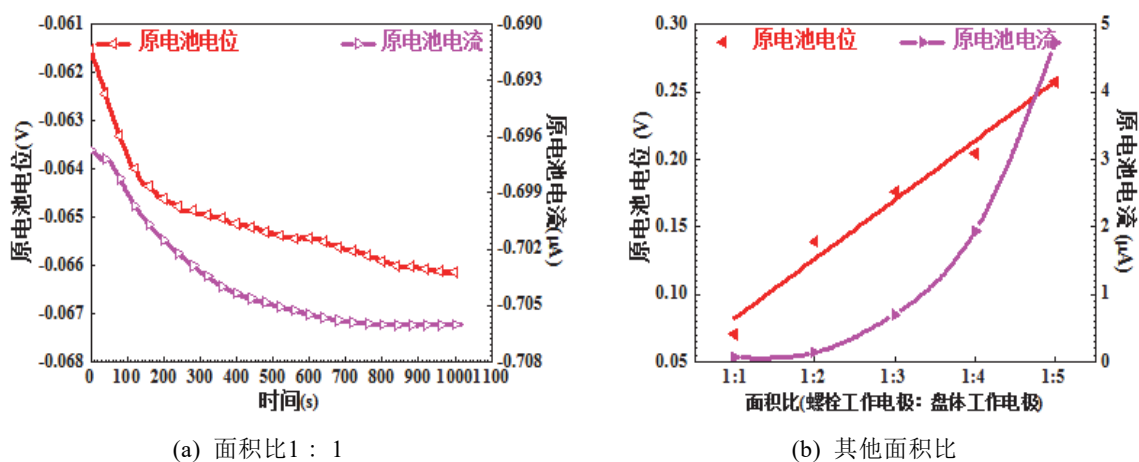


图4 螺栓工作电极和盘体工作电极在测试溶液中的动电位极化曲线

图5为C同学和D同学操作螺栓工作电极和盘体工作电极原电池电位/电流监测的数据处理结果。在原电池电位/电流监测开始后的十五分钟(0-900 s)内，随着监测时间的延长，原电池电位逐渐负移、原电池电流逐渐减小。十五分钟后，原电池电位和原电池电流都逐渐趋于稳定，原电池电位稳定在0.065 V到0.066 V之间、原电池电流稳定在0.705 μ A到0.708 μ A之间。原电池电位和原电池电流分别是电化学腐蚀原电池发生腐蚀的驱动力和真实速率^[10]，图5(a)所示结果数据仅是螺栓工作电极和盘体工作电极所形成电化学腐蚀原电池在负极/阳极(螺栓工作电极)和正极/阴极(盘体工作电极)的面积



(a) 面积比1 : 1
(b) 其他面积比
图5 不同面积比的螺栓工作电极和盘体工作电极所形成电化学腐蚀原电池在测试溶液中不同时间下的原电池电位和原电池电流

比为1:1时所得。但是,如图1所示,法兰结构的螺栓部分和盘体部分面积比远不止1:1、螺栓部分的面积明显小于盘体部分的面积,这说明在实际状况下法兰结构的螺栓部分和盘体部分所形成电化学腐蚀原电池的腐蚀情况要远比实验中面积比1:1的螺栓工作电极和盘体工作电极所形成电化学腐蚀原电池的腐蚀情况严重。图5(b)为面积比对螺栓工作电极和盘体工作电极所形成电化学腐蚀原电池在测试溶液中原电池电位和原电池电流稳定值的影响。随着螺栓工作电极相对面积的减小或盘体工作电极相对面积的增大,螺栓工作电极和盘体工作电极所形成电化学腐蚀原电池的原电池电位和原电池电流稳定值都显著变大,这进一步证实图1所示的法兰结构腐蚀现象。

5 结果讨论

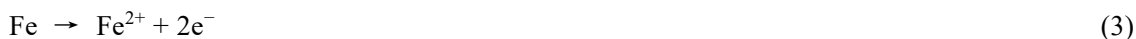
小组的四位同学采用类比法对结果进行讨论,类比的两个对象为图1所示法兰结构的螺栓部分和盘体部分所形成的电化学腐蚀原电池与Zn-Cu原电池。图6为Zn-Cu原电池模型示意图。由于Zn和Cu两种金属的标准平衡电极电位存在明显差别,金属Zn的标准平衡电极电位为 -0.762 V 、金属Cu的标准平衡电极电位为 $+0.337\text{ V}$ ^[10]。因此,在Zn-Cu原电池中,Zn电极自发成为负极/阳极发生氧化反应(Zn氧化为 Zn^{2+}):



与此同时,Cu电极自发成为正极/阴极发生还原反应(Cu^{2+} 还原为Cu):



Zn-Cu原电池依靠Zn电极和Cu电极两者具有不同的电极电位来驱动,这种电极电位对原电池的驱动效应在图1所示的法兰结构中也存在。从热力学方面看,图3所示的开路电位监测结果显示在法兰结构中螺栓部位的开路电位较负、盘体部位的开路电位较正,图4所示的动电位极化曲线监测结果显示螺栓部位的自腐蚀电位较负、盘体部位的自腐蚀电位较正,两者的电位出现明显差异说明法兰结构的螺栓部位和盘体部位满足电化学腐蚀原电池形成的热力学条件;进一步,由于螺栓部位的电位较负,这说明螺栓部位类似于Zn-Cu原电池中的Zn电极自发成为负极/阳极发生氧化反应(Fe氧化为 Fe^{2+}):



从动力学方面看,图5所示的原电池电位/电流监测结果显示电化学腐蚀原电池的电位/电流可长时间保持稳定,这说明法兰结构的螺栓部位和盘体部位满足电化学腐蚀原电池运行的动力学条件。热力学和动力学两方面的因素导致Fe氧化为 Fe^{2+} 的氧化反应始终在法兰结构的螺栓部分和盘体部分所形成电化学腐蚀原电池的负极/阳极上进行,即在法兰结构的螺栓部位上进行,导致法兰结构的螺栓部分腐蚀严重,如图1所示。

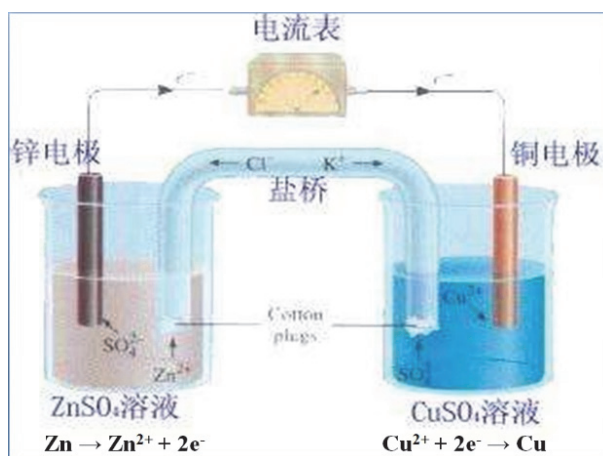


图6 Zn-Cu原电池模型示意图

6 应对措施

本教学实验的实验报告要求学生在数据处理和结果讨论基础上, 结合自己的理解, 从多个角度提出应对法兰结构腐蚀的措施。其中一些合理的应对策略包括: (1) 从开路电位和自腐蚀电位的角度, 可以选择比盘体所用材料电位更高的材料制造螺栓, 避免两者之间形成“大阴极-小阳极”; (2) 从整个屏蔽的角度, 可以在螺栓及其相连的盘体表面涂装防腐涂料, 避免整个法兰结构的暴露; (3) 从局部绝缘的角度, 可以在螺栓和盘体之间放置橡胶垫片, 避免两者之间形成电流回路; 等等。

“电化学腐蚀原电池综合教学实验”围绕化工安全与环保课程知识点“化学工业危险因素”中的“设备缺陷问题”开展。除此之外, 围绕“化学工业危险因素”中的“对加工物质的危险性认识不足问题”, 可以开展“硝化废料受热自燃综合教学实验”, 此实验基于2019年发生在江苏省盐城市响水县的3·21事故。围绕“化学工业危险因素”中的“误操作问题”, 可以开展“合成氨工艺氨气微量泄露紧急处理综合教学实验”, 此实验基于学生在实习中遇到的危险化学品“跑冒滴漏”现象。

上述教学实验都可以依托“三实一创”实践教育模式分阶段在实习、实训和实验三个实践教育环节中进行而不占用理论教学的学时。实验教学为学生提供运用理论教学所学知识解决实际问题的机会; 同时, 在实验教学中, 准备工作和分析测试由学生自己动手完成可以提高学生的实验技能, 数据处理和结果讨论要求学生将实验教学所得结果与理论教学所学知识进行结合可以提高学生的综述素质和能力, 从而更好地达到实验教学的教學目的以及整个课程的教学目标。通过与学生进行深入交流, 学生对在化工安全与环保课程中开展教学实验是认可的、对在“三实一创”各环节进行教学实验也是接受的。

参 考 文 献

- [1] 教育部高等学校教学指导委员会. 普通高等学校本科专业类教学质量国家标准. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 2018.
- [2] 中国工程教育专业认证协会化工与制药类、生物工程类及相关专业补充标准. [2024-01-06].
<https://www.cceaa.org.cn/gcyjzrzh/rzcxjzb/gcyjzrbz/18gzylybcbz/hgyzylswgcljxgzybcbz/index.html>
- [3] 熊芸, 喻发全, 刘生鹏, 高友智, 金放. 大学化学, 2020, 35 (10), 50.
- [4] 勾国鸿, 张根林, 童延斌, 王荣杰, 陈良, 党艳艳. 大学化学, 2021, 36 (3), 2010041.
- [5] 于传浩, 蔡超, 付艳峰, 周耀胜, 祝宏. 教育教学论坛, 2019, No. 28, 105.
- [6] 许文, 张毅民. 化工安全工程概论. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2015: 4-6.
- [7] 张文会, 雷传文, 潘博文, 周英. 大学化学, 2023, 38 (5), 107.
- [8] 胡会利, 李宁. 电化学测量. 第1版. 北京: 国防工业出版社, 2022: 39-86.
- [9] 杜艳芳. 大学化学, 2019, 34 (6), 35.
- [10] 林玉珍. 金属腐蚀与防护简明读本. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2019: 13-14.