

交换性离子和 pH 值对酸性土壤腐蚀的影响

席艳君 孙 成 张淑泉 高立群

中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016

摘要 研究了交换性酸度总量、交换性 H^+ 、交换性铝对 A3 钢在酸性土壤中的腐蚀影响. 结果表明:深圳土作为酸性土,它的缓冲性能很强,加不同 pH 的硝酸,对其 pH 值影响不大;随硝酸的 pH 的增加,交换性铝、交换性酸度总量、交换性 H^+ 有相对减小的趋势,腐蚀速率增大. 当土壤 pH 约为 4 时,阴极过程发生变化,由氧放电转为氢放电.

关键词 酸性土壤腐蚀 交换性酸度总量 交换性 H^+ 交换性铝 pH 值

中图分类号 TG172.4 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0343-03

EFFECT OF EXCHANGEABLE IONS AND TOTAL ACIDITY ON CORROSION OF MILD STEEL IN ACIDIC SOIL

XI Yanjun, SUN Cheng, ZHANG Shuquan, GAO Liqun

State Key Lab. for Corrosion and Protection, Institute of Metal
Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT Effect of exchangeable total acidity, H^+ and aluminum in acidic soil on corrosion of A3 steel is studied. The results show that acidic soil at Shenzhen area shows a buffering performance to a certain extent and the addition of acid to the soil has little influence on its pH value. What's more, with increasing of pH of the acid, the content of exchangeable total acidity, H^+ and aluminum decreases, at the same time corrosion rate increases. When the pH value of soil is 4, the reaction process of the cathode from oxygen discharging, transforms in to hydrogen discharging.

KEY WORDS acidic soil corrosion, exchange total acidity, exchange H^+ , exchangeable ions pH

土壤酸度与酸性土壤腐蚀密切相关. 从美国国家标准局的埋地实验所积累的数据中可以看到, NBS 早就将总酸度列为影响因素的考察对象, Denison 和 Hobbs^[1]也进行了一系列酸性土壤实验,并得出结论,在美国酸性土壤中,在他们的实验条件下,腐蚀速率与土壤酸度成正比. 我国对总酸度影响规律的研究很少. 本文将对比做一些研究.

1 实验方法

1.1 实验步骤

取原深圳土放入烘箱中,在 105℃ 烘 3 h,取出后用研钵研碎,过 1 mm 筛. 以 1:2.5 的量向土样中加入蒸馏水用电位法测定土样的 pH. 加水使土样饱和,用电化学测试系统 M273 测 A3 钢在此饱和土样中的腐蚀速率. 在原深圳土中分别加入不同 pH 值的硝酸,分

别放入烘箱中烘干,研碎,过筛,仍以 1:2.5 测土样的 pH 值,并测 A3 钢在饱和土样中的腐蚀速率.

用环氧涂封 A3 钢,暴露面积为 1 cm²,表面用乙醇清洗. 辅助电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解槽和参比电极之间用盐桥连通,鲁金毛细管尽量靠近工作电极表面.

向土样中加入不同量的酸,用滴定法分别测交换性酸和交换性铝.

1.2 交换性酸度总量、交换性 H^+ 、交换性铝测定方法
配制 1 N 的 KCl 溶液,0.002 N 的 NaOH 和 3.5% 的 NaF 溶液.

测定方法:称取烘干土样 5.00 g,放在铺好滤纸的漏斗内. 用 1N 的 KCl 溶液少量多次淋洗土样,滤液接在 250 ml 的容量瓶中,近刻度时用 1N 的 KCl 溶液定容. 吸取滤液 100 ml 于 250 ml 三角瓶中,加热,以酚酞作指示剂,趁热用 0.002 N 的 NaOH 标准液滴定至微红色,记下 NaOH 用量 (V_1). 另取一份 100ml 滤液于 250 ml 三角瓶中,加热,趁热加入过量的 NaF 3.5% 溶液约 1ml,使与滤液中的交换性

铝离子形成络合离子 $[AlF_6]^{3-}$ 。冷却后以酚酞作指示剂,用 0.002 N 的 NaOH 滴定至微红色,记下 NaOH 用量 (V_2)。用同样方法做空白,分别记取 NaOH 用量 (V_0 和 V_1)。计算公式:

$$A. \text{ 交换性酸总量, me/100g} = (V_1 - V_0) N \cdot 100 / W$$

$$B. \text{ 交换性 } H^+, \text{ me/100g} = (V_2 - V_0) N \cdot 100 / W$$

$$\text{交换性 } Al^{3+}, \text{ me/100g} = A - B$$

式中:me 为毫克当量;N 为 NaOH 标准液的当量浓度;为分取系数 = 250/100 = 2.5;W 为烘干土样重量(g)。

2 结果与分析

2.1 不同含水量对腐蚀速率的影响

从表 1 可以明显看出:对于深圳土,当含水量在 35% 时, A3 钢的 R_p 值最小,腐蚀速度最大。当含水量低于 35% 时,腐蚀速度随着含水量的增加而增加;当含水量高于 35% 时,腐蚀速度随着含水量的增加而减小。

水分是使土壤成为电解质,造成电化学腐蚀的首要条件。A3 钢在深圳土壤中腐蚀,形成一个腐蚀电池,在含水量低时,含水量的增加,使腐蚀电池回路中的电阻降低,腐蚀速率增加;直到某一临界值,土壤中可溶盐全部溶解,回路电阻达到最小;进一步提高含水量,不但可溶盐浓度降低,而且土壤胶粒膨

Table 1 Corrosion rate in various moisture soil

含水量, mass %	20	30	35	40	50	60
$I, \mu A/cm^2$	0.9142	9.066	14.23	12.78	6.935	2.313
R_p, k	23.75	2.395	1.526	1.699	3.131	9.812

Table 2 Relation of exchangeable ion, pH, cathode Tafel slope and corrosion rate

所加酸的 pH	0.82	2.82	4.82	5.12	5.82	6.12
土壤 pH 值	4.05	5.43	5.42	5.35	6.63	5.78
交换性铝 me/100 g	1.078	0.077	0.058	0.028	0.023	0.018
交换性酸度总量 me/100 g	2.395	0.159	0.093	0.329	0.094	0.083
交换性 H^+ me/100 g	1.417	0.082	0.035	0.301	0.071	0.065
腐蚀速率 $\mu A/cm^2$	0.7795	23.48	32.01	13.64	27.03	49.88
Bc, mV	48.57	345.3	373.1	272.0	658.8	515.5

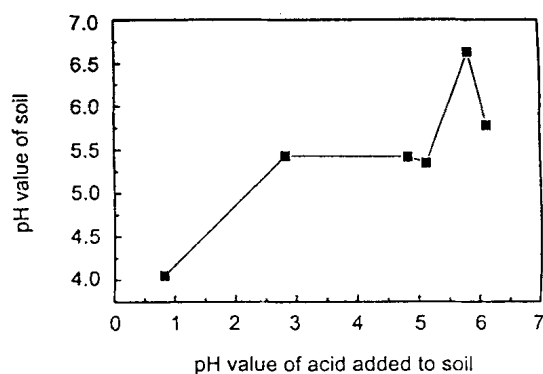


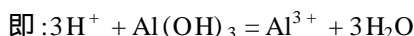
Fig. 1 Relation of pH value of soil and pH of acid added to soil

胀,孔隙变小,透气能力下降,氧的去极化作用减慢,土壤腐蚀速度降低。

2.2 交换性酸度总量、交换性 H^+ 、交换性铝

从表 2 和图 1 中,可以看到,所加酸度不同对土壤 pH 影响不大,这是因为酸性土壤有很强的缓冲性能,当加进一定量的酸后,土壤表现出它的酸沉降能力,加入的 H^+ 与土壤中的阳离子发生交换,使土壤宏观表现出的 pH 值仍然保持在原来的值,当加入的酸超过一定的 pH 值,也就是超过土壤的酸沉降能力,土壤 pH 值发生变化。

交换性酸总量包括交换性 H^+ 和潜在性酸,它和水解性酸处于动态平衡,潜在性酸随时可被氧化生成活性酸,降低土壤 pH 值,进入土壤胶粒交换基,成为交换性酸^[2,3]。当 pH 值低于 6 时,土壤中矿物质会释放出碱金属和碱土金属离子而消耗质子,硅酸盐接受质子的速度随质子活度的增加 (pH 的降低) 而有限增加,当土壤进一步酸化时,土壤盐基饱和度的降低迫使自由氢离子与土壤中的铝反应,进入铝缓冲范围,



土壤中铝氧化物或氢氧化物的含量总是有限的,尤其是表层土壤在较高酸沉降输入通量的冲击下,往往会耗尽,此时,铁的氧化物或氢氧化物开始与氢离子发生反应,铝离子仅仅来源于硅酸盐矿物的风化。铝是酸性土壤中的重要元素,尤其是我国酸性土主要分布在东南沿海一带,铝的含量尤为突出。当加入一定量的酸后,活性铝化合物比较容易释放 Al^{3+} 。



则溶液中 Al^{3+} 及其和土体表面交换性铝的数量增加^[4,5]。当进行中和滴定时,对过滤液加热使之沸腾 5 分钟,滴入酚酞试剂,溶液变红。可见,二氧化碳形成的酸在深圳酸性土中所占比例不能忽略。

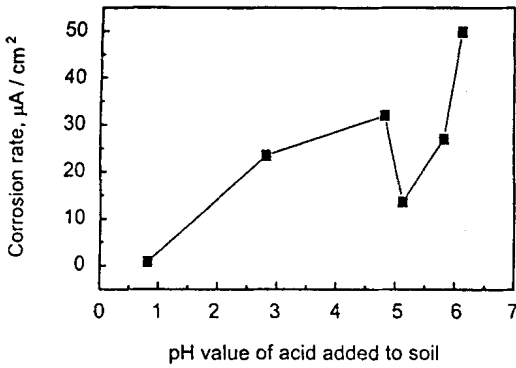


Fig. 2 Relation of corrosion rate and pH of acid added to soil

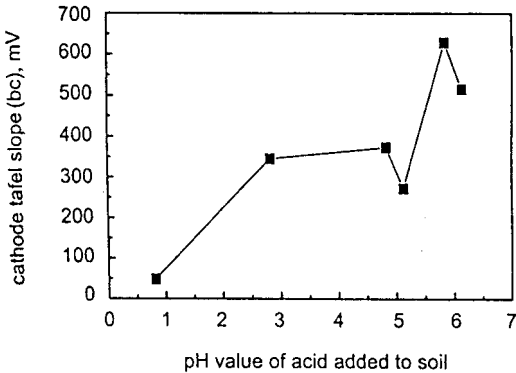


Fig. 3 Relation of cathode Tafel slope and pH of acid added to soil

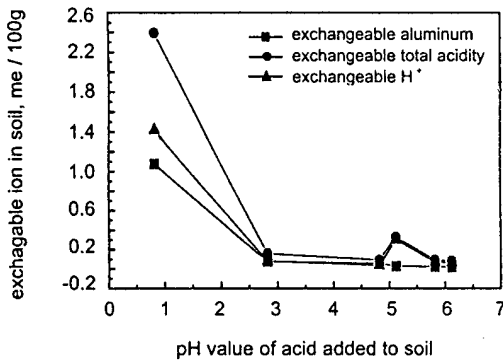


Fig. 4 Relation of exchangeable ion and pH value of acid added to soil

从所测结果中,看到当加 pH 为 0.82 的酸后土壤 pH 为 4.05 时,阴极塔菲尔斜率为 48.57 mV,当铁在酸溶液中进行活性溶解时,阴极析氢反应的塔菲尔斜率为 0.04 V ~ 0.12 V 之间,析氢反应机理有四种情况:

- (1) 快电化学步骤 + 慢复合脱附步骤
- (2) 快电化学步骤 + 慢电化学脱附步骤
- (3) 慢电化学步骤 + 快复合脱附步骤

(4) 慢电化学步骤 + 快电化学脱附步骤

当析氢机理为第二种时,即氢离子放电速度很快,可以近似认为处于平衡,接着的电化学脱附反应是整个反应的速度控制步骤,阴极塔菲尔斜率约为 0.4 V,因此,当加 pH 为 0.82 的酸,使土壤 pH 值为 4 时,阴极析氢反应为主,反应机理为第二种.而向土壤中加入 2.84、4.82、5.12、5.82 的酸,进行腐蚀测试,阴极塔菲尔斜率都很大,处于氧浓差极化控制.

从图 2 和图 3 中,能看出交换性铝、交换性 H⁺、交换性酸度总量微小变化,都能引起腐蚀速率的变化.酸性土壤中加不同 pH 值的酸,由于酸性土的缓冲性能,土壤的 pH 值大都维持在 4 ~ 6 之间,变化不大,而交换性铝、交换性酸度总量、交换性 H⁺ 则有一定的变化(见图 4).最为明显的是当土壤 pH 为 4.05 时,交换性离子远远大于其它 pH 值土壤中的交换性离子,而腐蚀速率又远远小于其他 pH 值时的腐蚀速率,这种现象有可能是当 pH 值为 4.05 时,酸性土壤的缓冲性能达到一个临界值,而阴极过程也发生变化,阴极过程由氧放电转变为氢放电.再就是从图 2 和图 3 知道,腐蚀速率随交换性酸度总量、交换性 H⁺ 和交换性铝的增大而减小,随其减小而增大.因此,评价某一种酸性土壤腐蚀性仅仅考虑交换性酸度总量、交换性 H⁺、交换性铝和土壤 pH 值的任意一项是远远不够的.

3 结论

深圳土作为酸性土,其缓冲性能很强,加不同 pH 值的硝酸,对其 pH 值影响不大;在酸性土中,阴极氧放电还是氢放电是以土壤 pH 4.05 为界限的;当土壤 pH 4.05 时,土壤中交换性离子明显增大,而腐蚀速率明显小于 pH 值大于 4 的土壤;随所加酸的 pH 的增加,交换性铝、交换性酸度总量、交换性 H⁺ 有相对减小的趋势,腐蚀速率增大;评价某一种酸性土壤腐蚀性必须综合考虑交换性酸度总量、交换性 H⁺、交换性铝和土壤 pH 值等多种因素.

参考文献:

- [1] Melvin Romanoff. Underground corrosion, National committee of standards, 15 - 34, 149 - 158, 1957
- [2] 徐仁扣. 土壤, 1998, 4: 214
- [3] 邵宗臣. 土壤, 1997, 5: 246
- [4] 刘兆辉, 王尊亲. 土壤学报, 1992, 29(4): 401
- [5] 田仁生. 环境科学, 1998, 11(6): 81