

DOI: 10.11779/CJGE201611017

# 硫酸钠溶液在降温结晶过程中的盐胀与冻胀

李星星<sup>1, 2</sup>, 王思敬<sup>1</sup>, 肖锐铨<sup>1</sup>, 程东幸<sup>3</sup>, 严福章<sup>4</sup>

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所中国科学院页岩气与地质工程重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 中国电力工程顾问集团西北电力设计院有限公司, 陕西 西安 710075; 4. 国网北京经济技术研究院, 北京 102209)

**摘要:** 在降温过程中, 硫酸钠溶液溶解度降低, 硫酸钠结晶析出。当温度降低到一定温度时, 除硫酸钠结晶外, 溶液中的水也结晶析出。溶液在孔隙中的结晶是导致孔隙介质变形与破坏的主要原因。为探明孔隙介质中溶液结晶导致孔隙介质变形与破坏机理, 构建了  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  二元体系在降温结晶过程中的体积变化率计算方法。该方法依据  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  二元体系中各相态的平衡浓度计算各相态在不同温度下的含量, 进而根据该温度条件下溶液及晶体体积计算体系的体积变化。计算结果与前人试验结果比较发现, 计算方法能很好地预测  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  二元体系在平衡态转化过程中盐胀与冻胀量。此外, 在降温冻结过程中, 盐胀率远远小于冻胀率; 当晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  时, 盐胀阶段的体积增长率较小, 而冻胀阶段体积急剧增长。

**关键词:** 硫酸钠溶液; 温度; 结晶; 盐胀; 冻胀

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2016)11-2069-09

**作者简介:** 李星星(1984-), 男, 博士研究生, 主要从事岩土工程等方面的研究工作。E-mail: shuiruohan\_1984@163.com。

## Saline expansion and frost heave of sodium sulfate solution during cooling crystallization process

LI Xing-xing<sup>1, 2</sup>, WANG Si-jing<sup>1</sup>, XIAO Rui-hua<sup>1</sup>, CHENG Dong-xing<sup>3</sup>, YAN Fu-zhang<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Shale Gas and Geoengineering, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Northwest Electric Power Design Institute Co., Ltd of China Power Engineering Consulting Group, Xi'an 710075, China; 4. State Power Economic Research Institute, Beijing 102209, China)

**Abstract:** During cooling process, solubility of sodium sulfate decreases, and part of sodium sulfate in the solution precipitates and crystallizes. When the temperature is lower than the specific temperature, in addition to crystallization of sodium sulfate, liquid water also precipitates as ice. The crystallization of the aqueous solution in porous medium induces the deformation and failure of porous medium, such as saline expansion and frost heave deformation of saline soils with sulfate sodium, salt efflorescence of wall painting, degradation of stone and concrete, etc. To study the deformation and failure mechanism of porous medium with saline solution during cooling process, the method for calculating the volumetric change rate of the system of  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  during cooling process is proposed. In the procedure of calculation, the content of phases is determined according to the equilibrium concentration of phases in the system,  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ , and the volume of the phases is added to calculate volumetric change rate of the system. Compared with the existing tests, the proposed method can successfully predict the volumetric change rate. The saline expansion rate is smaller than frost heave rate during cooling process. In addition, when heptahydrate sodium sulfate crystallizes and precipitates during at the saline expansion stage, the volumetric change ratio is relatively small, but the volumetric change abruptly increases at the frost heave stage.

**Key words:** sodium sulfate solution; temperature; crystallization; saline expansion; frost heave

## 0 引言

硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )在孔隙介质中结晶往往导致孔隙介质的变形与破坏。硫酸钠盐渍土盐胀冻胀变形导致路面、墙体发生变形破坏, 如盐渍土地区公路路面鼓包开裂<sup>[1]</sup>、机场路面鼓胀开裂<sup>[2]</sup>、建筑物墙体及地坪开裂<sup>[3]</sup>等。酥碱病害严重威胁着古代壁画的保存。

敦煌莫高窟壁画酥碱病害研究发现, 在环境温湿度变化过程中可溶盐类氯化钠( $\text{NaCl}$ )和硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

基金项目: 科技部支持计划课题(2014BAK16B02); 国家电网公司科技项目(41560950); 博士后科学基金项目(2014M550837)  
收稿日期: 2015-07-01

频繁地结晶与溶解是导致壁画酥碱的主要原因<sup>[4-6]</sup>。氯化钠(NaCl)在壁画病害表现形式上以点状疱疹为主;而硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)在壁画盐害的表现形式以粉状酥碱为主,如壁画较大面积的空鼓、地仗层酥松等<sup>[7]</sup>。同时,盐结晶是导致石材或混凝土材料破坏的重要原因。在自然环境条件下,硫酸钠是导致石材或混凝土材料破坏最严重的盐<sup>[8]</sup>。

目前,学者对硫酸钠结晶诱发孔隙介质变形与破坏规律进行了大量的试验研究。对盐渍土盐胀-冻胀率规律有了基本的认识:粗颗粒含量越大,土体盐胀-冻胀变形量越小<sup>[9-12]</sup>;土体初始密度对硫酸盐渍土盐胀-冻胀变形的影响存在两个临界值<sup>[13]</sup>;含水率对硫酸盐渍土盐胀率的影响存在一个临界值,当含水率大于该临界时盐胀率随含水率增大而减小,反之,随着含水率的增大而增大<sup>[14-15]</sup>;随着含盐量的增加,土体冻结温度降低<sup>[16]</sup>,起胀温度升高、变形量增大<sup>[17]</sup>;降温速率越小,盐渍土的变形越大,盐渍土变形率与降温速率基本成幂函数关系<sup>[18-19]</sup>;上覆荷载抑制土体变形<sup>[15]</sup>。

盐溶液在孔隙介质中的物理化学演化过程是研究盐结晶诱发孔隙介质变形与破坏的基础。国内外学者对盐溶液物理化学演化过程进行了一定的探索研究。Steiger等<sup>[20]</sup>对Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O在不同温度条件下的相平衡浓度进行了研究总结。靳治良等<sup>[21]</sup>对三元体系NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O在不同温度条件下的相平衡浓度进行试验研究。万旭升<sup>[22]</sup>通过试验研究了硫酸钠溶液和硫酸钠盐渍土中芒硝的析出规律及各自的冻结温度。Rijniers等<sup>[23]</sup>利用核磁共振技术发现硫酸钠溶液盐胀阶段的晶体为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O。邓友生等<sup>[24]</sup>通过试验研究了硫酸钠溶液盐胀冻胀规律。

为了探索孔隙介质中溶液结晶导致孔隙介质变形与破坏机理,有必要对不同浓度的溶液体系在降温过程中的体积变化规律进行定量描述,以及结晶类型对体积变化的影响进行研究。

## 1 理论基础

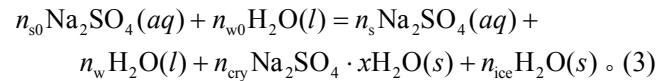
盐溶液溶质浓度可以用质量摩尔浓度 $m$ (mol/kg)或质量分数 $w_i$ (%)表示,计算公式如下:

$$m = \frac{1000n_s}{n_w M_w}, \quad (1)$$

$$w_i = \frac{n_s M_s}{n_w M_w + n_s M_s} \times 100, \quad (2)$$

式中, $n_s$ ,  $n_w$ 分别为溶液中溶质,溶剂水的摩尔数, $M_s$ ,  $M_w$ 分别为溶液中溶质、溶剂水的摩尔质量。为方便计算硫酸钠溶液体积随着温度的变化,本文一律采用质量摩尔浓度。

设硫酸钠溶液初始浓度为 $m_0$ ,在降温过程中盐溶液浓度变为 $m$ ,同时Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>· $x$ H<sub>2</sub>O(s)或H<sub>2</sub>O(s)晶体产生,此过程表示如下:



当 $T=T_0$ ,溶液体积为

$$V_{\text{aq}}^0 = n_{w0} V_w + n_{s0} V_\phi. \quad (4)$$

当 $T<T_0$ ,溶液及晶体的体积为

$$V = n_w V_w + (n_{s0} - n_{\text{cry}}) V_\phi + n_{\text{cry}} V_{\text{cry}} + (n_{w0} - n_w - x n_{\text{cry}}) V_{\text{ice}}. \quad (5)$$

式中 $T$ 为温度; $n_{s0}$ ,  $n_{w0}$ 分别为温度 $T=T_0$ 时,溶液中硫酸钠与水的摩尔数; $x$ 为硫酸钠晶体中水的化学计量数(当 $x=0$ 时,晶体为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;当 $x=7$ 时,晶体为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O;当 $x=10$ 时,晶体为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O); $n_w$ ,  $n_{\text{cry}}$ 分别为温度 $T$ 时,溶液中水与硫酸钠晶体的摩尔数; $V_\phi$ ,  $V_w$ ,  $V_{\text{cry}}$ ,  $V_{\text{ice}}$ 分别为在温度 $T$ 条件下质量摩尔浓度为 $m$ 的硫酸钠溶液溶质的表观摩尔体积、溶剂水的摩尔体积、硫酸钠晶体摩尔体积及冰的摩尔体积。

则在温度 $T_0$ 到 $T$ 的降温过程中,溶液的体积变化率为

$$\eta = \frac{V - V_{\text{aq}}^0}{V_{\text{aq}}^0}. \quad (6)$$

式(6)反映了降温过程中硫酸钠溶液的体积变化率。

## 2 硫酸钠溶液平衡浓度

自然界硫酸钠主要有3种晶体形态,十水硫酸钠(俗称芒硝,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O),七水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, V)。许多学者对硫酸钠在不同温度条件下各相溶解平衡浓度进行了研究。Steiger<sup>[20]</sup>对前人在这方面的研究进行了系统总结,重新绘制了硫酸钠溶液的各相溶解平衡图,但是并未明确给出各相在不同温度下的平衡浓度计算公式。为了方便计算硫酸钠溶液在降温过程中晶体产物的类型及数量,本文根据前人试验数据<sup>[25-30]</sup>,对各相在不同温度条件的平衡浓度进行拟合,结果如下(见图1):

硫酸钠溶液与冰的平衡浓度为

$$m_{\text{ice}} = 417.69703 - 74.46427 \ln T; \quad (7)$$

硫酸钠溶液与芒硝的平衡浓度为

$$m_{\text{mir}} = 0.13792 + 0.16107 \exp\left(\frac{T - 270.15}{11.5}\right); \quad (8)$$

硫酸钠溶液与七水硫酸钠的平衡浓度为

$$m_{\text{hep}} = -25.136 + 0.0965T; \quad (9)$$

硫酸钠溶液与无水硫酸钠的平衡浓度为

$$m_{\text{the}} = 4.33485 - 0.31248 \ln(T - 293.15). \quad (10)$$

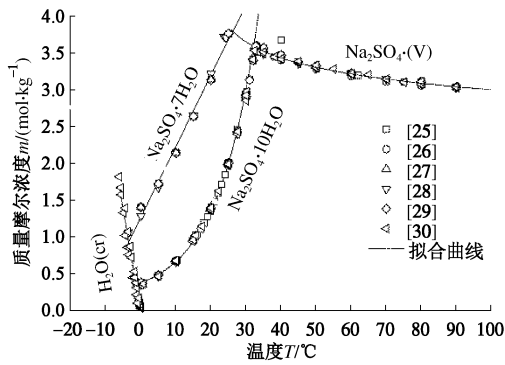


图 1 硫酸钠溶液各相溶解平衡浓度

Fig. 1 Solubility of phases in sodium sulfate solution

### 3 降温过程中体积变化率

#### 3.1 硫酸钠溶液的体积特性

硫酸钠溶液的体积可以表示为

$$V = n_w V_w + n_s V_\phi \quad (11)$$

溶剂水的摩尔体积可通过水的密度公式计算获得。水在  $(-30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C})$  的密度可以表示为<sup>[31]</sup>

$$\rho_0 = (0.99983952 + 16.945176 \times 10^{-3} \times T_c - 7.9870401 \times 10^{-6} T_c^2 - 46.170461 \times 10^{-9} T_c^3 + 105.56302 \times 10^{-12} T_c^4 - 280.54253 \times 10^{-15} T_c^5) / (1 + 16.879850 \times 10^{-3} T_c) \quad (12)$$

式中,  $T_c$  为摄氏温度。

而溶质的表观摩尔体积  $V_\phi$  可以利用基于 Pitzer 模型建立的经验关系进行计算<sup>[32]</sup>:

$$V_\phi = V_{MX}^0 + v_{MX} z_M z_X \left( \frac{A_\gamma}{2b} \right) \ln(1 + bI^{1/2}) + 2RT v_M v_X m (B_{MX}^V + m v_M z_M C_{MX}) \quad (13)$$

式中  $V_{MX}^0$  为理想溶液的表观摩尔体积,  $v_M$ ,  $v_X$  分别为溶质分子中阳离子数和阴离子数,  $v_{MX} = v_M + v_X$ ;  $z_M$ ,  $z_X$  分别为阳离子和阴离子的电荷数;  $R$  为理想气体常数,  $R = 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $m$  为溶质的质量摩尔浓度;  $T$  为开尔文温度 (K),  $T = T_c + 273.15$ ;  $I$  为电解质溶液离子强度,

$$I = \frac{1}{2} (m_M z_M^2 + m_X z_X^2) \quad (14)$$

$A_\gamma$  为 Deby-Huckel 常数<sup>[33-34]</sup>, Krumgalz 等<sup>[35]</sup>提出经验计算公式:

$$A_\gamma = 1.50415 + 1.3421 \times 10^{-2} T_c + 3.0591 \times 10^{-5} T_c^2 + 1.15588 \times 10^{-6} T_c^3 - 5.2393 \times 10^{-9} T_c^4 + 2.6561 \times 10^{-11} T_c^5 \quad (15)$$

$B_{MX}^V$  为 Pitzer 模型经验函数,

$$B_{MX}^V = \beta_{MX}^{(0)V} + \beta_{MX}^{(1)V} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)V} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (16)$$

其中,

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1+x) \exp(-x)] \quad (17)$$

对于硫酸钠溶液, 系数  $b = 1.2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$ ,  $\alpha_1 = 1.2$ ,  $\alpha_2 = \beta_{MX}^{(2)V} = 0$ ,  $V_{MX}^0$ ,  $\beta_{MX}^{(0)V}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)V}$ ,  $C_{MX}^V$  为待定的 Pitzer 模型参数。

国外许多学者基于 Pitzer 模型对硫酸钠溶液的表观摩尔体积进行了研究, 提出了各自的模型参数。Krumgalz 等<sup>[35]</sup>模型参数的可应用于温度为  $15^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 。Clegg 等<sup>[36]</sup>模型参数的可应用于温度为  $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 。Zezin 等<sup>[37]</sup>模型参数的可应用于温度为  $25^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ , 压强为  $0 \sim 70 \text{ MPa}$ , 浓度为  $0 \sim 1.2 \text{ mol/kg}$ 。

与 Boris 和 Clegg 模型相比, Denis Zezin 模型参数中, 并未直接给出  $V_{MX}^0$  函数表达式, 而是通过浓度为  $m_r = 1.5 \text{ mol/kg}$  的溶液体积换算而得, 表达式如下:

$$V_{MX}^0 = \frac{V(m_r) - V_w}{n_r} - v_{MX} z_M z_X \left( \frac{A_\gamma}{2b} \right) \ln(1 + bI_r^{1/2}) - 2RT v_M v_X m_r (B_{MX}^V + m_r v_M z_M C_{MX}) \quad (18)$$

Denis Zezin 模型参数的函数类型如下:

$$f = b_1 + b_2 \ln \frac{T}{T_r} + b_3 \left( \frac{T - T_r}{T_r} \right) + b_4 \left( \frac{T_0}{620 - T} \right) + b_5 \left( \frac{T_0}{T - 227} \right) + 2 \left( \frac{p}{p_0} \right) \left[ b_6 + b_7 \ln \frac{T}{T_r} + b_8 \left( \frac{T - T_r}{T_r} \right) + b_9 \left( \frac{T_0}{620 - T} \right) + b_{10} \left( \frac{T_0}{T - 227} \right) \right] \quad (19)$$

$$\frac{V(m_r)}{n_r} = b_1 + b_2 \left( \frac{T}{T_0} \right) + b_3 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 + b_4 \left( \frac{T}{T_0} \right)^3 + b_5 \left( \frac{p}{p_0} \right) + b_6 \left( \frac{p}{p_0} \right) \left( \frac{T}{T_0} \right) + b_7 \left( \frac{p}{p_0} \right) \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 + b_8 \left( \frac{p}{p_0} \right)^2 + b_9 \left( \frac{p}{p_0} \right)^2 \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad (20)$$

式中,  $n_r = 1.5 \text{ mol}$ ,  $T_r = 298.15 \text{ K}$ ,  $T_0 = 1 \text{ K}$ ,  $p_0 = 1 \text{ MPa}$ ,  $V_w$  为  $1 \text{ kg}$  水在温度  $T$  的体积。本文主要研究标准大气压下硫酸钠溶液体积的变化率, 因此取  $p_0 = 0.101325 \text{ MPa}$ 。具体参数见表 1 (通过比较发现, 原文参数有误, 通过与作者的沟通, 对原文参数进行了校正)。

通过翻阅文献<sup>[37~64]</sup>, 查得硫酸钠溶液密度数据 1606 个, 其范围为压强  $0.1 \sim 70 \text{ MPa}$ , 温度  $0^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ , 浓度  $0 \sim 2.73 \text{ mol/kg}$  (见表 2)。由于介质所处的环境温度一般小于  $60^\circ\text{C}$ , 且处于标准大气压条件 ( $0.101325 \text{ MPa}$ )。上述数据中温度为  $0 \sim 60^\circ\text{C}$ , 压强为标准大气压的溶液密度试验数据共 713 个, 见图 2。

表 1 Denis Zerin 模型参数  
Table 1 Model parameters calculated by Denis Zerin

| 参数       | $V_{MX}^0$                | $\beta_{MX}^{(0)V}$       | $\beta_{MX}^{(1)V}$       | $C_{MX}^V$                |
|----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $b_1$    | $6.05954 \times 10^{-4}$  | $1.81948 \times 10^{-2}$  | $-9.02041 \times 10^{-5}$ | $7.85265 \times 10^2$     |
| $b_2$    | $-1.33035 \times 10^{-2}$ | $-1.22328 \times 10^{-1}$ | $2.23418 \times 10^{-3}$  | $-9.20087 \times 10^{-1}$ |
| $b_3$    | $1.82630 \times 10^{-5}$  | $4.13138 \times 10^{-4}$  | $7.54851 \times 10^{-8}$  | $2.28824 \times 10^{-3}$  |
| $b_4$    | $2.40232 \times 10^{-1}$  | $-4.38235$                | $-1.26843 \times 10^{-1}$ | $-7.31316 \times 10^{-7}$ |
| $b_5$    | $-6.77293 \times 10^{-2}$ | $-1.64437 \times 10^{-1}$ | $3.42505 \times 10^{-2}$  | $-6.61264 \times 10^{-1}$ |
| $b_6$    | $-5.75614 \times 10^{-6}$ | $-3.30824 \times 10^{-5}$ | $-4.63903 \times 10^{-6}$ | $3.58390 \times 10^{-3}$  |
| $b_7$    | $3.61020 \times 10^{-4}$  | $-2.45357 \times 10^{-4}$ | $-3.60229 \times 10^{-5}$ | $-6.66318 \times 10^{-6}$ |
| $b_8$    | $-8.08348 \times 10^{-7}$ | $-1.11329 \times 10^{-6}$ | $6.77063 \times 10^{-8}$  | $-1.94421 \times 10^{-3}$ |
| $b_9$    | $-1.28047 \times 10^{-3}$ | $4.58964 \times 10^{-2}$  | $9.04198 \times 10^{-4}$  | $6.09792 \times 10^{-6}$  |
| $b_{10}$ | $5.36298 \times 10^{-4}$  | $-8.40841 \times 10^{-3}$ | $1.59321 \times 10^{-4}$  | —                         |

表 2 硫酸钠溶液密度试验数据汇总

Table 2 Summary of experimental data of density of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

| 点数  | 浓度<br>/(mol·kg <sup>-1</sup> ) | 温度<br>/°C    | 压强<br>/MPa | 文献     |
|-----|--------------------------------|--------------|------------|--------|
| 98  | 0.1001~1.2108                  | 25~250       | 0.1~70     | 文献[37] |
| 17  | 0.035~1.986                    | 20           | 0.101325   | 文献[38] |
| 168 | 0.1,0.5,1                      | 5~60         | 0.101325   | 文献[39] |
| 64  | 0.052~1.624                    | 15~45        | 0.101325   | 文献[40] |
| 120 | 0.0711~2.2232                  | 0~100        | 0.101325   | 文献[41] |
| 67  | 0.101~2.067                    | 35~95        | 0.101325   | 文献[42] |
| 80  | 0.00259~0.72018                | 0~35         | 0.101325   | 文献[43] |
| 52  | 0.003~1.004                    | 0~50         | 0.101325   | 文献[44] |
| 44  | 0.05~1.5                       | 15~55        | 0.101325   | 文献[45] |
| 32  | 0.01~0.15                      | 25~175       | 0.101325   | 文献[46] |
| 108 | 0.0578~0.3303                  | 20.84~202.66 | 2~10.25    | 文献[47] |
| 134 | 0.0048~1.0032                  | 25.05~299.52 | 9.92~30.57 | 文献[48] |
| 10  | 0.092~1.00                     | 25           | 0.101325   | 文献[49] |
| 200 | 0.088~1.116                    | 18.16~300    | 2.44~39.79 | 文献[50] |
| 126 | 0.783~1.502                    | 24.96~199.87 | 1.1~68.6   | 文献[51] |
| 8   | 0.06~1.96                      | 25           | 0.101325   | 文献[52] |
| 9   | 0~1.96                         | 25           | 0.101325   | 文献[53] |
| 28  | 0.0333~1.2026                  | 25~150       | 0.101325   | 文献[54] |
| 17  | 0.069~2.73                     | 25~30        | 0.101325   | 文献[57] |
| 2   | 0.84~1.96                      | 25           | 0.101325   | 文献[58] |
| 45  | 0~0.204                        | 15~35        | 0.101325   | 文献[59] |
| 24  | 0.1~0.69                       | 10~25        | 0.101325   | 文献[60] |
| 96  | 0~0.5                          | 25~300       | 10~30      | 文献[61] |
| 17  | 0.5~2.254                      | 10~70        | 0.101325   | 文献[62] |
| 5   | 0.09~0.5                       | 25           | 0.101325   | 文献[63] |
| 35  | 0.05~1                         | 50~200       | 2.026500   | 文献[64] |

利用上述数据(713)分析比较上述 3 种模型。采用 3 种模型参数计算的溶液体积相对误差  $\varepsilon$  见图 3。从图 3 可以发现, Boris 及 Clegg 模型参数计算溶液体积相对偏差较大, 随着浓度的增加而增加, 最大误差达到 2.5%; 而 Denis Zerin 模型参数计算结果相对较好, 最大误差在 1.0% 内。可见用 Denis Zerin 模型计算的溶液体积变化率误差最大为 1.0%。造成上述的原

因可能为: Denis Zerin 并未直接给出理想稀溶液表观摩尔体积, 而是通过间接的计算获得。通过以上比较, 可见利用 Denis Zerin 模型参数能较好地预测不同温度条件下溶液的体积。因此, 计算溶液在不同温度条件下的体积时采用 Denis Zerin 模型参数。

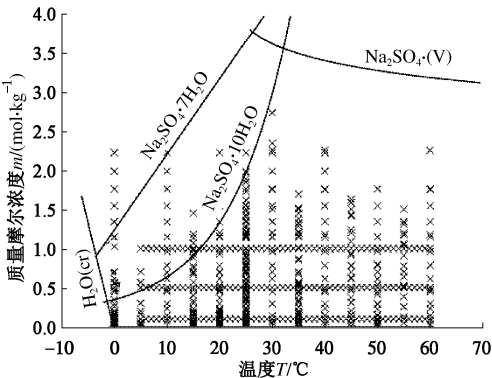


图 2 硫酸钠溶液密度试验数据分布

Fig. 2 Distribution of experimental data of density of sodium sulfate solution

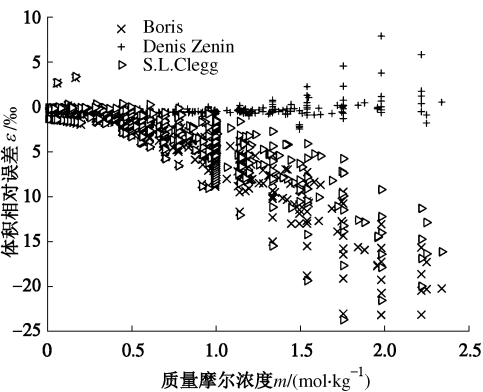


图 3 0℃~60℃三种模型误差分析

Fig. 3 Error analysis of three models ranging from 0°C to 60°C

3.2 晶体的体积

晶体 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O(s)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(s) 的基本物理特性见表 3。假定在低温 ( $T<273.15\text{ K}$ ) 条件下, 硫酸钠晶体体积恒定不变。

表 3 硫酸钠基本物理特性

Table 3 Physical properties of sodium sulfate

| 化学方程式                                               | 摩尔质量<br>/(g·mol <sup>-1</sup> ) | 密度<br>/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 摩尔体积<br>/(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 142.043                         | 2.70                         | 52.61                                          |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 322.196                         | 1.46                         | 220.68                                         |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O  | 279.078                         | 1.59                         | 175.30                                         |
| H <sub>2</sub> O(s)                                 | 18.0152                         | —                            | —                                              |

基于试验数据<sup>[26]</sup>, 冰在-180℃~0℃范围内的密度可以表示为

$$\rho_{ice} = 0.93355 + 3.40981 \times 10^{-5} T - 3.44961 \times 10^{-7} T^2, \quad (21)$$

则冰的摩尔体积为

$$V_{\text{ice}} = \frac{18.0152}{\rho_{\text{ice}}} \quad (22)$$

### 3.3 降温过程中溶液体积变化

根据式 (1)、(3)、(7) ~ (10), 可以计算任何已知浓度的硫酸钠溶液体系在降温过程中各组分平衡状态下的含量。在硫酸钠溶液+晶体体系中, 溶液的体积可根据式 (12)、(13) 计算, 而溶液中晶体的体积可以参考表 3 及式 (22)。从而可以计算任意温度下溶液+晶体体系的体积, 进而根据式 (6) 计算溶液在降温过程中的体积变化率。

以摩尔质量浓度为  $3.0172 \text{ mol/kg}$  ( $w_t=30\%$ ) 与  $0.7822 \text{ mol/kg}$  ( $w_t=10\%$ ) 为例, 分析浓溶液与稀溶液在不同阶段的体积变化率 ( $35^\circ\text{C} \sim -18^\circ\text{C}$ ) 及结晶类型对溶液体积变化率的影响。

在降温过程中, 溶液体积变化过程可以分为 4 个阶段: ①溶液接近饱和或超饱和阶段, 该阶段溶液的浓度不发生改变且没有晶体生成, 图 4 中的水平直线段; ② $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  结晶阶段 (盐胀阶段), 该阶段体系中溶液浓度为该温度下的溶液平衡浓度, 图 4 中的曲线段; ③为  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶阶段 (冻胀阶段); ④ $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  晶体冷缩阶段。对于浓溶液 ( $w_t=30\%$ ), a-II 阶段体积增长率为 1.16%, a-III 阶段体积增长率为 4.16% (见图 5)。对于稀溶液 ( $w_t=10\%$ ), a-II 阶段体积增长率为 0.66%, a-III 阶段体积增长率为 8.45% (见图 6)。可见系统体积膨胀率主要由冻胀产生, 且随着浓度的增加盐胀率增大, 冻胀率减小。

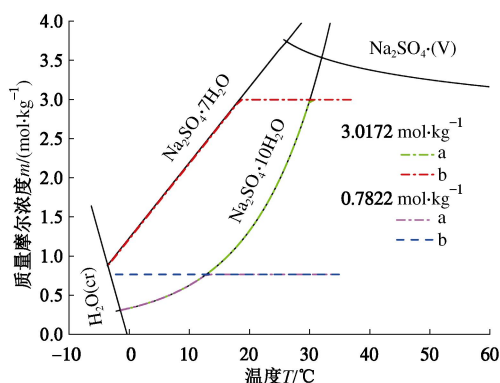


图 4 降温过程中溶液浓度变化

Fig. 4 Concentration change of solution during cooling

结晶类型对溶液盐胀阶段的体积变化有很大影响。图 4 中曲线 a 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶过程中溶液浓度的变化; 曲线 b 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  结晶过程中溶液浓度的变化。对于浓溶液 ( $w_t=30\%$ ), 当晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  时, 盐胀变形起始温度为  $30.15^\circ\text{C}$ , 盐胀阶段的体积增长率为 1.16%; 当晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  时, 盐胀变形起

始温度为  $18.6^\circ\text{C}$ , 盐胀阶段的体积增长率为 0.93% (图 5)。对于稀溶液 ( $w_t=10\%$ ), 当晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  时, 盐胀变形起始温度为  $13.16^\circ\text{C}$ , 盐胀阶段的体积增长率为 0.66%; 当晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  时, 盐胀阶段不存在 (图 6)。与邓友生的试验结果<sup>[24]</sup>比较发现, b-II 曲线与试验结果更为吻合。同时, 在溶液 ( $w_t=10\%$ ) 冻胀发生前, 并未观察到结晶盐的产生, 即不存在盐胀阶段。此外, Rijniers<sup>[23]</sup>利用核磁共振技术发现硫酸钠溶液盐胀阶段的晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。可见, 在其试验条件下, 纯溶液在盐胀阶段析出的晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

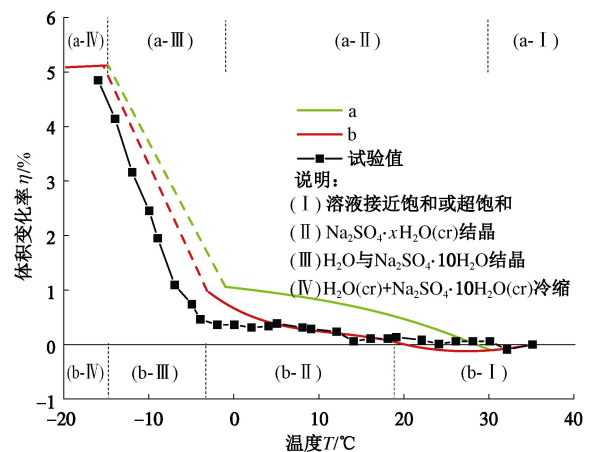


图 5 溶液 ( $w_t=30\%$ ) 降温过程中体积变化率

Fig. 5 Volumetric change rate of solution ( $w_t=30\%$ ) during cooling

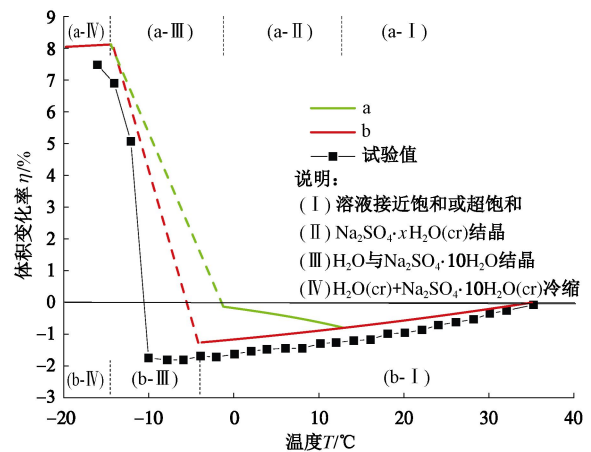


图 6 溶液 ( $w_t=10\%$ ) 降温过程中体积变化率

Fig. 6 Volumetric change rate of solution ( $w_t=30\%$ ) during cooling

不同浓度的硫酸钠溶液从温度  $35^\circ\text{C}$  到  $-18^\circ\text{C}$  时, 最终的体积变化率见图 7。从图 7 中可以发现, 计算结果与试验结果<sup>[24]</sup>较为吻合。硫酸钠溶液的最小的体积变化率为 8.2%。随着浓度的增加, 溶液的体积变化率逐渐减小。硫酸钠在一定程度上抑制冻胀变形的效果。但是, 浓溶液有利于盐胀变形的产生。

但是, 该计算方法存在一定的不足, 即冻胀阶段的体积变化过程与试验结果存在一定的差异 (图 5 或

图6中虚线段)。造成该差异的主要原因为,该方法在计算过程中依据了各相态在低温条件下处于平衡状态的基本假设条件。拟采用结晶动力学的理论对该方法进行改进与发展。

从以上分析来看,基于本文建立的硫酸钠溶液体系在降温结晶过程中的体积变化率计算方法能很好地预测  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  二元体系在平衡态转化过程中盐胀与冻胀量。此外,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  在孔隙介质变形破坏过程扮演着重要的角色,即当盐胀阶段  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  结晶时,冻胀阶段的体积变化率将急剧增长。据此,防止溶液在冻结阶段体积急剧增长的措施,可能是防治盐渍土冻害的一个有效措施。

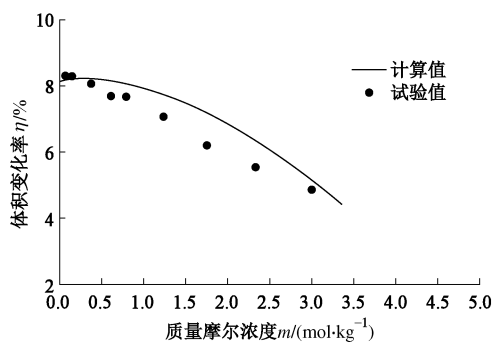


图7 体积变化率 ( $35^{\circ}\text{C}\sim-18^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 7 Volumetric change ratio (from  $35^{\circ}\text{C}$  to  $-18^{\circ}\text{C}$ )

## 4 结 论

本文根据前人试验成果,构建了  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  二元体系在降温过程中体积变化率的计算方法。通过计算结果和试验结果比较与分析,得出以下3点结论。

(1)本文建立的硫酸钠溶液体系在降温过程中的体积变化率计算方法能很好地预测  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  二元体系在平衡态转化过程中盐胀与冻胀量。

(2)随着溶液浓度的增加,在降温过程中硫酸钠溶液体积变化率逐渐较小,盐胀率增大,冻胀率减小。溶液在冻结过程中,盐胀率远小于冻胀率。

(3)结晶类型对溶液体积变化有较大影响。当晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  时,盐胀变形起始温度较高,盐胀阶段的体积增长率较大。当晶体为  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  时,盐胀变形起始温度较低,冻结阶段的体积变化率急剧增长。防止溶液在冻结阶段体积急剧增长的措施,可能是防治盐渍土冻害的一个有效措施。

## 参考文献:

[1] 高江平,王永刚.盐渍土工程与力学性质研究进展[J].力学与实践,2011,33(4):1-7. (GAO Jiang-ping, WANG Yong-gang. Research progress in engineering and mechanical

properties of the saline soil[J]. Mechanics in Engineering, 2011, 33(4): 1-7. (in Chinese))

- [2] 范敏.敦煌民用机场扩建工程场道地基工程地质勘察报告[R].兰州:甘肃水文地质工程地质勘察院,1999. (FAN Min. Engineering Geological investigation report about DunHuang Civil Airport Expansion[R]. Lanzhou: Gansu Investigation Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, 1999. (in Chinese))
- [3] 朱瑞成.托克逊盐场建筑物墙体、地坪开裂的形成机制[J].工程勘察,1992(1):14-16. (ZHU Rui-cheng. The cracking formation mechanism of the wall and floor in Tuokexun salt factory[J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 1992(1): 14-16. (in Chinese))
- [4] 郭宏,李最雄,宋大康,等.敦煌莫高窟壁画酥碱病害机理研究之一[J].敦煌研究,1998(3):153-163+188. (GUO Hong, LI Zui-xiong, SONG Da-kang, et al. Research on Efflorescence of wall paintings in the Mogao Grottoes of Dunhuang (I)[J]. Dun Huang Research, 1998(3): 153-163+188. (in Chinese))
- [5] 郭宏,李最雄,袁元勋,等.敦煌莫高窟壁画酥碱病害的机理研究之二[J].敦煌研究,1998(4):159-172+184. (GUO Hong, LI Zui-xiong, QIU Yuan-xun, et al. Research on Efflorescence of wall paintings in the Mogao Grottoes of Dunhuang (II)[J]. Dun Huang Research, 1998(4): 159-172+184. (in Chinese))
- [6] 郭宏,李最雄,袁元勋,等.敦煌莫高窟壁画酥碱病害机理研究之三[J].敦煌研究,1999(3):153-175. (GUO Hong, LI Zui-xiong, QIU Yuan-xun, et al. Research on Efflorescence of wall paintings in the Mogao Grottoes of Dunhuang (III)[J]. Dun Huang Research, 1999(3): 153-175. (in Chinese))
- [7] 靳治良,陈港泉,钱玲,等.莫高窟壁画盐害作用机理研究(II)[J].敦煌研究,2009(3):100-102. (JIN Zhi-liang, CHENG Gang-quan, QIAN Lin, et al. Research on mechanics of salt Efflorescence of wall paintings in the Mogao Grottoes (II)[J]. DunHuang Research, 2009(3): 100-102. (in Chinese))
- [8] 杨全兵,杨钱荣.硫酸钠盐结晶对混凝土破坏的影响[J].硅酸盐学报,2007,35(7):877-880+885. (YANG Quan-bing, YANG Qian-rong. Effect of salt crystallization of sodium sulfate on deterioration of concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(7): 877-880+885. (in Chinese))
- [9] 张志权.不同粉黏粒含量盐渍土的工程性质研究[D].西安:

- 长安大学, 2004. (ZHANG Zhi-quan. Study on the engineering properties of saline soils with different clay content[D]. Xi'an: Changan University, 2004. (in Chinese))
- [10] 张莎莎. 粗颗粒硫酸盐盐渍土盐胀特性试验研究[D]. 西安: 长安大学, 2007. (ZHANG Sha-sha. Study on the characteristic of the coarse grain clay sulfate salty soil[D]. Xian: Changan University, 2007. (in Chinese))
- [11] 赵天宇. 内陆寒旱区硫酸盐渍土盐胀特性试验研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2012. (ZHAO Tian-yu. Experimental study on salt heaving properties of inland sulfate saline soils in cold and arid regions[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012. (in Chinese))
- [12] 包卫星, 杨晓华, 谢永利. 典型天然盐渍土多次冻融循环盐胀试验研究[J]. 岩土工程学报, 2006, **28**(11): 1991 - 1995. (BAO Wei-xing, YANG Xiao-hua, XIE Yong-li. Research on salt expansion of representative crude saline soil under freezing and thawing cycles[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2006, **28**(11): 1991 - 1995. (in Chinese))
- [13] 王俊臣. 新疆水磨河细土平原区硫酸(亚硫酸)盐渍土填土盐胀和冻胀研究[D]. 长春: 吉林大学, 2005. (WANG Jun-chen. Study on the salty and frost swelling of sulfate salty soil fills in ShuiMohe Plain, North of TianShan[D]. Changchun: Jilin University, 2005. (in Chinese))
- [14] 杨保存. 南疆盐渍土路基盐—冻胀变形特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008. (YAO Bao-cun. Study on salt frost heave deformation characteristics of saline soils subgrade in Southern Xinjiang[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008. (in Chinese))
- [15] 高江平, 吴家惠. 硫酸盐渍土盐胀特性的单因素影响规律研究[J]. 岩土工程学报, 1997, **19**(1): 39 - 44. (GAO Jiang-ping, WU Jia-hui. Study on laws of the single factor effect upon heaving properties of the sulphated salty soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1997, **19**(1): 39 - 44. (in Chinese)).
- [16] 郝 慧, 马 巍. 盐渍土冻结温度的试验研究[J]. 冰川冻土, 2011, **33**(5): 1106 - 1113. (BING Hui, MA Wei. Experimental study on freezing point of saline soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2011, **33**(5): 1106 - 1113. (in Chinese))
- [17] 冯忠居, 乌延玲, 成 超, 等. 板块状盐渍土的盐溶和盐胀特性研究[J]. 岩土工程报, 2010, **32**(9): 1439 - 1442. (FENG Zhong-ju, WU Yan-ling, CHENG Chao, et al. salt dissolution and salt heaving characteristics of plate-like saline soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2010, **32**(9): 1439 - 1442. (in Chinese))
- [18] 陈肖柏, 邱国庆, 王雅卿, 等. 重盐土在温度变化时的物理化学性质和力学性质[J]. 中国科学(A 辑), 1988(4): 429 - 438. (CHEN Xiao-bai, QIU Guo-qing, WANG Ya-qing, et al. Physical chemistry and mechanical properties of saline soils during temperature change[J]. China Science (A edition), 1988(4): 429 - 438. (in Chinese))
- [19] 彭铁华, 李 斌. 硫酸盐渍土在不同降温速率下的盐胀规律[J]. 冰川冻土, 1997, **19**(3): 62 - 67. (PENG Tie-hua, LI Bing. The salt heave of sulfate salty soil under different cooling rates[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1997, **19**(3): 62 - 67. (in Chinese))
- [20] STEIGER M, ASMUSSEN S. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and the generation of stress[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2008, **72**(17): 4291 - 4306.
- [21] 靳治良, 陈港泉, 钱 玲, 等. 莫高窟壁画盐害作用机理研究(I)[J]. 敦煌研究, 2008, **6**: 50 - 53. (JIN Zhi-liang, CHENG Gang-quan, QIAN Lin, et al. Research on mechanics of salt Efflorescence of wall paintings in the Mogao Grottoes (I)[J]. Dunhuang Research, 2008, **6**: 50-53. (in Chinese))
- [22] 万旭升, 赖远明. 硫酸钠溶液和硫酸钠盐渍土的冻结温度及盐晶析出试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, **35**(11): 2090 - 2096. (WAN Xu-sheng, LAI Yuan-ming. Experimental study on freexing temperature and salt crystal precipitation of sodium sulphate solution and sodium sulphate saline soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, **35**(11): 2090 - 2096. (in Chinese))
- [23] RIJNERS L A, PEL L, HUININK H P, et al. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials—a nuclear magnetic resonance study[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2005, **23**: 273 - 276.
- [24] 邓友生, 周成林. 硫酸钠溶液的盐胀与冻胀[J]. 冰川冻土, 2009, **31**(5): 920 - 924. (DENG You-sheng, ZHOU Cheng-lin. Salt expansion and frost heave of sodium sulphate solution[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2009, **31**(5): 920 - 924. (in Chinese))
- [25] STEPHEN H, STEPHEN T. Solubilities of inorganic and organic compounds[M]. Oxford: Pergamon Press, 1963.
- [26] HAYNES W M. CRC handbook of chemistry and physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- [27] SPEIGHT J G. Lange's handbook of chemistry[M]. New York:

- McGraw-Hill, 2005.
- [28] GARRETT D E. Sodium sulfate: handbook of deposits, processing, & use[M]. New York: Academic Press, 2001.
- [29] SEIDELL A. Solubilities of inorganic and organic substances[M]. New York: D Van Nostrand Company, 1911.
- [30] LINKE W F. Solubilities: inorganic and metal-organic compounds: a compilation of solubility data from the periodical literature[M]. Princeton: Van Nostrand, 1958.
- [31] KELL G S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0°C to 150°C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1975, **20**(1): 97 – 105.
- [32] PITZER K S. Activity coefficients in electrolyte solutions[M]. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [33] ARCHER D G, WANG P. The dielectric constant of water and debye - hückel limiting law slopes[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1990, **19**(2): 371 – 411.
- [34] FERNÁNDEZ D P, GOODWIN A R H, LEMMON E W, et al. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and debye-hückel coefficients[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1997, **26**(4): 1125 – 1166.
- [35] KRUMGALZ B S, POGORELSKY R, SOKOLOV A, et al. Volumetric ion interaction parameters for single-solute aqueous electrolyte solutions at various temperatures[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2000, **29**(5): 1123 – 1140.
- [36] CLEGG S L, WEXLER A S. Densities and apparent molar volumes of atmospherically important electrolyte solutions. 1. The Solutes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, and NH<sub>4</sub>Cl from 0 to 50°C, Including Extrapolations to Very Low Temperature and to the Pure Liquid State, and NaHSO<sub>4</sub>, NaOH, and NH<sub>3</sub> at 25°C[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, **115**(15): 3393 – 3460.
- [37] ZEIN D, DRIESNER T, SANCHEZ-VALLE C. Volumetric properties of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O solutions to 523.15 K, 70 MPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, **60**(4): 1181 – 1192.
- [38] LIDE D R. Concentrative properties of aqueous solutions: density, refractive index, freezing point depression, and viscosity, in CRC Handbook of chemistry and physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [39] APELBLAT A, MANZUROLA E, OREKHOVA Z. Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. volumetric and compressibility studies in 0.1 mol·kg<sup>-1</sup>, 0.5 mol·kg<sup>-1</sup>, and 1.0 mol·kg<sup>-1</sup> sodium carbonate and sodium Sulfate solutions at temperatures from 278.15 K to 323.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, **54**(9): 2550 – 2561.
- [40] SURDO A L, ALZOLA E.M, MILLERO F J. The (p, V, T) properties of concentrated aqueous electrolytes I. Densities and apparent molar volumes of NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and MgSO<sub>4</sub> solutions from 0.1 mol·kg<sup>-1</sup> to saturation and from 273.15 to 323.15 K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1982, **14**(7): 649 – 662.
- [41] WASHBURN E W. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology[M]. New York: McGraw-Hill, 1928.
- [42] CONNAUGHTON L, HERSHEY J P, MILLERO F. PVT properties of concentrated aqueous electrolytes: V. Densities and apparent molal volumes of the four major sea salts from dilute solution to saturation and from 0 to 100°C[J]. Journal of Solution Chemistry, 1986, **15**(12): 989 – 1002.
- [43] CHEN C-TA, CHEN J H, MILLERO F J. Densities of sodium chloride, magnesium chloride, sodium sulfate, and magnesium sulfate aqueous solutions at 1 atm from 0 to 50°C and from 0.001 to 1.5 m[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1980, **25**(4): 307 – 310.
- [44] MILLERO F J, KNOX J H. Apparent molal volumes of aqueous sodium fluoride, sodium sulfate, potassium chloride, potassium sulfate, magnesium chloride, and magnesium sulfate solutions at 0°C and 50°C[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1973, **18**(4): 407 – 411.
- [45] ISONO T. Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-earth chlorides, lanthanum chloride, sodium chloride, sodium nitrate, sodium bromide, potassium nitrate, potassium bromide, and cadmium nitrate[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1984, **29**(1): 45 – 52.
- [46] FABUSS B M, KOROSI A, HUG A K M S. Densities of binary and ternary aqueous solutions of NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub> of Sea waters, and sea water concentrates[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1966, **11**(3): 325 – 331.
- [47] PHUTELA RC, PITZER K S. Densities and apparent molar

- volumes of aqueous magnesium sulfate and sodium sulfate to 473 K and 100 bar[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1986, **31**(3): 320 – 327.
- [48] OBŠIL M, et al. Densities and Apparent Molar Volumes of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (aq) and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (aq) at Temperatures from 298 K to 573 K and at Pressures up to 30 MPa[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1997, **42**(1): 137 – 142.
- [49] MILLERO F J, WARD G K, CHETIRKIN P V. Relative sound velocities of sea salts at 25°C[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1977, **61**(6): 1492 – 1498.
- [50] AZIZOV N D, AKHUNDOV T S. The bulk properties of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system in a wide range of the parameters of state[J]. *High Temperature*, 2000, **38**(2): 203 – 209.
- [51] AL GHAFRI S Z, MAITLAND G C, TRUSLER J P M. Densities of  $\text{SrCl}_2$ (aq),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (aq),  $\text{NaHCO}_3$ (aq), and two synthetic reservoir brines at temperatures between (298 and 473) K, pressures up to 68.5 MPa, and molalities up to 3  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, **58**(2): 402 – 412.
- [52] TRIMBLE H M. The solubility of potassium permanganate in solutions of potassium sulfate and of sodium sulfate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1922, **44**(3): 451 – 460.
- [53] PEARCE J N, ECKSTROM H C. Vapor pressures and partial molal volumes of aqueous solutions of the alkali sulfates at 25[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1937, **59**(12): 2689 – 2691.
- [54] KOROSI A, FABUSS B M. Viscosities of binary aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate, and magnesium sulfate at concentrations and temperatures of interest in desalination processes[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1968, **13**(4): 548 – 552.
- [55] TANG I, MUNKELWITZ H. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 1994, **99**(D9): 18801 – 18808.
- [56] RARD J, MILLER D. The mutual diffusion coefficients of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 25°C from Rayleigh interferometry[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1979, **8**(10): 755 – 766.
- [57] GIBSON R E. The system sodium sulphate-water: I. The densities and specific volumes of aqueous solutions of sodium sulphate between 25 and 40 degrees, and the fictive volumes of sodium sulphate in solution[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1927, **31**(4): 496 – 510.
- [58] DUNN L. Apparent molar volumes of electrolytes. Part 1.—Some 1—1, 1—2, 2—1, 3—1 electrolytes in aqueous solution at 25°C[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1966, **62**: 2348 – 2354.
- [59] SANCHEZ M M, et al. Densities and molar volumes of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  in ethanol + water mixtures at 15, 25, and 35°C[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1994, **39**(3): 453 – 456.
- [60] HERVELLO M F, SÁNCHEZ A. Densities of univalent cation sulfates in ethanol + water solutions[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, **52**(3): 752 – 756.
- [61] OBŠIL M, MAJER V, GROLIER J-P E, et al. Volumetric properties of, and ion-pairing in, aqueous solutions of alkali-metal sulfates under superambient conditions[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, **92**(22): 4445 – 4451.
- [62] MAGALHÃES M C F, KÖNIGSBERGER E, MAY P M, et al. Heat capacities of concentrated aqueous solutions of sodium sulfate, sodium carbonate, and sodium hydroxide at 25°C[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, **47**(3): 590 – 598.
- [63] ZHUO K, CHEN Y, WANG W, et al. Volumetric and viscosity properties of  $\text{MgSO}_4/\text{CuSO}_4$  in sucrose+ water solutions at 298.15 K[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, **53**(9): 2022 – 2028.
- [64] ELLIS A. Partial molal volumes in high-temperature water. Part III. Halide and oxyanion salts[J]. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1968: 1138 – 1143.