

DOI: 10.11779/CJGE201507023

# 含氯硫酸盐渍土中硫酸钠结晶量理论分析研究

赵天宇<sup>1,3</sup>, 张虎元<sup>\*1</sup>, 王志硕<sup>2</sup>, 王发旺<sup>3</sup>

(1. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710065;

3. 甘肃省交通规划勘察设计院有限责任公司, 甘肃 兰州 730030)

**摘要:** 硫酸盐渍土产生盐胀变形的主要原因是土中固相或液相硫酸钠结合水分子析出芒硝晶体, 盐分体积大幅增加而导致的。基于已有测试数据, 采用回归分析方法建立了硫酸钠溶解度模型, 在理想条件下分析计算了降温条件下土体内硫酸钠的结晶量, 探讨了硫酸钠结晶量随含盐量、含水率、氯化钠浓度和土体环境温度的变化关系。研究表明, 含盐量和含水率对硫酸钠结晶量的影响存在一个临界值, 氯化钠浓度对硫酸钠结晶量的影响取决于土体内的含盐量和含水率组合条件, 有利组合下加入适量氯化钠能够抑制土体内硫酸钠的结晶量, 不利组合下加入氯化钠反而会促使土体内硫酸钠结晶量增大, 不利于盐胀变形的控制。硫酸钠结晶量严重依赖于环境温度, 若初始状态下土体的温度较低, 部分硫酸钠已经结晶析出, 温度进一步降低时硫酸钠的结晶量则相应减少。

**关键词:** 硫酸盐渍土; 盐胀; 结晶

中图分类号: TU457 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2015)07-1340-08

作者简介: 赵天宇(1985-), 男, 甘肃庆阳人, 博士, 主要从事岩土工程研究工作。E-mail: zhaoty07@lzu.edu.cn。

## Theoretical analysis of crystallization of sodium sulphate for sulphate saline soil containing chloride

ZHAO Tian-yu<sup>1,3</sup>, ZHANG Hu-yuan<sup>1</sup>, WANG Zhi-shuo<sup>2</sup>, WANG Fa-wang<sup>3</sup>

(1. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Power China Xibei Engineering Corporation Limited, Xi'an 710065, China; 3. Gansu

Province Transportation Planning, Survey & Design Institute Co., Ltd., Lanzhou 730030, China)

**Abstract:** Concerning the salt heaving within the sulphate salty soil, it is characterized by the crystallization of sodium sulphate. Specifically, the mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) can be precipitated directly from the saturated sodium sulfate solution under some conditions, and the solid volume of salt crystal consequently increases 4.18 times, which finally results in large salt heaving. By collecting experimental data, a static model is established to describe the soluble properties of sodium sulphate, which can be employed to analyze the crystal amount of sodium sulphate in soil. Using this model, the crystallization of sodium sulphate is analyzed and calculated in the cooling process. At the same time, the influences of salt content, water content, concentration of sodium chloride and soil initial temperature on crystallization are discussed. It is found that the critical values for salt content and water content exist for the crystallization of sodium sulphate. The influences of sodium chloride on crystallization of sodium sulphate depend on the coupled effects of salt content and water content. In case of the favorable combination, the crystallization in soil can be restrained by addition of sodium chloride. Contrarily, the sodium chloride can accelerate the crystallization of sodium sulphate. The crystal amount of sodium sulphate depends on the environment temperature seriously, and partial sodium sulfate is crystallized if the initial temperature of soil is low, which reduces the crystallization in further cooling process.

**Key words:** sulphate saline soil; salt heaving; crystallization

## 0 引言

中国西北地区大面积分布盐渍土, 给交通、工业与民用建筑带来严重的危害, 其中因硫酸渍土地基盐胀病害造成工程破坏的例子屡见不鲜<sup>[1-2]</sup>。硫酸盐渍土中的硫酸钠在不同温湿度条件下能够以芒硝晶体( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), 无水芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$

溶液3种不同状态存在<sup>[3-4]</sup>。土中硫酸钠结合水分子生成芒硝晶体时, 固相体积会增大至无水芒硝的4.18倍,

基金项目: 中国水电顾问集团公司科技项目(2009BK06); 甘肃省交

通厅科技项目(2013-10)

收稿日期: 2014-10-20

\*通讯作者

可产生剧烈体积膨胀<sup>[5-6]</sup>, 造成严重的盐胀病害。

关于硫酸盐渍土的盐胀特性, 顾强康等<sup>[7]</sup>、Wu等<sup>[8]</sup>、张莎莎等<sup>[9-10]</sup>、万旭升等<sup>[11]</sup>、张彧等<sup>[12]</sup>、王俊臣等<sup>[13-14]</sup>、Anand等<sup>[15]</sup>、高江平等<sup>[16]</sup>、Bing等<sup>[17]</sup>从盐胀机理、影响因素、变形规律等方面做了理论阐释和测试研究, 取得了重要的研究成果。然而, 这些研究都没有从理论上定量对产生盐胀变形的盐分结晶量进行分析计算, 若能借助土体环境温度和湿度变化情况, 利用溶解度计算出土体中硫酸钠的结晶量, 就可以从理论上预测土体盐胀变形的大小。通过查阅手册和搜集已有研究资料, 本文采用回归分析的方法建立了硫酸钠溶解度模型, 在理想情况下分析计算了降温条件下土体内硫酸钠的结晶量, 探讨了硫酸钠结晶量随含盐量、含水率、氯化钠浓度和土体温度的变化关系, 为盐胀病害的预测和评价提供了理论依据, 具有重要的现实意义和实用价值。

## 1 硫酸钠溶解度模型

硫酸盐渍土的盐胀病害程度密切依赖于硫酸钠的溶解度。由硫酸钠溶解度曲线可知, 硫酸钠在32.4℃时具有最大的溶解度, 低于32.4℃时硫酸钠溶解度随温度降低而急剧降低, 且受氯化钠浓度影响较大。自然界的土体大都低于32.4℃, 硫酸盐渍土中都含有大量的氯化钠, 土体温度变化范围正是硫酸钠发生相态变化的良好区间, 为盐胀病害发展提供了良好的外部环境<sup>[18]</sup>。

根据盐类溶解度的定义, 100 g纯水中溶解的盐类质量即为该盐类在某一温度下的溶解度 $\xi$ , 计算表达式为 $\xi = \frac{\text{盐类质量}}{\text{纯水质量}} \times 100$ 。

假设土中的水能够全部用于溶解土中的盐分, 同时假设土中硫酸钠全部以液态形式存在, 则硫酸钠浓度 $S$ 可表示为土中硫酸钠含量与土体含水率的比值,

$$S = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{水}}} = \frac{\frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{土}}}}{\frac{m_{\text{水}}}{m_{\text{土}}}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{w} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  为土中硫酸钠含量 (%),  $w$  为土的含水率 (%).

### 1.1 硫酸钠溶解特性

参考《氯碱工业理化常数手册(修订版)》数据<sup>[19]</sup>, 结合任保增等<sup>[20]</sup>、王俊臣等<sup>[14]</sup>的测试结果, 可知硫酸钠溶解度受温度和氯化钠含量的共同影响, 如图1所示。可以看出, 不同温度下硫酸钠溶解度有很大差异, 随温度降低硫酸钠溶解度急剧降低, 且氯化钠含量越小降低幅度越大; 同一温度条件下硫酸钠在纯水中的

溶解度最大, 随着氯化钠浓度的不断增大, 硫酸钠溶解逐渐降低, 且温度越高时这种降低趋势越明显。

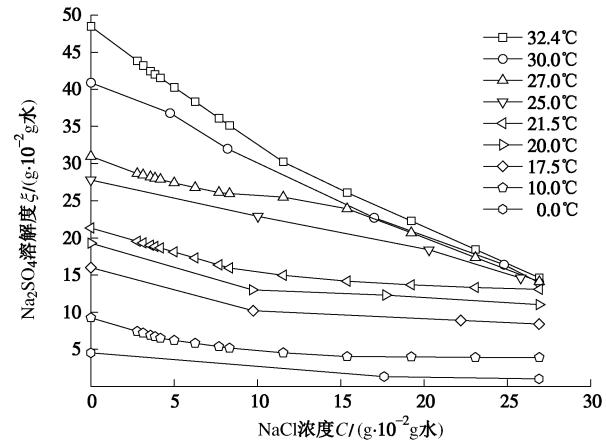


图1 硫酸钠溶解度随氯化钠浓度的变化关系

Fig. 1 Relationship between solubility of sodium sulfate and concentration of sodium chloride

### 1.2 硫酸钠的溶解模型

依据已有试验数据, 回归分析可以发现, 不同温度下硫酸钠溶解度与氯化钠浓度存在良好的二次函数关系(适用于温度低于32.4℃, 氯化钠浓度小于27 g/100 g水), 可用一般式表示如下:

$$\xi = Ac^2 + Bc + M \quad (2)$$

式中,  $\xi$  为硫酸钠溶解度 (g/100g水),  $c$  为氯化钠浓度 (g/100g水)。

表1 不同温度下硫酸钠溶解度与氯化钠浓度的拟合关系

Table 1 Fitting equations for solubility of sodium sulfate with concentration of sodium chloride

温度/℃	拟合关系式	相关系数
32.4	$\xi = 0.01810c^2 - 1.72893c + 48.4$	0.999
30.0	$\xi = 0.01269c^2 - 1.31758c + 40.9$	0.991
25.0	$\xi = 0.01643c^2 - 0.88093c + 27.8$	0.926
21.5	$\xi = 0.01553c^2 - 0.71505c + 21.3$	0.992
20.0	$\xi = 0.01326c^2 - 0.66165c + 19.3$	0.961
17.5	$\xi = 0.01147c^2 - 0.58842c + 16.0$	0.960
10.0	$\xi = 0.00854c^2 - 0.44174c + 9.2$	0.894
0	$\xi = 0.00764c^2 - 0.33155c + 4.5$	0.988

从表1可以看出, 不同温度下硫酸钠溶解度拟合值与实测值的相关性很高。整理各拟合式可发现, 二次函数系数 $A$ 、 $B$ 、 $M$ 与温度 $T$ 满足以下关系:

$$A = \ln(1.00668 + 3.45121^4 T) \quad (3)$$

$$B = \frac{1}{0.07524T - 3.01617} \quad (4)$$

$$M = 4.15739e^{T/13.21877} + 0.35218 \quad (5)$$

式中,  $T$  为温度 (℃)。

将式(3)~(5)代入硫酸钠溶解度与氯化钠浓度的一般式(2)中, 即可得到基于试验数据的硫酸钠

溶解度经验关系:

$$\xi = \ln(1.00668 + 3.45121^4 T) c^2 + \frac{c}{0.07524T - 3.01617} + 4.15739 e^{T/13.21877} + 0.35218 \quad (6)$$

为了检验经验式(6)的准确性和适用性,将计算值与对应条件下硫酸钠溶解度实测值对比,如图2所示。可以看出,不同氯化钠浓度和不同温度条件下利用经验式(6)计算的硫酸钠溶解度与试验测试值十分接近,说明该经验公式能够很好地描述氯化钠浓度和温度对硫酸钠溶解度的影响规律。

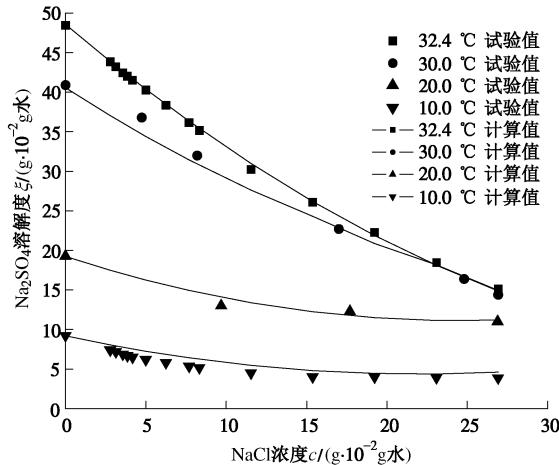


图2 硫酸钠溶解度计算值与试验值的比较

Fig. 2 Comparison between calculated and test solubilities of sodium sulfate

利用式(6)计算不同条件下硫酸钠的溶解度,建立硫酸钠溶解度与氯化钠浓度、温度的相关关系,即可得到基于经验公式的硫酸钠溶解度模型(图3所示)。可以看出:①随着温度降低,不同氯化钠浓度条件下硫酸钠的溶解度逐渐降低,降低幅度随着氯化钠浓度的增大而减小;②随着氯化钠浓度不断增大,不同温度条件下硫酸钠的溶解度都降低,且降低幅度也随着氯化钠浓度增大有所减小。这与实际条件下硫酸钠的溶解度特性完全一致,再次证明了该模型描述硫酸钠溶解度特性的准确性与可行性。

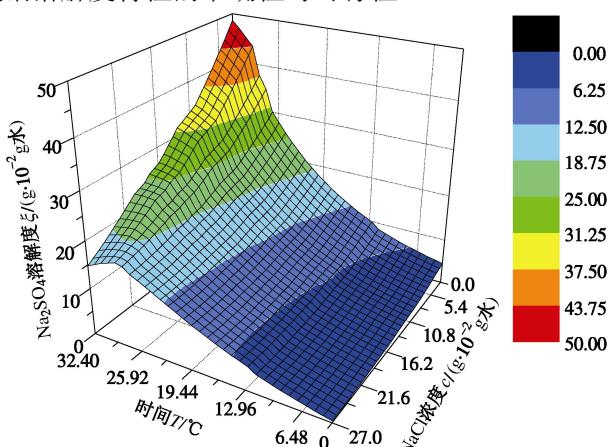


图3 硫酸钠溶解度模型

Fig. 3 Model for solubility of sodium sulfate

硫酸钠溶解度模型的建立为不同条件下盐渍土盐胀率的计算提供理论基础,在已知土体所含氯化钠浓度和所处温度的条件下,即可计算该条件下硫酸钠的溶解度,进一步可得到孔隙液中硫酸钠的理论析出结晶量,从而为土体盐胀变形的预测提供了理论可能。

## 2 土体中硫酸钠结晶量的理论计算

当硫酸盐渍土中硫酸钠溶液达到饱和状态时,若温度继续降低则土体孔隙液中的部分硫酸钠将吸水结晶析出芒硝晶体( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),土体中的液态含水率和溶于水中的硫酸钠都将减少。析出芒硝时,可以认为从溶液中析出无水硫酸钠和结晶水两部分,析出硫酸钠含量和结晶含水率可分别表示为

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s = \frac{\text{结晶硫酸钠重}}{\text{土颗粒重}} \times 100\% \quad (7)$$

$$w_s = \frac{\text{结晶水重}}{\text{土颗粒重}} \times 100\% \quad (8)$$

式中,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s$  为析出的结晶硫酸钠含量 (%),  $w_s$  为析出的结晶含水率 (%).

芒硝结晶中硫酸钠与结晶水成一定比例,即1个硫酸钠对应10个结晶水,联立式(8),则析出结晶含水率可用结晶硫酸钠含量来表示:

$$w_s = \frac{180/142 \times \text{结晶硫酸钠重}}{\text{土颗粒重}} = 1.267 \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s \quad (9)$$

发生结晶后,土中硫酸钠含量由两部分构成,即溶解于水中的液态硫酸钠含量和结晶的固态硫酸钠含量,

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w + C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s \quad (10)$$

式中,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  为土中硫酸钠含量 (%),  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w$  为液态硫酸钠含量 (%).

联立式(9)、(10),可得到结晶含水率:

$$w_s = 1.267 \cdot (C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w) \quad (11)$$

同样,土体内开始析出芒硝晶体时,土中含水率也由液相含水率和结晶含水率两部分构成:

$$w = w_L + w_s \quad (12)$$

式中,  $w$  为土体含水率 (%),  $w_L$  为土中液相含水率 (%).

联立式(11)、(12),即可求得液相含水率:

$$w_L = w - 1.267 \cdot (C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w) \quad (13)$$

由  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w = \frac{\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot w_L}{100}$  进一步推导可知:

$$w_L = \frac{w - 1.267 \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{1 - \frac{1.267 \cdot \xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{100}} \quad (14)$$

随着温度不断降低,某一温度下析出的硫酸钠含

量为土体中总的硫酸钠含量减去液相硫酸钠含量,

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \frac{\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot w_L}{100}$$

$$(C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s < 0 \text{ 时, 取 } C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s = 0) \quad (15)$$

某一温度区间析出的硫酸钠含量为两种温度条件下析出硫酸钠含量之差,

$$\Delta C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{sT_1} - C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{sT_2} = \frac{(\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{T_1} - \xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{T_2}) w_L}{100}$$

$$(T_1 < T_2), \quad (16)$$

式中,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{sT_1}$  为  $T_1$  温度下析出的硫酸钠含量 (%),  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{sT_2}$  为  $T_2$  温度下析出的硫酸钠含量 (%),  $\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{T_1}$  为  $T_1$  温度下硫酸钠的溶解度 (g/100g),  $\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{T_2}$  为  $T_2$  温度下硫酸钠的溶解度 (g/100g)。

由式 (15)、(16) 可知, 只要确定土体中硫酸钠含量、含水率及某一温度下硫酸钠的溶解度, 即可在理想条件下计算得到该温度下或某一温度区间析出的硫酸钠含量, 进而可以得到析出芒硝的质量及体积。

硫酸钠在土体内部的初始存在状态可分为3种情况: ①初始条件下土体中硫酸钠浓度小于该温度下的溶解度时, 硫酸钠全部溶于土体孔隙液中, 此时硫酸钠全部以液态形式存在, 随着温度降低, 溶液浓度大于硫酸钠溶解度时析出芒硝晶体; ②初始条件下土体中硫酸钠浓度大于该温度下的溶解度但过饱和程度较低, 只有一部分硫酸钠结合水分子以芒硝形式存在, 此时土中硫酸钠以固态芒硝和液态硫酸钠溶液两部分形式存在, 温度降低时会继续析出芒硝晶体; ③初始条件下土体中硫酸钠浓度大于该温度下的溶解度且过饱和程度很高时, 硫酸钠与水的质量比已经超过芒硝晶体中硫酸钠与结合水的比值0.789 (式 (17)), 硫酸钠全部以固态  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和固态  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的形式存在, 温度降低时也不会析出芒硝晶体, 因而不会产生体积膨胀。

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{10\text{-H}_2\text{O}}} = 0.789 \quad (17)$$

鉴于第③情况不会析出芒硝晶体产生盐胀, 本次分析只讨论前两种情况。土体初始状态采用式 (18)~(20) 分别进行判断 (为简化计算, 讨论中取氯化钠浓度为0的情况, 实际工程可采用式 (6) 计算不同氯化钠浓度对应的硫酸钠溶解度):

$$\frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{w} \times 100 \leq 4.15739e^{T/13.21877} + 0.35218$$

$$(情况①), \quad (18)$$

$$\frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{w} \times 100 > 4.15739e^{T/13.21877} + 0.35218$$

$$(情况②), \quad (19)$$

$$\frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{w} > 0.789 \quad (\text{情况③}) \quad (20)$$

当土中硫酸钠处于第①情况时, 硫酸钠全部以液态形式存在, 土体内的水分可以全部用于结合硫酸钠形成芒硝晶体, 符合理想分析状态, 此时采用式 (15) 即可计算某一温度下析出的硫酸钠含量。式中的  $\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  取对应温度下硫酸钠的溶解度,  $w_L$  取土体初始含水率  $w$ 。

当土中硫酸钠处于第②情况时, 硫酸钠以液态和固态两种形式存在, 计算析出硫酸钠含量时需首先计算此时土体内溶解硫酸钠的液态含水率和液态硫酸钠含量, 随后再采用式 (15) 进行计算。假设初始条件硫酸钠溶解度为  $\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^c$ , 此时的溶液处于饱和状态, 土中含盐量和含水率都由固、液两部分构成, 依据前述分析可知初始条件下满足如下关系:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w + C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{s\text{初}}, \quad (21)$$

$$w = w_L + w_s = \frac{100C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w}{\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^c} + 1.267C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{s\text{初}}, \quad (22)$$

式中,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{s\text{初}}$  为初始条件下土体内固态含盐量 (%),  $\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^c$  为初始条件下硫酸钠的溶解度 (g/100g水)。

联立式 (21)、(22), 即可得到初始条件下土体内液态含盐量和液态含水率,

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^w = \frac{w - 1.267C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{100/\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^c - 1.267}, \quad (23)$$

$$w_L = w - 1.267 \left( C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \frac{w - 1.267C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{100/\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^c - 1.267} \right). \quad (24)$$

将式 (23)、(24) 代入析出芒硝晶体计算式 (15) 中, 即可得到第②情况下析出芒硝晶体的计算:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s = \frac{w - 1.267C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{100/\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^c - 1.267} -$$

$$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot \left[ w - 1.267 \left( C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \frac{w - 1.267C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{100/\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^c - 1.267} \right) \right] \frac{100}{100}. \quad (25)$$

### 3 土体内硫酸钠理论结晶变化规律

利用式 (18)~(20) 首先判定土体中硫酸钠初始状态, 随后利用式 (15)、(25) 计算两种情况下不同温度析出芒硝晶体的含量, 即可得到降温过程中硫酸钠结晶量与各影响因素的关系 (为方便讨论, 本文取降温起始点为32.4°C, 实际工程中以实测土体温度为准)。

#### 3.1 降温过程中土体内硫酸钠结晶量的变化规律

图4所示为降温过程中土体内硫酸钠理论结晶量

随含盐量变化规律(以含水率8%为例)。可以看出,在某一含水率条件下,当土体内的含盐量较小时硫酸钠能够全部溶于自由水中,溶液饱和度较低,土体初始状态处于第①情况(实心图例所示),温度降到很低才开始析出芒硝晶体;随着含盐量不断增大,土体内溶液饱和度也随之增大,较高温度下已开始析出芒硝晶体,当含盐量增大到某一临界值(临界含盐量)时,土体溶液处于饱和状态,温度降低会立即析出芒硝晶体,此时析出的芒硝含量也最多;当土体内含盐量进一步增大超过临界含盐量时,土体溶液处于过饱和状态,土体初始状态处于第②情况(空心图例所示),此时土体内已有部分盐分晶体析出占据了土体的液态含水率,后期可用于析出硫酸钠晶体的水分减少,随着含盐量不断增大这种占据现象越严重,析出的芒硝晶体也逐渐减少;当含盐量增大至初始状态占据土体内全部含水率后,硫酸钠在土体内只能以固态形式存在,土体初始状态进入第③情况,温度降低不会有芒硝晶体析出。

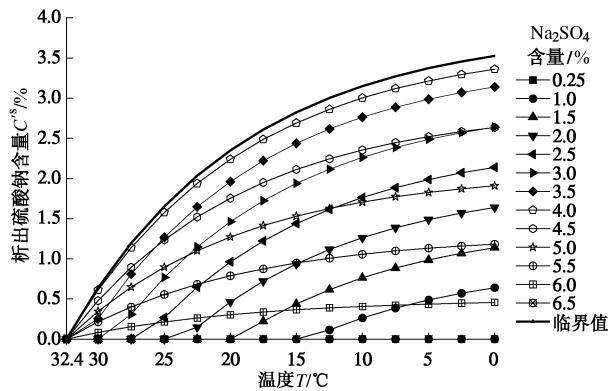


图4 土体内硫酸钠理论结晶量随含盐量变化规律(含水率=8%)

Fig. 4 Variation of theoretical crystallization of sodium sulfate with salt content (water content of 8%)

由此可知,在某一含水率条件下,含盐量对析出硫酸钠晶体的影响存在临界值,小于该临界值时土体内硫酸钠的析出量随含盐量增大不断增大,大于该临界值时土体内硫酸钠的析出量随含盐量增大不断减小,直至不会发生晶体析出,临界含盐量条件下土体内硫酸钠的析出量最大。对比第①情况与第②情况下硫酸钠结晶特征,可以看出第①情况下盐分的结晶速率大于第②情况,这是因为第①情况初始条件下土体内全部为液态含水率,可以全部被用于结合硫酸钠而形成芒硝晶体,能够充分结晶,且随着含盐量增大结晶量也逐渐增大;第②情况初始条件下土体内含水率部分已被固化,能够用于后期芒硝结晶的液态含水率较少,因而结晶速率较低。

图5所示为降温过程中硫酸钠理论结晶量随土体

含水率的变化规律(以含盐量2%为例)。可以看出,含水率3%时土体初始状态处于第②情况,此时温度降低至0°C时析出硫酸钠含量仅为0.53%;当含水率为5%时土体初始状态转而处于第①情况,温度降低至0°C时析出硫酸钠含量为1.77%;含水率增大至8%,11%,14%,17%时土体初始状态处于第①情况且溶液饱和程度逐渐降低,温度降低至0°C时析出硫酸钠含量分别减少为1.64%,1.50%,1.37%,1.23%。进一步分析可知,含水率增大至某一特定值时将不会析出芒硝晶体。

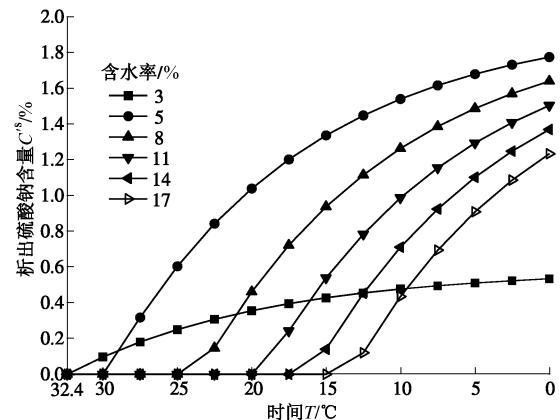


图5 土体内硫酸钠理论结晶量随含水率变化规律(含盐量=2%)

Fig. 5 Variation of theoretical crystallization of sodium sulfate with water content (salt content of 2%)

分析可知,在某一含盐量条件下,随含水率增大土体内硫酸钠浓度逐渐减小,土体初始状态从第②情况逐渐过渡为第①情况,硫酸钠结晶量经历了由小变大,随后又由大变小两个过程,也即含水率对析出硫酸钠晶体的影响也存在临界值,小于该临界值时土体内硫酸钠的析出量随含水率增大不断增大,大于该临界值时土体内硫酸钠的析出量随含水率增大不断减小,直至不会发生晶体析出。

### 3.2 土体内硫酸钠结晶量随氯化钠浓度的变化规律

通常情况下硫酸盐渍土中都含有大量氯化钠,同时某些工程中也采用加入氯化钠的方法降低硫酸盐渍土的盐胀率,因此探讨不同氯化钠浓度下土体内硫酸钠的结晶规律具有重要意义。

土体孔隙液中含有氯化钠时,盐分结晶量仍以析出的硫酸钠含量作为衡量指标,只是计算过程中将纯水中硫酸钠的溶解度替换为不同氯化钠浓度条件下硫酸钠的溶解度(参照式(6)计算),初始条件仍旧取32.4°C,其余计算方法和步骤与纯水中硫酸钠结晶量计算相同。

图6,7示出了硫酸钠含量为2%,含水率分别为5%和11%时土体中硫酸钠结晶量与氯化钠浓度的关系。可以看出,一定的含盐量和含水率条件下,在氯化钠

浓度为0的情况下土体初始状态处于第①情况, 温度从32.4℃开始降低时土体内不会立即析出芒硝晶体, 而是当温度降低到某一特定值时才开始析出芒硝晶体, 加入氯化钠后降低了硫酸钠的溶解度, 土体的初始状态从第①情况开始向第②情况靠近并过渡为第②情况, 当过渡到两种情况的临界值以后, 从32.4℃开始随温度降低土体便开始析出芒硝晶体。

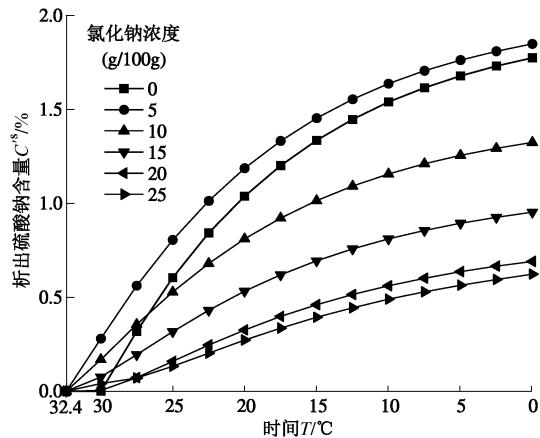


图 6 含水率为 5% 时硫酸钠结晶量与氯化钠浓度的关系

Fig. 6 Variation of theoretical crystallization of sodium sulfate with concentration of sodium chloride (water content of 5%)

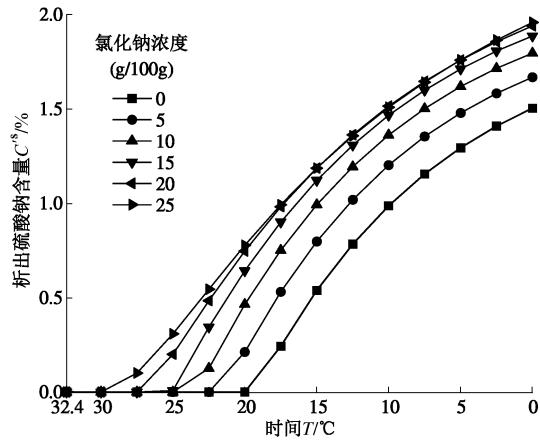


图 7 含水率为 11% 时硫酸钠结晶量与氯化钠浓度的关系

Fig. 7 Variation of theoretical crystallization of sodium sulfate with concentration of sodium chloride (water content of 11%)

对比图6、7可以看出, 尽管土体中硫酸钠的含量一直为2%, 但随着含水率从5%增大至11%, 土体内硫酸钠的浓度逐渐降低, 因此氯化钠浓度为0时土体析出芒硝晶体的临界温度逐渐降低, 芒硝结晶量也逐渐减少。同时可以看出, 随着含水率增大土体初始状态向第①情况偏移: 含水率为5%时只有氯化钠浓度为0时土体初始状态处于第①情况, 其余土体初始状态均处于第②情况, 且氯化钠浓度为10, 15, 20, 25 g/100 g时土体初始条件下析出较多芒硝晶体, 后期随温度降低析出晶体量较少; 含水率为11%时, 土体的初始

状态均处于第①情况, 析出芒硝晶体的临界温度随氯化钠浓度增大逐渐升高, 硫酸钠结晶量也依次增大, 氯化钠浓度为0时芒硝析出量最少, 氯化钠浓度为25 g/100 g时芒硝析出量最大。

众所周知, 加入氯化钠后会降低硫酸钠的溶解度, 因而很多人都认为向土体中加入氯化钠会抑制硫酸盐渍土盐胀的发生或降低土体的盐胀率, 部分地区在硫酸盐渍土的病害治理措施中已采用此种方法。然而, 从以上不同氯化钠浓度土体中硫酸钠结晶量的计算分析可以看出, 并非所有硫酸盐渍土加入氯化钠后都会抑制盐渍土的盐胀, 只有特定含盐量、含水率及特定温度变化范围内的硫酸盐渍土加入氯化钠才能抑制盐胀, 在不利的环境中(如图7)加入氯化钠反而有可能加速和加大盐胀的发生。因此, 在硫酸盐渍土病害的治理过程中, 应首先查明土体内含盐量、含水率及温度变化等因素, 然后分析是否可以采用加入氯化钠的方法抑制土体盐胀, 最后再采用合理的方式治理盐渍土病害。

### 3.3 土体内硫酸钠结晶量随土体初始温度的变化规律

上述讨论中均假定土体初始状态处于32.4℃的环境中。然而, 实际工程或试验研究中土体的初始温度条件往往低于32.4℃, 土体在初始条件下可能已析出部分芒硝晶体, 后期盐胀发生的温度通常都低于32.4℃, 盐胀量也可能远小于从32.4℃起得到的盐胀量。

为了能够与硫酸盐渍土的实际盐胀过程相符合, 在此讨论不同初始温度条件下土体内硫酸钠的结晶规律。此处讨论计算同前, 仅将原来32.4℃条件下硫酸钠的溶解度48.4 g/100 g水替换为土体实际温度下硫酸钠的溶解度。第①情况和第②情况下析出理论硫酸钠含量如下式计算(式中T取实际状态下土体的初始温度):

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \frac{(4.15739e^{T/13.21877} + 0.35218) \cdot w}{100} \quad (\text{情况①}) \quad (26)$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^s = \frac{w - 1.267C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{100/(4.15739e^{T/13.21877} + 0.35218) - 1.267} - \xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot \left[ w - 1.267 \left( C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \frac{w - 1.267C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{100/(4.15739e^{T/13.21877} + 0.35218) - 1.267} \right) \right] \quad (\text{情况②}) \quad (27)$$

图8、9所示为含水率8%, 含盐量分别为1%、3%时不同初始温度条件下硫酸钠的结晶规律。可以看出, 含盐量较小时土体内硫酸钠的浓度较低, 在较高温度条件下土体内不会析出芒硝晶体。这种情况下土体初始温度虽然有所不同, 但土体析出芒硝晶体的温度均小于土体初始温度, 因而土体结晶规律完全相同,

4条不同初始温度条件下曲线完全重合。

随着含盐量的增大,土体内硫酸钠浓度升高,土体析出芒硝晶体对应的温度有所提高(图9)。初始温度较高(32.4℃)的土体初始状态处于第①情况,随着温度不断降低,在某一温度下土体中硫酸钠会充分结晶产生芒硝晶体,因而硫酸钠的结晶量很大;初始温度较低(25℃,20℃,15℃)的土体初始状态处于第②情况,温度降低则土体内会立即析出芒硝晶体,但由于初始条件下已有部分芒硝晶体析出,后期芒硝晶体的析出量有所减少,这种情况下土体初始温度越低则硫酸钠的结晶量越小。

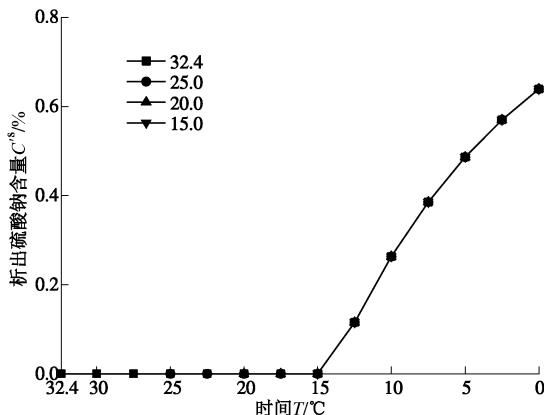


图8 含盐量为1%时不同初始温度土体中硫酸钠的结晶量  
Fig. 8 Variation of theoretical crystallization of sodium sulfate with initial temperature of soil (salt content of 1%)

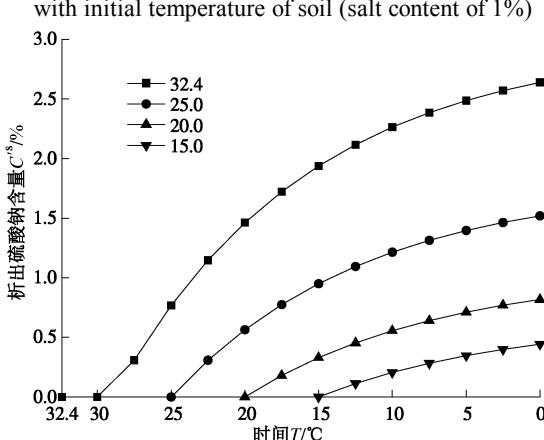


图9 含盐量为3%时不同初始温度土体中硫酸钠的结晶量  
Fig. 9 Variation of theoretical crystallization of sodium sulfate with initial temperature of soil (salt content of 3%)

由以上计算分析可知,硫酸钠理论结晶量严重依赖于环境温度,3%含盐量时初始温度32.4℃土体内析出芒硝晶体质量为初始温度20℃土体的5倍之多。因此,土体盐胀病害防治过程中应充分考虑环境温度变化的影响。

## 4 结论与展望

### 4.1 结论

(1) 理论计算结果表明,含盐量和含水率对盐胀变形的影响都存在一个临界值,土中硫酸钠结晶量随含盐量和含水率增大呈先增大后减小的趋势。

(2) 尽管氯化钠能够降低硫酸钠的溶解度,但只有特定含盐量和含水率条件下加入适量氯化钠才能够降低土体内硫酸钠的结晶量,在含盐量和含水率的不利组合下加入氯化钠反而会促使土体内硫酸钠结晶量增大,不利于盐胀变形的控制。

(3) 硫酸钠结晶量严重依赖于环境温度,若初始状态下土体的温度较低,部分硫酸钠已经结晶析出,温度进一步降低时硫酸钠的结晶量则相应减少。

### 4.2 展望

本文在理想条件下讨论了含氯硫酸盐渍土中硫酸钠的理论结晶规律,然而依据硫酸钠结晶量计算的理论盐胀率与土体实际盐胀率仍有很大差异,主要原因有:①实际情况中土体内的水分不能够全部参与盐分结晶,只有部分联通且可流动的水分能够参与盐分结晶;②实际情况中土体孔隙和空隙对盐胀具有一定的吸收作用;③实际情况下土体结构严重影响着盐胀变形发展,只有在突破土体结构的约束后才能发生盐胀变形,同时土颗粒之间及土颗粒与水分相互作用也影响着土体的盐胀变形程度。因此,需要借助实测盐胀数据对理论计算值进行多因素修正,才能得出与实际相符的盐胀变形计算值,这一工作将在后续论文中进一步讨论。

### 参考文献:

- [1] 王小生, 章洪庆, 薛明, 等. 盐渍土地区道路病害与防治[J]. 同济大学学报, 2003, 31(10): 1178-1182. (WANG Xiao-sheng, ZHANG Hong-qing, XUE Ming, et al. Road disease and treatment in saline soil area[J]. Journal of Tongji University, 2003, 31(10): 1178-1182. (in Chinese))
- [2] ROBERT J F. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 242(3): 435-454.
- [3] LUBELLI B, VAN Hees, R. Effectiveness of crystallization inhibitors in preventing salt damage in building materials[J]. Journal of Cultural Heritage, 2007, 8(3): 223-234.
- [4] TSUI N, FLATT R J, SCHERER G W. Crystallization damage by sodium sulfate[J]. Journal of Cultural Heritage, 2003, 4(2): 109-115.
- [5] MARCIN K. Modelling the phase change of salt dissolved in pore water: Equilibrium and non-equilibrium approach[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1119-1128.

- [6] RODRIGUEZ-NAVARRO C, DOEHNE E, SEBASTIAN E. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30**(10): 1527 – 1534.
- [7] 顾强康, 吴爱红, 李宁. 硫酸盐渍土的盐胀特性试验研究[J]. 西安理工大学学报 2009, **25**(3): 283 – 287. (GU Qiang-kang, WU Ai-hong, LI Ning. The experiment study of salt heaving behaviors of sulphate saline soil[J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2009, **25**(3): 283 – 287. (inChinese))
- [8] WU Q, ZHU Y. Experimental studies on salt expansion for coarse grain soil under constant temperature[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2002, **34**(2): 59 – 65.
- [9] 张莎莎, 杨晓华, 张秋美. 天然粗颗粒盐渍土大型路堤模型试验研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(5): 842 – 847. (ZHANG Sha-sha, YANG Xiao-hua, ZHANG Qiu-mei. Large-scale model tests on embankment of crude coarse grained saline soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, **34**(5): 842 – 847. (in Chinese))
- [10] 张莎莎, 谢永利, 杨晓华, 等. 典型天然粗粒盐渍土盐胀微观机制分析[J]. 岩土力学, 2010, **31**(1): 123 – 127. (ZHANG Sha-sha, XIE Yong-li, YANG Xiao-hua, et al. Research on microstructure of crude coarse grain saline soil under freezing and thawing cycles[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2010, **31**(1): 123 – 127. (in Chinese))
- [11] 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 freezing 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))
- [12] 张彧, 房建宏, 刘建坤, 等. 察尔汗地区盐渍土水热状态变化特征与水盐迁移规律研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(7): 1344 – 1348. (ZHANG Yu, FANG Jian-hong, LIU Jian-kun, et al. Variation characteristics of hydrothermal state and migration laws of water and salt in Qarhan Salt Lake region[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, **34**(7): 1344 – 1348. (in Chinese))
- [13] 王俊臣, 李劲松, 王常明. 硫酸(亚硫酸)盐渍土单次盐胀和冻胀发育规律研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, **36**(3): 410 – 416. (WANG Jun-chen, LI Jin-song, WANG Chang-ming. A study on single-cycle salt and frost heaving of sulfate saline soil[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2006, **36**(3): 410 – 416. (in Chinese))
- [14] 王俊臣. 新疆水磨河细土平原区硫酸(亚硫酸)盐渍土盐胀和冻胀研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2005. (WANG Jun-chen. Study on the salty and frost swelling of sulfate (sulfurous) salty soil fills in shuimohe plain, north of tianshan[D]. Jilin: Jilin University, 2005. (in Chinese))
- [15] ANAND J, PUPPALA P E, INTHARASOMBAT N, et al. Experimental studies on ettringite-induced heaving in soils[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2005, **131**(3): 325 – 337.
- [16] 高江平, 李芳. 含氯化钠硫酸盐渍土盐胀过程分析[J]. 西安公路交通大学学报, 1997, **17**(4): 19 – 24. (GAO Jiang-ping, LI Fang. Analysing the salty heaving process of the sulphate salty soil which containing the NaCl salt[J]. *Journal of Xi'an Highway University*, 1997, **17**(4): 19 – 24. (in Chinese))
- [17] BING H, HE P, YANG C, et al. Impact of sodium sulfate on soil frost heaving in an open system[J]. *Applied Clay Science*, 2007, **35**(3/4): 189 – 193.
- [18] 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*[J]. 2009, **31**(5): 920 – 924. (in Chinese))
- [19] 北京石油化工公司. 氯碱工业理化常数手册(修订版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 27 – 29. (Beijing Petroleum Chemical Company. Physicochemical constants manual of chlor alkali industry (Revised edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 27 – 29. (in Chinese))
- [20] 任保增, 雒廷亮, 赵红坤, 等. 氯化钠-硫酸钠-水三元体系相平衡[J]. 中国井矿盐, 2003, **34**(5): 24 – 25. (REN Bao-zeng, LUO Ting-liang, ZHAO Hong-kun, et al. Phase equilibrium of sodium chloride-sodium sulfate-water ternary system[J]. *China Salt and Rock Salt*, 2003, **34**(5): 24 – 25. (in Chinese))