

DOI: 10.11779/CJGE202006024

# 降温过程中含盐土孔隙溶液相变规律研究

肖泽岸, 侯振荣, 董晓强

(太原理工大学土木工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 降温过程中, 盐渍土中孔隙溶液的相变过程直接影响着土体的物理力学性质。以大同盆地的盐渍土为研究对象, 研究了不同类型盐渍土的孔隙溶液在降温过程中的相变过程。结果表明 NaCl 可以显著降低土体的冻结温度, NaCl 盐渍土的冻结温度与溶液的冻结温度相比有一定的偏差, 且随含盐量的增加, 这种偏差逐渐增大。当浓度超过二次相变点浓度后, 土体的冻结温度保持不变, 冻结温度的偏差达到最大。NaCl 盐渍土二次相变温度受冰结晶量的影响显著, 冰晶含量越多, 二次相变的温度越低。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对冻结温度的影响较小, 当浓度低于二次相变点的浓度时, 土体的冻结温度主要受盐分浓度的影响; 若浓度高于二次相变浓度, 盐分结晶量使得土体二次相变的温度进一步降低。受孔隙半径的影响, 土体孔隙溶液中盐分的溶解度比一般溶液中的更高。通过比较相图与试验结果, 发现土体的相变规律和溶液的相变规律有一定的相似性, 盐渍土孔隙溶液二次相变过程为盐晶体和冰晶体共同生成的过程。在较高含盐量的情况下, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐渍土和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 盐渍土的冻结温度点实际上是土体的二次相变点的温度。

**关键词:** 盐渍土; 二次相变; 冻结温度; 盐结晶温度; 相图

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2020)06-1174-07

作者简介: 肖泽岸(1989—), 男, 博士, 讲师, 主要从事寒区盐渍土方面的理论与试验研究。E-mail: xzalfx@163.com。

## Phase transition of pore solution in saline soil during cooling process

XIAO Ze-an, HOU Zhen-rong, DONG Xiao-qiang

(College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The phase transition of pore solution directly affects the physical and mechanical properties of soil during the cooling process. Taking the saline soil of Datong Basin as the research object, the phase transition processes of different saline soils are investigated. The results show that sodium chloride can significantly reduce the freezing temperature of soil. There is a certain deviation between the freezing temperatures of soil and those of free solution, which increase gradually with the increase of salt content. When the concentration exceeds the eutectic point, the freezing temperature of soil remains unchanged, and the deviation of freezing temperature reaches the maximum. The second transition temperature of sodium chloride saline soil is affected by the amount of ice formation. The more the ice crystal content is, the lower the secondary transition temperature is. The sodium sulfate and sodium carbonate have little effect on the freezing temperature. When the concentration is lower than that of the eutectic point, the freezing temperature of saline soil is mainly affected by the salt concentration. If the concentration is higher than that of the eutectic point, the salt crystallization makes the eutectic point temperature of soil further reduce. Under the influence of pore radius, the solubility of salt in pore solution is higher than that in general solution. By comparing the experimental results with the phase diagram, there is a certain similarity between soil and solution. It can be concluded that the secondary phase transition process in saline soil is the formation of salt crystal and ice crystal simultaneously. In the case of high salt content, the freezing temperature of sodium sulfate and sodium carbonate saline soil is actually the eutectic point temperature of the soil.

**Key words:** saline soil; secondary phase transition; freezing temperature; salt crystallization temperature; phase diagram

## 0 引言

降温过程中, 土体中的水分发生冻结使土体在冻结前后的物理力学性质发生显著变化<sup>[1]</sup>。对盐渍土而言, 土体孔隙溶液中的盐分会影响土体的冻结温度和未冻水含量, 从而影响降温过程中盐渍土的物理力学

性质<sup>[2]</sup>。盐分的含量和种类不同, 对土体性质的影响

基金项目: 国家自然科学基金项目(41801044, 51978438); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0304); 山西省应用基础研究计划项目(201901D211003)

收稿日期: 2019-10-30

也不同。未冻水含量的不同, 直接影响着土体中水分的迁移, 而且盐随水走, 进而使得盐渍土的水盐重分布规律发生变化。盐分和水分的迁移、聚集会引发土体的盐胀和冻胀病害, 极大地影响了寒区盐渍土地区交通设施及建筑物的稳定性<sup>[3]</sup>。

在温度变化时, 孔隙溶液中盐分会结晶或者溶解, 水分会冻结或者融化, 使得土体的性质发生变化<sup>[4-6]</sup>。陈肖柏等<sup>[2]</sup>研究了重盐土在温度变化时的物理化学和力学性质。由于不同盐分对土体的冻结温度的影响不同, 邝慧等<sup>[7]</sup>通过试验研究了不同类型的盐渍土在不同含水量和含盐量条件下的盐渍土冻结温度。盐渍土中盐晶体的析出会导致土体发生盐胀, 而冰晶体的析出会导致土体发生冻胀。针对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土, 万旭升等<sup>[8]</sup>研究了  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液和硫酸盐渍土冻结温度及盐晶体的析出规律。由于盐渍土在降温过程中不仅会有盐结晶析出, 还会有冰晶体的析出, 孔隙溶液在降温过程中会有两次相变, 张立新等<sup>[9]</sup>通过试验研究了  $\text{NaCl}$  盐渍土的二次相变规律。此外, 高江平等<sup>[10]</sup>通过正交试验研究了硫酸盐渍土盐胀特性及各影响因素间的交互作用规律, 邝慧等<sup>[11]</sup>研究了开放系统下硫酸盐对土体冻胀的影响规律, 杨晓华等<sup>[12]</sup>研究了天然粗颗粒盐渍土多次冻融循环盐胀试验规律。吴道勇等<sup>[13]</sup>通过模型试验研究了季节冻土区盐渍土水盐迁移及土体变形特性。肖泽岸等<sup>[14]</sup>结合多孔介质理论分析了冻融循环作用下盐分对土体变形特性的影响规律。虽然已经开展了很多关于盐渍土的研究工作, 但由于未能结合溶液本身的性质去系统地研究降温过程中土体孔隙溶液的相变过程及其变化机理, 使得人们对孔隙溶液的相变认识不足, 从而对盐渍土的认识仍带有一定的局限性。因此, 研究含盐土体孔隙溶液的相变规律具有十分重要的作用。

为了清晰地研究盐渍土中孔隙溶液的相变规律, 选用 3 种盐分 ( $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 作为研究对象。结合相图的理论, 比较溶液相图和土中孔隙溶液相变的区别, 并结合热力学相关理论去分析孔隙溶液相变与一般溶液相变之间出现偏差的机理。研究成果不仅有助于较全面地了解盐渍土的工程特性, 认识盐渍土在不同温度条件下的盐冻胀变形规律, 而且可为准确模拟寒区盐渍土的水盐迁移过程提供理论支撑。

## 1 试验方法

### 1.1 试样制备

试验用土选用大同盆地的碳酸盐渍土。为了准确分析降温过程中盐分对孔隙溶液相变规律的影响, 先将土样用去离子水反复清洗数次, 用电导率笔实时检

测土壤浸提液的电导率; 当测得的电导率不再变化时, 认为土中的易溶盐已经清洗干净; 然后将所清洗后的土样烘干, 得到不含盐的素土, 此时土体塑限为 17.29%, 液限为 27.65%, 颗粒级配曲线如图 1 所示。其次, 将所添加的盐分溶解在去离子水中, 当盐分完全溶解后, 分别将洗盐后的素土与不同浓度的盐溶液进行混合, 配置成相同含水量 (20%)、不同含盐量的盐渍土。孔隙溶液的质量浓度依次为 0, 2.44%, 4.76%, 6.97%, 9.09%, 11.11%, 13.04%, 14.89%, 16.67%, 18.37%, 20%, 21.57%, 23.08%, 24.53%, 25.93%, 27.27%, 28.57%。将混合好的土样放入密封袋中保存一段时间, 使土体中的水分和盐分分布均匀。试验所选用的盐分为  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。选用这 3 种盐的目的分别是为了代表氯盐渍土、硫酸盐渍土以及碳酸盐渍土。

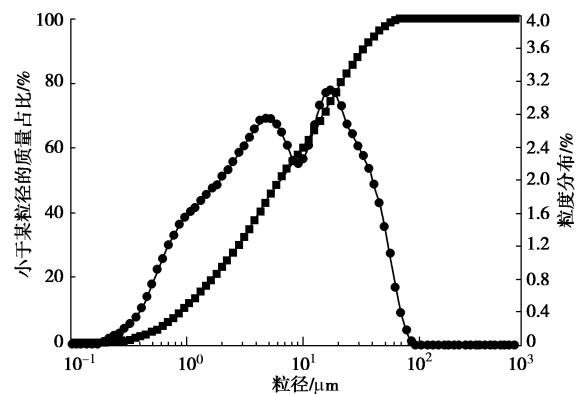


图 1 土样的颗粒级配曲线

Fig. 1 Grain-size distribution curves of soil samples

### 1.2 试验仪器与方法

取一定质量的土装入到内径为 3.5 cm, 高为 3.8 cm 的铁罐中, 并击实土样, 保证土样的干密度为 1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。加盖且周围用防水胶带密封, 然后将温度探头通过试样罐盖的小孔插入到土体深度约 2 cm 处, 再将土样放入到冷浴中进行控温。

试验采用的控温设备为 TMS8035-R40 精密高低温恒温槽 (精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ), 考虑盐分的溶解度并保证各试样在降温前温度一致, 先将土样在  $30^\circ\text{C}$  条件下恒温 1.5 h, 接着调节冷浴为  $-30^\circ\text{C}$  并保持 3 h。设定温度曲线如图 2 所示, 可以看出仪器控温效果良好; 但由于冷浴采用冷媒进行控温, 仪器运行温度和设定温度相比有一定的滞后。试验过程中, 采用高精度温度探头 (精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ) 实时测量土样的温度变化, 并用 CR300 数采仪将所测数据传入到计算机中, 采样间隔为 10 s。

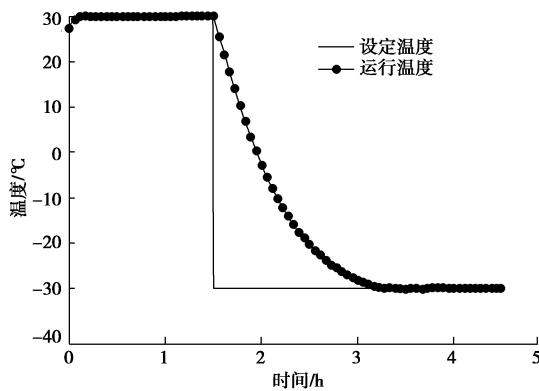


图 2 冷浴控温曲线

Fig. 2 Control curves temperature of cold bath

## 2 试验结果与分析

土的冻结以土中孔隙溶液的冻结为表征, 溶液的冻结是溶液中的水分发生冻结的过程。当孔隙溶液中的水分发生冻结以及离子结晶析出时, 在相变潜热的作用下, 溶液的温度会发生突变。一般来说, 孔隙溶液中水分发生冻结过程中要经历过冷、跳跃、恒定和递降 4 个阶段。易溶盐在析出时, 也会在结晶潜热的作用下, 温度发生突变。因此, 可通过温度的变化规律来判断盐渍土在降温过程中孔隙溶液的相变特征。

### 2.1 降温过程中 NaCl 盐渍土孔隙溶液的相变

图 3 为 NaCl 盐渍土在降温过程中的温度突变曲线, 当所配置的孔隙溶液中浓度为 0 时, 土体的冻结温度为  $-0.1^{\circ}\text{C}$ , 说明洗盐后的素土含盐量已经很低, 土中的盐分对冻结温度的影响可以忽略不计。随着孔隙溶液浓度的增大, 土体的冻结温度逐渐降低, 并在浓度大于 11.11% 时, 土体孔隙溶液在降温过程中产生了二次相变。可能浓度低于 11.11% 时, 盐分浓度太低, 盐分析出所导致的二次相变持续时间太短, 在时间间隔为 10 s 的情况下, 温度探头反映不出土中的二次相变。当孔隙溶液浓度进一步增大, 土体的冻结温度进一步降低, 直到土体的冻结温度降低到二次相变温度时, 土体中第一次相变和第二次相变合二为一。

根据溶液相图理论<sup>[15]</sup>, NaCl 会显著降低溶液的冻结温度, 并在 NaCl 质量浓度为 23.3% 时, NaCl 溶液的冻结温度最低 ( $-21.2^{\circ}\text{C}$ )。如果溶液温度进一步降低, 则溶液中的水分完全发生冻结, 土体中的盐分也在此处析出。从图 4 的结果来看, 土体的冻结温度虽然随着 NaCl 浓度的增加而降低, 但土体的冻结温度和溶液的冻结温度有一定的偏差, 且随含盐量的增加, 这种偏差愈发明显。当土体孔隙溶液质量浓度为 23.08% 时, 土体中盐分使得土体的冻结温度降到最低, 并当孔隙溶液高于 23.08% 时, 随着浓度的增加,

土体的冻结温度几乎保持不变。

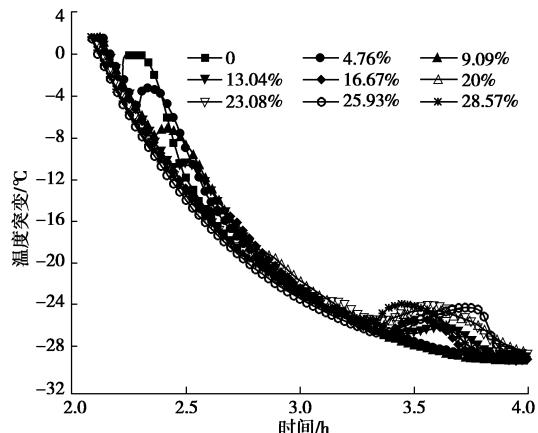


图 3 NaCl 盐渍土在降温过程中的温度变化曲线

Fig. 3 Variation curves of temperature of NaCl saline soil during cooling process

从图 4 来看的 NaCl 盐渍土中孔隙溶液二次相变温度的变化规律, 当土体孔隙溶液的浓度达到 11.11% 时, 土体孔隙溶液在降温过程中出现二次相变, 二次相变的温度为  $-27.84^{\circ}\text{C}$ 。随着盐分浓度的增大, 土体中孔隙溶液中二次相变的温度逐步升高, 并在浓度为 23.08% 时温度达到最高。根据溶液相图理论, 二次相变点为盐结晶和冰结晶共同产生的点。由此可以判定 NaCl 盐渍土二次相变的温度同样与盐分的浓度有关。

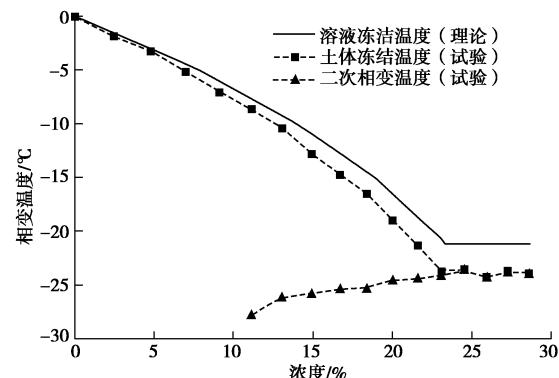


图 4 NaCl 盐渍土中孔隙溶液相变温度与相图的对比

Fig. 4 Comparison of phase transition temperature and phase diagram of pore solution in NaCl saline soil

### 2.2 降温过程中 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 盐渍土孔隙溶液的相变

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  的性质与 NaCl 的性质有所不同,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对外界环境温度非常敏感。当外界环境温度降低时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶解度减小, 从而使得孔隙溶液中盐分浓度达到饱和状态并发生析出。在较低温度条件下,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的溶解度较小, 故盐分对土体冻结温度的影响不大。从图 5 可以发现, 随着含盐量的升高,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土的冻结温度下降不多,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对冻结温度的影响为  $0^{\circ}\text{C} \sim -3^{\circ}\text{C}$ 。相反,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的结晶温度却随着

含盐量的增加有显著的升高。

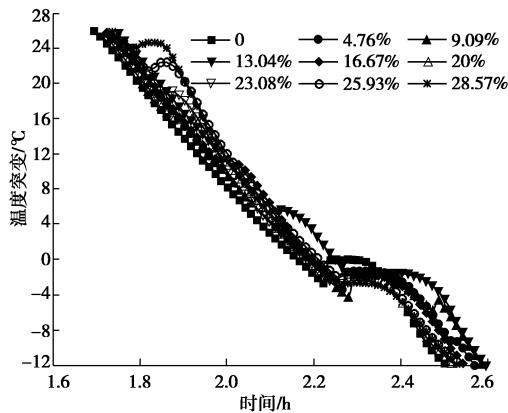


图 5  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土在降温过程中的温度变化曲线

Fig. 5 Variation curves of temperature of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saline soil during cooling process

根据  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的相图<sup>[15]</sup> (图 6),  $AB$  段为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的冻结温度线,  $BC$  段是  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的结晶温度线,  $BD$  段是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的二次相变温度线。可以发现,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可使溶液的冻结温度最低降至  $-1.25^\circ\text{C}$  (图 6 中  $B$  点), 此时浓度为 4.08%。若外界温度低于  $-1.25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和冰晶体同时析出。从试验结果来看 (图 6)。在低含盐量的条件下 ( $AB$  段),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的冻结温度 (相图) 与试验土体的冻结温度值非常接近, 但是随着含盐量的增加, 相图所预测的冻结温度却和实测土体的冻结温度温度有所不同; 相图预测的冻结温度 ( $BD$  段) 随含盐量的增加不发生变化, 但  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土的冻结温度却随浓度的增加继续降低。在质量浓度为 6.97% 时, 冻结温度达到了最低, 此后冻结温度又有所抬升。随着含盐量的继续增加, 冻结温度缓慢下降。

从试验中土体  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐分析出的温度与溶液相图的盐分析出温度 ( $BC$  段) 来看, 土体中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐的析出温度与溶液相图的理论数据有一定的偏差。在浓度为 28.57% 时, 土体中盐分析出的温度为  $24.56^\circ\text{C}$ , 而溶液相图中所得到的盐分析出温度为  $29.1^\circ\text{C}$ 。同一浓度下, 土体中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  析出的温度更低, 且随着含盐量的减小, 土体孔隙溶液的盐分析出温度与溶液相图中的盐分析出温度偏差逐渐增大; 这说明在相同浓度的条件下, 土中孔隙溶液的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶解度比一般溶液中的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶解度更大。由于土体孔隙溶液中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的溶解度更大, 所以,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  孔隙溶液的盐分结晶温度更低。同样,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在孔隙溶液中二次相变点的浓度更大, 从而使得盐分对土体孔隙溶液冻结温度的影响比一般溶液的更大。因此, 在质量浓度为 4.76%, 6.97%, 9.09% 这 3 种条件下, 盐晶体析出的温度比冻结温度略低, 同时, 冰晶和盐晶体共同作用

可能是导致质量浓度为 9.09% 处冻结温度最低的原因。相似的试验结果可以参考文献[8, 16]。

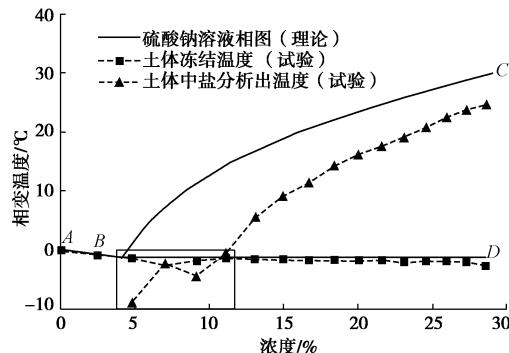


图 6  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土中孔隙溶液相变温度与相图的对比

Fig. 6 Comparison of phase transition temperature and phase diagram of pore solution in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saline soil

## 2.3 降温过程中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 盐渍土孔隙溶液的相变

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  的性质与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的性质相似,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶解度同样对温度十分敏感。随着温度的降低,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶解度逐渐减小。在较低温度条件下,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶解度同样很小, 因此,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的浓度并不能显著降低土体的冻结温度。从图 7 的试验数据来看,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对冻结温度的影响在  $0^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ , 由于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶解度比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  略大, 所以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可降低的冻结温度的数值比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  大。

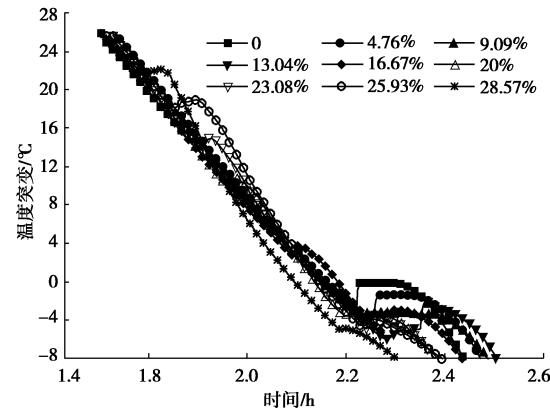


图 7  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土在降温过程中的温度变化曲线

Fig. 7 Variation curves of temperature of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  saline soil during cooling process

同样根据  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的相图<sup>[15]</sup> (图 8),  $AB$  段为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的冻结温度线,  $BC$  段为  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的结晶温度线,  $BD$  段为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的冰盐共晶点的温度线。在浓度较低的情况下 ( $AB$  段),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的冻结温度随含盐量的增加而降低。当浓度超过  $B$  点后, 随着温度的降低, 盐首先结晶析出, 此时溶液的浓度发生下降, 直到溶液的浓度达到  $B$  点时, 此时溶液的冻结温度最低。如果温度进一步降低, 盐晶体和冰晶体共同析出。

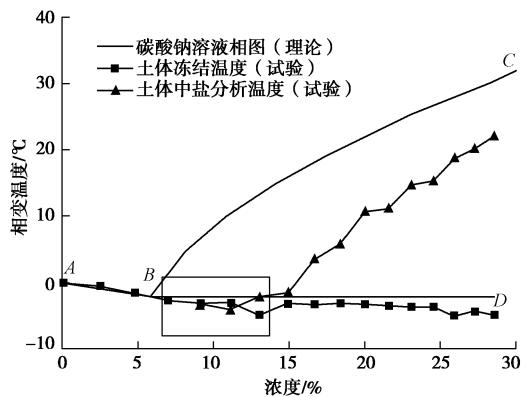
图 8  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土中孔隙溶液相变温度与相图的对比

Fig. 8 Comparison of phase transition temperature and phase diagram of pore solution in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  saline soil

从  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土的冻结温度来看,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土的冻结温度首先随着盐分含量的增加有下降趋势。在 16.67% 浓度处,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土的冻结温度降到最低, 此后又有所抬升, 最后随着浓度的增加, 冻结温度又缓慢降低。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土的冻结温度变化规律和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土的类似。相似的结果也可以在孟祥传等<sup>[17]</sup>的论文找到。

从  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐分析出的温度来看, 土体孔隙溶液中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的析出温度同样与溶液相图中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  析出温度有一定的偏差, 且随着含盐量的减小, 这种偏差有增大的趋势。这种规律和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土的相变规律是一致的。

### 3 机理分析及讨论

#### 3.1 土体冻结温度与溶液冻结温度偏差机理

溶液的冻结温度可以通过相图来得出, 也可以通过离子模型<sup>[18]</sup> (如 Pitizer 离子模型、LL 模型等) 进行计算, Xiao 等<sup>[19]</sup>在研究土体的冻结温度时, 证实了离子模型能够很好的预测溶液的冻结温度, 并提出了土体的冻结温度变化规律用下式来表示:

$$T_f = \frac{RT_0 \ln a_w}{V_i \Delta S_m} - \frac{2\gamma_{iw}}{r \Delta S_m} \quad (1)$$

式中,  $\Delta S_m$  为单位体积冰水相变所引起的熵变,  $a_w$  为水的活度, 其与溶质的浓度直接相关, 可以通过溶液的理论模型来计算,  $T_0$  为冰水相变时的热力学温度,  $T_0 = 273.15\text{K}$ ,  $\gamma_{iw}$  为冰水界面的表面能,  $r$  为土体的孔隙半径,  $V_i$  为冰的摩尔体积,  $R$  为气体常数。式(1)中第一项表示溶质对冻结温度的影响。在相同浓度的情况下, 该项所计算的结果和相图的结果是一致的。第二项表示冰水界面的表面能和孔隙半径对冻结温度的影响。随着浓度的增加,  $\text{NaCl}$  溶液的表面能随浓度的增加而增加, 随温度的降低而增大 (图 9)<sup>[20]</sup>。在相同含水量的条件下, 孔隙半径对冻结温度的影响是

相同的, 因此, 在温度和浓度的共同作用下, 溶液和冰之间的表面能增大, 使得公式第二项增加, 从而导致土体与溶液冻结温度的偏差随浓度的增大而逐步增大。

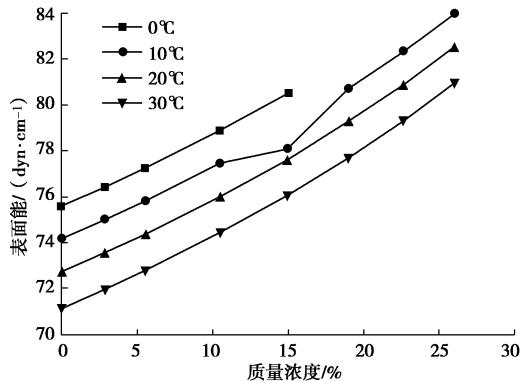
图 9  $\text{NaCl}$  溶液的表面能随温度和浓度的变化规律

Fig. 9 Surface energy of  $\text{NaCl}$  solution under different temperatures and concentrations

#### 3.2 孔隙溶液中盐分析出温度与溶液中盐分析出温度偏差机理

根据热力学定律, 孔隙介质中盐分析出的相平衡规律可以用以下公式描述<sup>[21-22]</sup>:

$$\gamma_{cl} \kappa_{cl} = \frac{RT}{V_c} \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) \quad (2)$$

式中,  $\gamma_{cl}$  为盐晶体和溶液之间的表面能,  $\kappa_{cl}$  为盐晶体的曲率,  $R$  为气体常数,  $T$  为热力学温度,  $V_c$  为盐晶体的摩尔体积,  $C_0$  为溶液的饱和浓度,  $C$  为孔隙溶液的饱和浓度。通过式(2)可以发现, 盐分的析出同样受到孔隙半径和表面能的影响, 在两者的共同作用下, 土体中盐分析出的温度比溶液的温度更低。如果忽略盐晶体和溶液之间表面能的影响, 则等号左边不变; 随着温度的增加,  $C/C_0$  的值越小。也就说明随着温度的增加, 土体的盐分结晶温度和溶液结晶温度的偏差越小。

#### 3.3 冰盐结晶对二次相变的影响

$\text{NaCl}$  显著降低土体的冻结温度, 而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对冻结温度的影响却不是很大, 这是由盐分的性质所决定的。但同时通过试验还可以发现冰盐结晶会对土体孔隙溶液的二次相变规律产生一定的影响。对于  $\text{NaCl}$  盐渍土来说, 在降温过程中, 冰晶首先产生, 由于冰晶的浓缩作用, 剩余孔隙溶液浓度升高; 当温度继续降低时, 剩余孔隙溶液继续发生冻结, 冰晶含量增多, 液态水含量减小, 直至剩余孔隙溶液浓度达到二次相变的浓度。冰晶对二次相变的影响可以理解为孔隙半径对二次相变点的影响。在降温过程中, 大孔隙首先发生冻结, 随着冻结过程的进行, 冰晶逐

渐填充到大孔隙中。在小孔隙中, 孔隙半径对相变温度的影响比较显著。二次相变之前所产生的冰晶含量越大, 剩余孔隙溶液中的水含量也就越少, 剩余孔隙溶液的水的相变受孔隙半径的影响也就越大, 则表现为二次相变点随盐分浓度的增加而增加。当孔隙溶液浓度达到二次相变点的浓度时, 在降温过程中, 冰晶和盐晶体同时产生, 在土颗粒的影响下, 土体与溶液的二次相变点有一定的偏差。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  结晶时, 会结合孔隙溶液中的水分子, 形成水合物( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), 水合物的形成会造成土体孔隙溶液中液态水含量显著减小, 盐分结晶对二次相变的影响规律就转化为含水量对二次相变温度的影响。根据邴慧<sup>[7]</sup>的试验结果, 随着含水量的减小, 盐渍土的冻结温度先保持不变, 然后逐渐减小。根据多孔介质相变理论<sup>[19]</sup>的研究结果, 此种情况同样是由孔隙半径对冻结温度的影响所导致的。

## 4 结 论

本文结合溶液相图理论分析了3种不同类型的盐渍土在降温过程中孔隙溶液的相变过程, 阐明了盐渍土在降温过程中两次温度突变所表达的相变, 并得到如下结论。

(1)  $\text{NaCl}$  对土体的冻结温度的影响较为显著。在表面能的作用下,  $\text{NaCl}$  盐渍土的冻结温度与一般溶液中的冻结温度有所偏差, 且随着浓度的增加, 二者的偏差逐渐增大, 并在浓度为23.08%时, 达到最大。此后, 冻结温度的偏差随浓度的增加几乎保持不变。

(2) 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土中, 盐分对冻结温度的影响较小。二次相变温度之前, 冻结温度主要受溶质浓度的影响; 在二次相变浓度之后, 盐分结晶使得土体的冻结温度继续缓慢下降。同时, 由于土颗粒的作用, 土体孔隙溶液中盐析出温度比一般溶液的更低, 即孔隙溶液中的盐析出浓度比一般溶液的更高。

(3) 不同种类的盐渍土均会出现二次相变, 此与溶液的二次相变机理相一致, 在二次相变点处, 都是冰晶和盐晶体共同产生的过程。但是不同类型的盐渍土, 二次相变的温度点与溶液二次相变的温度点存在偏差的机理不同。

(4) 在氯盐渍土中, 冰晶的生成量越多, 孔隙溶液二次相变产生的温度越低; 随着浓度的增加, 冻结温度越低, 二次相变前所产生的冰晶含量越小, 从而导致二次相变的温度升高。当浓度超过二次相变浓度之后, 二次相变的温度几乎不变。但对于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐渍土来说, 盐分的结晶同样会使土体的二次相变温度有一定的降低。

## 参考文献:

- [1] 徐学祖, 王家澄, 张立新. 冻土物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2010. (XU Xue-zu, WANG Jia-cheng, ZHANG Li-xin. Physics of Frozen Soils[M]. Beijing: Science Press, 2010. (in Chinese))
- [2] 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. The physical chemical properties and mechanical properties of Saline soil during temperature change process[J]. Science in China (Series A), 1988(4): 429 - 438. (in Chinese))
- [3] 房建宏, 霍明, 章金钊, 等. 多年冻土及盐渍土地区公路工程技术[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 2011. (FANG Jian-hong, HUO Ming, ZHANG Jin-zhao, et al. Technology for Highway Engineering in Permafrost and Saline Soil Regions[M]. Lanzhou: Lanzhou University Press, 2011. (in Chinese))
- [4] 陈锦, 李东庆, 邅慧, 等. 含盐量对冻结粉土单轴抗压强度影响的试验研究[J]. 工程力学, 2013, 13(12): 18 - 23. (CHEN Jin, LI Dong-qin, BING Hui, et al. The experimental study on the uniaxial compressive strength of frozen silt with different salt content[J]. Engineering Mechanics, 2013, 13(12): 18 - 23. (in Chinese))
- [5] 邓友生, 何平, 周成林. 含盐土导热系数的试验研究[J]. 冰川冻土, 2004, 26(3): 319 - 323. (DENG You-sheng, HE Ping, ZHOU Cheng-lin. An experimental research on the thermal conductivity coefficient of saline soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2004, 26(3): 319 - 323. (in Chinese))
- [6] 邓友生, 何平, 周成林, 等. 含盐土渗透系数变化特征的试验研究[J]. 冰川冻土, 2006, 28(5): 772 - 775. (DENG You-sheng, HE Ping, ZHOU Cheng-lin, et al. Experimental study of permeability coefficient of saline soils[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2006, 28(5): 772 - 775. (in Chinese))
- [7] 邅慧, 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 saline soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2011, 33(5): 1106 - 1113. (in Chinese))
- [8] 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))
- [9] 张立新, 徐学祖, 陶兆祥, 等. 含氯化钠盐冻土中溶液的二次相变分析[J]. 自然科学进展, 1993, 3(1): 48 - 52. (ZHANG Li-xin, XU Xue-zu, TAO Zhao-xiang, et al. The quadratic phase change analysis in frozen soil which containing sodium chloride salt[J]. Progress in Natural Sciences, 1993, 3(1): 48 - 52. (in Chinese))
- [10] 高江平, 吴家惠, 杨荣尚. 硫酸盐渍土盐胀特性各影响因素间交互作用规律的分析[J]. 中国公路学报, 1997, 10(1): 10 - 15. (GAO Jiang-ping, WU Jia-hui, YANG Rong-shang. Analysis of the interaction laws of all influencing factors upon salt heaving properties of the sulphate salty soil[J]. China Journal of Highway and Transport, 1997, 10(1): 10 - 15. (in Chinese))
- [11] 邵慧, 何平, 杨成松, 等. 开放系统下硫酸钠盐对土体冻胀的影响[J]. 冰川冻土, 2006, 28(1): 126 - 130. (BING Hui, HE Ping, YANG Cheng-song, et al. Influence of sodium sulfate on soil frost heaving in an open system[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2006, 28(1): 126 - 130. (in Chinese))
- [12] 杨晓华, 张莎莎, 戴志仁. 天然粗颗粒盐渍土多次冻融循环盐胀试验[J]. 中国公路学报, 2009, 22(4): 28 - 32. (YANG Xiao-hua, ZHANG Sha-sha, DAI Zhi-ren. Freezing-thawing cycles and salt expansion test of crude coarse grain clay salty soil[J]. China Journal of Highway and Transport, 2009, 22(4): 28 - 32. (in Chinese))
- [13] 吴道勇, 赖远明, 马勤国, 等. 季节冻土区水盐迁移及土体变形特性模型试验研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(2): 465 - 476. (WU Dao-yong, LAI Yuan-ming, MA Qin-guo, et al. Model test study of water and salt migration and deformation characteristics in seasonally frozen soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(2): 465 - 476. (in Chinese))
- [14] 肖泽岸, 赖远明, 尤哲敏. 冻融循环作用下含盐量对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  土体变形特性影响的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(5): 953 - 960. (XIAO Ze-an, LAI Yuan-ming, YU Zhe-min. Experimental study on impact of salt content on deformation characteristics of sodium sulfate soil under freeze-thaw conditions[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, 39(5): 953 - 960. (in Chinese))
- [15] 梁保民. 水盐体系相图原理及运用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986. (LIANG Bao-min. Phase Diagram and Its Application of Water Salt System[M]. Beijing: Light Industry Press, 1986. (in Chinese))
- [16] 马敏, 邝慧, 李国玉. 硫酸钠盐渍土未冻水含量的实验研究[J]. 冰川冻土, 2016, 38(4): 963 - 969. (MA Min, BING Hui, LI Guo-yu. Experimental research on unfrozen water content of sodium sulfate saline soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2016, 38(4): 963 - 969. (in Chinese))
- [17] 孟祥传, 周家作, 韦昌富, 等. 盐分对土的冻结温度及未冻水含量的影响研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(3): 1 - 9. (MENG Xiang-chuan, ZHOU Jia-zuo, WEI Chang-fu. Effects of salinity on soil freezing temperature and unfrozen water content[J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, 41(3): 1 - 9. (in Chinese))
- [18] ZENG Q. Poromechanical Behavior of Cement-Based Materials Subjected to Freeze-Thaw Actions with Salts: Modeling and Experiments[D]. Paris: Ecole des Ponts Paris Tech, 2011.
- [19] XIAO Z A, LAI Y M, ZHANG M Y. Study on the freezing temperature of saline soil[J]. Acta Geotechnica, 2018, 13(1): 195 - 205.
- [20] 化学工业部科学技术情报研究所. 氯碱工业手册[R]. 天津: 化学工业部科学技术情报研究所, 1978. (Science and Technology Information Research Institute of Ministry of Chemical Industry. Handbook of Chlor-Alkali Industry[R]. Tianjin: Science and Technology Information Research Institute of Ministry of Chemical Industry, 1978. (in Chinese))
- [21] SCHERER G W. Crystallization in pores[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8): 1347 - 1358.
- [22] STEIGER M, ASMUSSEN S. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  and the generation of stress[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(17): 4291 - 4306.