

DOI: 10.11779/CJGE202101006

盐渍土冻结过程中的特征温度研究

应 赛^{1,2}, 周凤玺^{*1}, 文 桃², 曹亚鹏³

(1. 兰州理工大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 长江师范学院建筑物全生命周期健康检测与灾害防治工程研究中心, 重庆 408100;
3. 中科院西北生态环境资源研究院冻土工程国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 盐渍土在降温冻结过程中出现过冷温度和冻结温度两种特征温度, 分别表示在降温过程中孔隙溶液中晶核形成和孔隙溶液与冰晶共存时的临界温度, 对判断土体的冻结状态有着重要的意义。首先, 通过不同含盐量的土体冻结试验, 得到了相应的过冷温度和冻结温度; 然后, 基于热力学与经典成核理论给出了盐渍土冻结过程中的两种特征温度的理论计算模型, 并与试验结果进行对比, 验证了该模型的有效性; 最后, 分析了盐渍土特征温度的影响因素, 重点考察了孔隙溶液中结晶盐析出对冻结温度和过冷温度的影响。结果表明, 提出的模型可以实现对盐渍土冻结特征温度的有效预测。通过冻结特征温度随含盐量的关系曲线, 可以得到结晶盐析出时的含盐量。冻结时孔隙溶液的浓度与冻结温度存在负相关关系, 结晶盐的析出引起冻结时孔隙溶液浓度下降, 从而使冻结温度升高。而结晶盐析出导致孔隙溶液浓度降低和土颗粒与冰晶接触角减小的双重影响, 是盐渍土过冷温度的升高的原因。

关键词: 盐渍土; 冻结温度; 过冷温度; 结晶盐析出

中图分类号: TU45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4548(2021)01 - 0053 - 09

作者简介: 应 赛(1989—), 男, 博士研究生, 主要从事盐渍土盐冻胀变形机制方面的研究工作。E-mail: yingsai35910@163.com。

Characteristic temperatures of saline soil during freezing

YING Sai^{1,2}, ZHOU Feng-xi¹, WEN Tao², CAO Ya-peng³

(1. College of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730000, China; 2. Engineering Research Center for Health Monitoring in Building Life Cycle and Disaster Prevention, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China; 3. State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The characteristic temperatures appearing in freezing process of saline soil include the freezing temperature and the supercooling temperature. The former is the point at which chemical potentials of ice and liquid achieve equilibrium, and the latter is the point of ice nucleation. The characteristic temperatures are important for the analysis of the freezing state of soil. In the beginning, the characteristic temperatures are obtained through the freezing tests on the saline soil with different salt contents. And then, a model for calculating the characteristic temperatures is provided based on the thermodynamics and the classical nucleation theory. The model is proved to be reliable by comparing the calculated data with the test data. Finally, the influence factors for the model are analyzed, and especially the influences of salt precipitation on the characteristic temperatures are considered. The results show that the proposed model can effectively predict the characteristic temperatures of the saline soil. The salt content corresponding to the salt precipitation can be acquired by the relationship curve between the characteristic temperatures and the salt contents of the saline soil. The freezing temperature has a negative correlation with the concentration of pore solution, and the salt precipitation will induce the depression of the concentration of pore solution so as to increase the freezing temperature. The reason for the increase of the supercooling temperature of the saline soil is the double-effect of the depression of solution concentration and the decrease of contact angle between ice and soil particles.

Key words: saline soil; freezing temperature; supercooling temperature; salt precipitation

0 引 言

盐渍土在中国西北部寒旱区有着广泛的分布, 其工程性质除了受到本身矿物、结构等因素影响外, 更

基金项目: 国家自然科学基金项目(11962016); 教育部春晖计划项目(Z2016178); 长江师范学院校级科研项目(2017XJQN16)

收稿日期: 2020 - 06 - 06

***通信作者** (E-mail: geolul@163.com)

多的是受环境因素的影响和控制。其中,温度的改变会导致盐渍土孔隙中的盐溶液发生水盐相变现象,包括孔隙溶液中液态水结晶/融化和溶解盐析出/溶解等,进而影响土的物理力学性质,引起盐渍土地基的盐胀、冻胀和融陷等现象,从而对建筑物和地面设施产生危害^[1]。盐渍土孔隙溶液的相变行为受到温度、湿度以及孔隙的吸附和毛细作用、溶质的种类与含量等诸多因素的影响^[2-9],使得盐渍土中水盐相变机制成为特殊土力学及其工程性质领域的一个研究热点和难点问题。盐渍土冻结时的特征温度:冻结温度和过冷温度,是孔隙溶液相变在热量维度的宏观表现,是判断土体是否冻结,预测冻结深度和冻胀变形等工程应用中重要的基本物理指标^[10-11],同时对土体中的水分迁移和分凝冰形成有着重要的影响^[12-14]。

许多学者利用室内冻结温度试验,对土体冻结温度与土质、水盐含量及盐的种类等因素的关系进行了系统的研究^[15-23],认为黏性土冻结温度小于砂土冻结温度,塑限对冻结温度有显著影响,土体的冻结温度随含盐量的增加而降低,一定范围内随含水率的增加而增大,随荷载增加而逐渐降低。大量学者利用核磁共振和差热分析技术针对受限于孔隙中水的相变温度进行研究,结果表明孔隙中水的相变温度与冰晶-溶液接触面的曲率和表面张力有关^[24-27],满足 Gibbs-Thomson 方程,该方程被广泛应用于孔隙分布和孔形貌的测定^[28]。

Wan 等^[29]、Xiao 等^[30]考虑了盐溶液中水的活度对冻结温度的影响,给出了盐渍土冻结温度的计算公式,揭示了冻结温度随溶液浓度增大而降低的机理。Kozłowski 等^[31]根据试验结果给出了以液塑限、含水率和土样质量为参数的土体过冷温度经验公式,但对于盐渍土的过冷温度,还是缺少简单有效的理论计算模型。试验表明当盐渍土冻结前有结晶盐析出时,冻结温度会发生突变^[29],上述冻结温度公式不再适用。对于结晶盐析出对冻结特征温度的影响这一问题,现有的研究缺乏深入的分析与探讨。

本文通过室内试验测定了盐渍土在冻结过程中的过冷温度和冻结温度,基于热力学原理与成核理论,给出了冻结特征温度的计算方法,分析了结晶盐析出对盐渍土冻结过程中特征温度的影响规律。成果对深化认识多孔介质中的水盐相变机理和寒区盐渍土的盐冻胀病害防治具有一定的指导意义。

1 盐渍土特征温度试验研究

1.1 试验材料

试验用土为兰州地区粉土,土体经纯净水洗盐(6

次)、烘干、粉碎、过筛(2 mm)后密封保存,土的物理性质指标见表 1。使用无水硫酸钠溶解于蒸馏水中,在室温下(20±2℃)配制成一定浓度的硫酸钠溶液,将其与干燥土体拌和均匀后配制成土样。土样的含水率为溶液中水的质量与干土质量之比,控制为 18%。土样中含盐量由溶液浓度控制,本次试验中土体含盐量控制见表 2。试样在高 3.5 cm,直径 3.5 cm 的金属容器中压实,干密度为 1.75±0.01 g/cm³,该干密度下土样的孔隙分布由压汞试验测定,孔隙分布曲线如图 1 所示,由压汞试验可知,试样孔径结构为单峰孔隙结构,平均孔径为 0.25 μm,孔隙率为 35.2%。

表 1 土的物理性质指标

Table 1 Physical properties of soil			
土粒相对质量 密度	液限 w _L /%	塑限 w _p /%	塑性指数 I _p
2.71	26.8	17.6	9

表 2 土样含盐量

Table 2 Salt contents of samples			
编号	含盐量/(mol·L ⁻¹)	编号	含盐量/(mol·L ⁻¹)
1	0	9	0.610
2	0.076	10	0.685
3	0.152	11	0.761
4	0.228	12	0.838
5	0.305	13	0.914
6	0.381	14	0.990
7	0.457	15	1.066
8	0.533	16	1.142

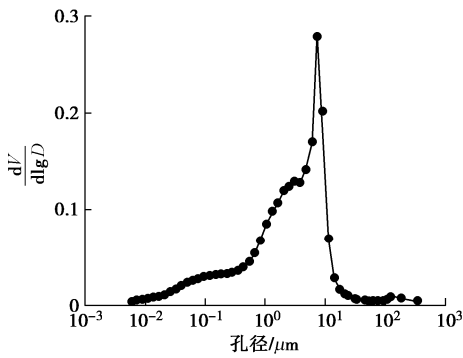


图 1 重塑土样的孔隙分布

Fig. 1 Grain-size distribution curves of remolded samples

1.2 试验仪器及测试方法

试验所采用的控温装置为低温冷浴,精度为±0.1℃,测温装置采用中科院寒旱所自制的温度探头,精度为±0.01℃。将温度探头插入金属容器中土样中,容器用隔水膜包裹后放入冷浴,冷浴温度由 18℃降至-15℃,过程中试样的降温速率为 0.3±0.05℃/min,期间使用数据采集器 DT80 每隔 5 s 采集一次温度数据。

1.3 试验结果

土体冻结时的特征温度包括冻结温度 T_f 与过冷温度 T_s , 如图2所示^[10-12]。从图2可以看到, 土体冻结曲线分为过冷、上升、稳定和下降4个阶段。过冷阶段中孔隙溶液处于过冷状态, 没有冰晶产生, 在该阶段的温度最低点为过冷温度, 是孔隙溶液中冰晶成核的起始点。在上升阶段, 大量冰晶成核, 释放潜热, 土体温度回升。在稳定阶段晶体生长所释放的潜热与土体与外界热量交换所导致的热量散失相平衡, 大量自由水在该阶段冻结, 此时土体温度保持稳定, 为土体的冻结温度。当大量自由水冻结完成后, 吸附水冻结释放的潜热有限, 土体温度逐渐下降, 该阶段为土体冻结的下降阶段。

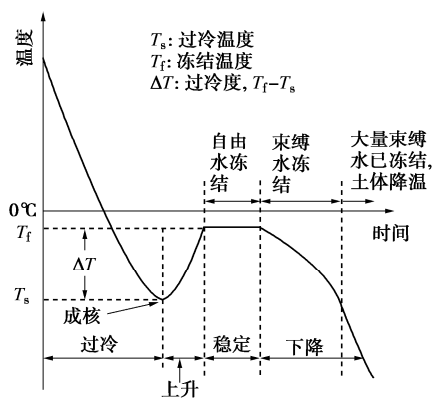


图2 土体冻结曲线示意图

Fig. 2 Typical cooling curve of frozen soil

图3为试验测得不同含盐量盐渍土的冻结曲线, 从曲线上可以读出土体的冻结温度与过冷温度。将不同含盐量土体的冻结特征温度绘制于图4, 可以看到, 随着含盐量的增大, 冻结温度与过冷温度的变化趋势基本一致, 分为下降、上升和稳定3个阶段。在下降阶段, 随着土体含盐量的增加, 特征温度逐渐降低; 当含盐量大于 0.533 mol/L 时, 过冷温度和冻结温度随着含盐量的增加而升高, 为上升阶段; 当含盐量大于等于 0.76 mol/L 时, 土体冻结曲线上的两个特征温度将随着含盐量的增加基本保持不变, 为稳定阶段。从图3可以明显观察到, 当土体含盐量大于等于 0.609 mol/L 时, 土体冻结前有结晶盐析出放热现象, 这说明在土体含盐量为 0.533~0.609 mol/L 的某一值时, 土体冻结前有结晶盐析出。所以冻结前结晶盐析出的临界点为 0.533~0.609 mol/L 的某一值, 由试验无法精确得到, 采用上升阶段的起始点, 0.533 mol/L 作为冻结前结晶盐析出的临界点。认为当土体含盐量小于等于 0.533 mol/L 时, 土体冻结前无结晶盐析出, 当土体含盐量大于 0.533 mol/L 时, 土体冻结前开始有结晶盐析出。

由图4可以看到, 当含盐量大于 0.533 mol/L 时, 土体冻结温度开始进入上升阶段, 这表明土体冻结前的结晶盐析出与土体冻结温度的上升同步发生, 由此可以判断, 土体冻结前的结晶盐析出是导致土体冻结特征温度升高的原因, Wan 等^[29]研究结果也证实了这一点。

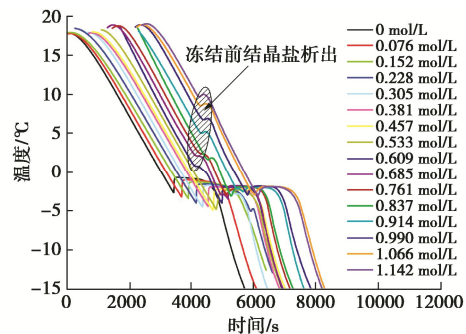


图3 盐渍土冻结曲线

Fig. 3 Cooling curves of saline soil

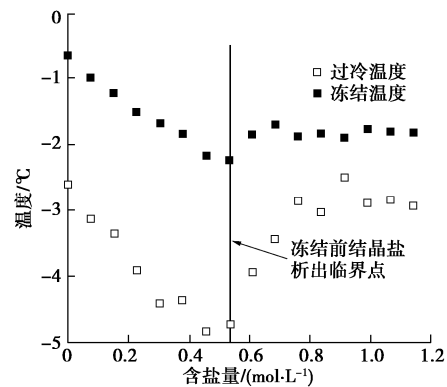


图4 盐渍土冻结特征温度试验值

Fig. 4 Experimental results of characteristic temperatures of saline soil

2 盐渍土冻结温度模型

2.1 溶液冻结温度

冰-溶液共存体系中当溶液与冰达到平衡时, 二者的化学势相等:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_l(T, p_l, a_w) \quad (1)$$

式中, μ_i 和 μ_l 分别为冰和溶液的化学势, p_i 和 p_l 分别为冰和溶液的压力 (Pa), a_w 为溶液的活度, T 为温度 (K)。

当冰晶直径大于 1 μm , 可忽略冰晶曲率的影响^[32], 此时溶液和冰的化学势分别为

$$\mu_l(T, p_l, a_w) = \mu_l^0(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{p_l} V_w dp - \int_{T_0}^T S_w dT + RT \ln a_w \quad (2)$$

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T_0, p_0) + \int_{p_0}^{p_i} V_i dp - \int_{T_0}^T S_i dT \quad (3)$$

式中 $\mu_l^0(T_0, p_0)$ 和 $\mu_i^0(T_0, p_0)$ 分别为溶液和冰在标准

态 (p_0 为标准大气压, $T_0=273.15\text{ K}$) 下的化学势; V_w 和 V_i 分别为水和冰的摩尔体积 ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$); S_w 和 S_i 分别为水和冰的摩尔熵 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); R 为理想气体常数 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

在标准态下冰水两相达到平衡时有

$$\mu_i^0(T_0, p_0) = \mu_w^0(T_0, p_0) \quad (4)$$

将式 (2) ~ (4) 代入式 (1), 可得

$$\int_{p_0}^{p_i} V_w dp - \int_{p_0}^{p_i} V_i dp + RT \ln a_w = \int_{T_0}^T S_w - S_i dT \quad (5)$$

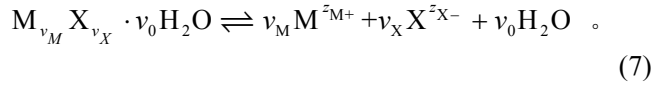
当 T 为冻结温度 T_f 时, 过冷度 $\Delta T = T_f - T$ 为 0, 此时 $p_0 = p_i = p_i^{[30, 33]}$, 代入式 (5) 可得

$$T_f - T_0 = \frac{RT \ln a_w}{\Delta S_m} \quad (6)$$

式中, $\Delta S_m = S_w - S_i = L_{wi}/T$ 为冰水相变时的焓变 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), $L_{wi} = 6010\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为冰水相变潜热。

式 (6) 表示溶液的冻结温度 T_f 还将受到溶液活度的影响。对于盐溶液来说, 溶液浓度对冻结温度的影响体现在水的活度 $\ln a_w$ 这一项上。

考虑结晶体含有 v_M 个电荷数为 z_M 的正离子 M , v_X 个电荷数 z_X 的负离子 X 和 v_0 个 H_2O , 其电离反应为



对于芒硝晶体 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $v_M = 2$, $v_X = 1$, $z_M = 1$, $z_X = 2$, $v_0 = 10$ 。

溶液中水的活度为^[34]

$$\ln a_w = -\phi \frac{M_w}{1000} vC \quad (8)$$

式中, $v = v_M + v_X$, C 为溶液浓度, M_w 为水的摩尔质量, 取 $18.0153\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ϕ 为渗透参数, 且有

$$(\phi - 1) = |Z_M Z_X| f^\phi + 2C \frac{v_M v_X}{v} B_{MX}^\phi + 2C^2 \frac{(v_M v_X)^2}{v} C_{MX}^\phi \quad (9)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (10)$$

其中,

$$f^\phi = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (11)$$

式中 I 为溶液的离子强度 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$); z_i 为第 i 种离子的离子价。对于 Na_2SO_4 溶液, $b=1.2\text{ kg}^{0.5}\text{ mol}^{-0.5}$, $a_1=1.2\text{ kg}^{0.5}\text{ mol}^{-0.5}$ 和 $a_2=1.2\text{ kg}^{0.5}\text{ mol}^{-0.5}$ 为经验参数, $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ 和 C_{MX}^ϕ 为离子间相互作用的参数 ($\text{kg}^{0.5}\text{ mol}^{-0.5}$), 取值见表 3, A_ϕ 为 Debye-Hückel 参数 ($\text{kg}^{0.5}\text{ mol}^{-0.5}$), 其取值与温度 T 相关, 计算式为^[35]

$$A_\phi = 0.13422 \left(0.0368329T - 14.627 \ln T - \frac{1530.1474}{T} + 80.40631 \right) \quad (12)$$

表 3 溶液参数表

盐种类	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\beta_{MX}^{(2)}$	C_{MX}^ϕ
Na_2SO_4	0.1939	1.4285	-0.5954	-0.008222

由式 (8) 可计算得到 0°C 时 Na_2SO_4 溶液中水的活度与溶液浓度的关系, 如图 5 所示。图中可以看到, 随着溶液浓度的增大, 溶液中水的活度不断减小, 由式 (6) 可知, 这将导致溶液的冻结温度的降低。图 5 给出了理论上溶液浓度和溶液中水的活度的关系, 而实际上当溶液浓度增加至一定值时, 会有盐结晶析出, 导致溶液浓度的降低, 所以溶液浓度不会无限增大, 溶液中水的活度和冻结温度也不会随着溶液中盐的增多而无限减小所以图 5 所示的关系曲线只适用于溶液中没有盐析出时的情况, 盐析出对溶液冻结温度的影响会在第 4 节进行详细分析。

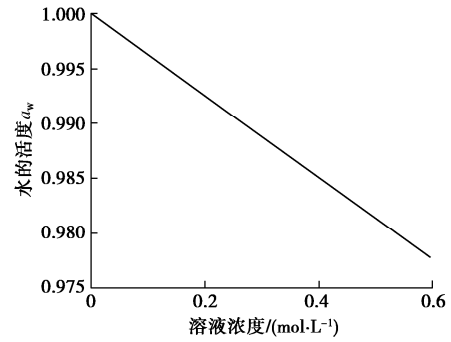


图 5 Na_2SO_4 溶液在 0°C 时的水分活度

Fig. 5 Water activities of Na_2SO_4 solution at 0°C

采用逐次逼近的计算方法, 图 6 给出了式 (6) 的计算结果, 并与其他模型的 Na_2SO_4 溶液冻结温度计算结果进行了对比。可以看到 3 个公式的计算结果的差异不大, 都能较好地反映冻结温度与溶液浓度之间的关系。当 T_0 与 T_f 相差不大, 式 (6) 中的 T 可近似为 T_0 , 则与文献[30]的计算公式一致。但当 T_0 与 T_f 的差值逐渐增大, 文献[30]的计算结果与公式 (6) 的计算结果的差值也逐渐增大。

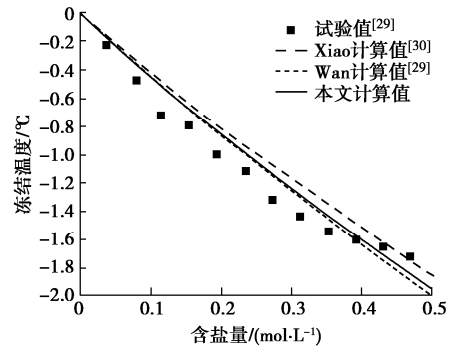


图 6 不同浓度下硫酸钠溶液冻结温度

Fig. 6 Freezing temperatures of Na_2SO_4 solutions with different salt concentrations

2.2 孔隙溶液的冻结温度

当孔隙直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 时, 孔隙中冰晶的化学势受其表面曲率的影响较大, 晶体表面曲率的增大导致晶体化学势和溶解度的增大^[36], 此时冰的化学势为

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T_0, p_0) + \gamma_{sl} V_i \frac{dA}{dV} + \int_{p_0}^{p_i} V_i dp - \int_{T_0}^T S_i dT \quad (13)$$

式中, γ_{sl} 为冰与溶液的界面能, A 为冰晶表面积, V 为冰晶体积。

利用式 (13) 代替式 (3), 经推导可得孔隙中盐溶液冻结温度 T_f 的表达式为

$$T_f - T_0 = \frac{RT \ln a_w}{\Delta S_m} - \frac{\gamma_{sl} V_i}{\Delta S_m} \frac{dA}{dV} \quad (14)$$

当认为孔中的结晶形状为球形时, 其曲率 $dA/dV = 2/r_p$, r_p 为球状冰晶的半径且等于孔隙半径, 此时式 (14) 右侧第二项与 Gibbs-Thomson 方程一致。

土体作为多孔材料, 在利用式 (14) 计算其冻结温度时, 需先确定等效孔径 r_p 。受孔壁毛细与吸附作用的共同影响, 多孔材料的等效孔径不仅与其孔隙分布有关, 还受含水率与土颗粒表面性质的影响, 所以等效孔径不等于平均孔径, 等效孔径需根据试验数据修正或直接拟合得到。Wang 等^[8]通过试验数据拟合得到粉质黏土和粉土的等效孔径和平均孔径的关系式, 结果表明不同土体的等效孔径和平均孔径的关系式有较大差异。根据冻结温度试验数据对式 (14) 中的孔隙半径进行拟合, 当等效半径为 $0.11\ \mu\text{m}$, 可得计算值与试验值的可决系数达到最大值 0.995, 认为本试验所使用兰州黄土的等效半径为 $0.11\ \mu\text{m}$ 。根据式 (14) 计算得到当溶液浓度增大时, 兰州黄土的冻结温度, 如图 7 所示, 随着孔中溶液浓度增大, 土体冻结温度不断降低。

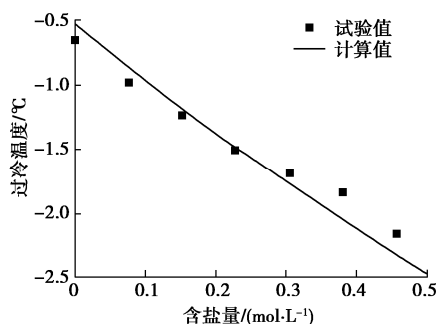


图 7 不同含盐量下盐渍土冻结温度

Fig. 7 Freezing temperatures of saline soil with different salt contents

3 盐渍土过冷温度模型

3.1 过冷度与成核位垒

当土体的温度 T 低于冻结温度 T_f 时, 溶液处于过

冷状态。过冷度 $\Delta T = T_f - T$ 是导致冰晶析出的驱动力, 当冰晶在土颗粒表面析出时, 要克服冰晶与土颗粒表面物质键合能差异和晶格不匹配所导致的成核位垒, 这需要一定的过冷度, 需要克服的位垒越大, 所需要的过冷度越高^[37]。

晶体在催化剂表面的成核为异质成核, 由于土颗粒尺寸远大于冰核尺寸, 所以土颗粒表面的冰晶成核为平基底上的非均匀成核, 根据经典成核理论冰晶的临界半径 r^* 为^[37]

$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl} V_s}{\Delta g} \quad (15)$$

$$\Delta g = -\frac{L_w \Delta T}{NT_f} \quad (16)$$

式中, V_s 为单个冰分子的体积, Δg 为相变驱动力, N 为阿伏伽德罗常数。

成核位垒 $\Delta G(r^*)$ 计算公式为

$$\Delta G(r^*) = \frac{16}{3} \frac{\pi V_s^2 \gamma^3}{\Delta g^2} f(m) \quad (17)$$

式中, $f(m)$ 为几何因数, 当催化剂为平基底时, $f(m) = (2 - 3m + m^3)/4$ ^[37], m 为土颗粒与冰晶的接触角 θ 的余弦, 其值由土颗粒表面物质的物理化学性质决定。若在亚稳流体相 F 中存在催化剂 C, 催化剂和流体的界面为平面, 有球状晶体胚团 S 在催化剂 C 上成核, 此时三相交界处的接触角 θ , 则有

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SC} - \gamma_{CF}}{\gamma_{SF}} \quad (18)$$

其中, γ_{SC} , γ_{CF} 和 γ_{SF} 为界面能, 下标 S、C 和 F 分别对应于晶体胚团、催化剂和流体。

催化剂表面物质与冰晶的键合能差异越小, 晶格越匹配, 则 γ_{SC} 越小, 催化剂与冰晶的接触角越小。由于接触角 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$, 所以 m 的取值范围为 $-1 \leq m \leq 1$ 。

3.2 孔隙溶液的过冷温度

当系统过冷度达到一定值时, 冰晶才会在土颗粒表面析出, 此时的过冷度为临界过冷度。成核率的计算公式为^[38]

$$I = 4\pi 10^{25} r^{*2} \exp(-\Delta G(r^*)/kT) \quad (19)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数。

由于成核率与驱动力之间满足指数规律, 当溶液过冷度大于临界过冷度时, 冰晶成核率从一个接近 0 的值突然增大, 宏观上表现为冰晶突然出现。经典成核理论规定, 当成核率 $I = 1\ \text{cm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ 时, 对应的过冷度为临界过冷度^[37-38], 可以得到临界过冷度的计算公式为

$$\Delta T^* = \left[\frac{8\pi\gamma V_s^2 f(m)}{3k \left(\frac{L_w}{N} \right)^2 (60.1 + 4.604 \lg r^*)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

代入接触角余弦 m 和一个任意给定的晶核临界半径 r^* 的初始值可得到临界过冷度, 将该值代入式 (15) 和 (16) 可得到一个更准确的临界半径 r^* , 临界过冷度和临界半径的数值可由该过程逐次逼近得到。最终可以得到孔隙溶液的过冷温度为

$$T_s = T_f - \Delta T^* \quad (21)$$

土颗粒与冰晶的接触角由土颗粒的表面物理化学性质决定。根据过冷温度试验数据对式 (20) 中的接触角余弦 m 进行拟合, 当接触角余弦 $m=0.935$ 时, 计算值与试验值的可决系数达到最大值 0.94, 认为兰州黄土的接触角余弦 m 为 0.935。由式 (21) 得到兰州黄土过冷温度的计算值, 如图 8 所示, 可以看到计算值与试验值吻合很好, 随着溶液浓度的增加, 过冷温度不断减小。

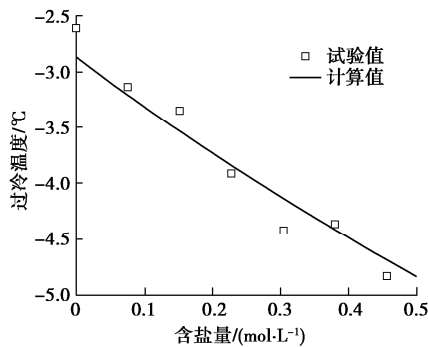


图 8 盐渍土过冷温度与含盐量的关系

Fig. 8 Relationship between supercooling temperatures and salt contents of saline soil

4 结晶盐析出对特征温度的影响

4.1 结晶盐析出对冻结时溶液浓度的影响

与冰晶成核需要一定的过冷度相似, 结晶盐的成核需要一定的过饱和度^[5]。结晶盐与溶液两相平衡时, 溶液的浓度为饱和浓度 C_s , 当溶液浓度 $C > C_s$ 时, 溶液处于过饱和状态, $U = C / C_s$, 称为过饱和度, 当过饱和度 $U > 1$, 系统中存在驱动结晶盐生长的相变驱动力。由于成核位垒的存在, 只有当过饱和度 U 大于起始过饱和度 U_s ($U_s > 1$) 时, 才会有结晶盐析出, 此时溶液浓度为起始析出浓度 C_p 。溶液系统中有结晶盐存在后, 只要过饱和度 $U > 1$, 就会有结晶盐生长, 直至过饱和度 $U \leq 1$, 结晶盐生长停止。由于 $U_s > 1$, 所以起始析出浓度 C_p 大于该温度下的饱和浓度 C_s 。结晶盐析出过程是溶液从过饱和状态向饱和状态转变

的过程, 该过程中溶液浓度不断降低, 直到溶液浓度达到饱和浓度。万旭升^[35]的试验表明, 当不同起始浓度的溶液降温至同一温度, 若降温过程中各溶液都有结晶盐析出, 则当各溶液结晶盐析出完成时, 其浓度基本相同且近似等于该温度下的饱和浓度。

在降温过程中, 有结晶盐析出时和无盐结晶析出时, 溶液浓度的变化路径不同, 如图 9 所示。溶液 1 的起始浓度 C_1^* 小于冻结时的析出浓度 C_p , 温度降至过冷温度时, 溶液无结晶盐析出, 溶液浓度保持不变。溶液 2 的起始浓度 C_2^* 大于冻结时的析出浓度 C_p , 则在冻结发生之前, 溶液中有结晶盐析出, 当温度降至过冷温度时, 溶液浓度按箭头所示路径减小为 C_s , 很明显 C_s 小于 C_1^* 。所以降温前溶液 2 的浓度大于溶液 1 的浓度, 由于降温过程中溶液 2 有结晶盐析出, 同时溶液 1 没有结晶盐析出, 导致在冻结发生时, 溶液 2 的浓度反而小于溶液 1 的浓度。

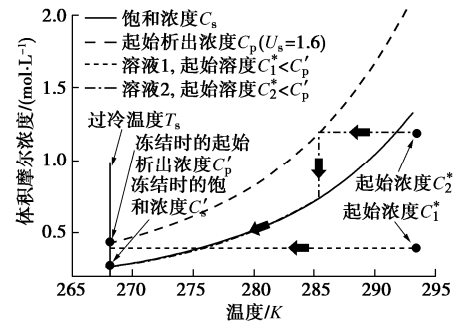


图 9 降温过程中的溶液浓度

Fig. 9 Solution concentrations in cooling process

由上述分析可知, 结晶盐析出作用导致冻结发生时孔隙溶液浓度的降低。根据试验结果分析可知, 试验土样冻结前的起始析出浓度为 0.533 mol/L, 由芒硝的溶解度计算公式可得稳定阶段孔隙溶液的饱和浓度为 0.317 mol/L^[39]。由图 3 可以看到, 当溶液浓度略大于起始析出浓度时, 盐析出时刻与冻结发生时刻间隔很短, 则溶液冻结发生时, 结晶盐未能完全析出, 这时的溶液浓度介于起始析出浓度与稳定阶段的饱和浓度之间, 如图 10 所示。可以看到, 当溶液起始浓度大于起始析出浓度时, 结晶盐析出导致冻结时的溶液浓度的下降。

4.2 结晶盐析出对冻结温度的影响

当土体含盐量较大时, 在冻结前会有盐析出, 在计算冻结温度时应考虑盐析出对冻结时溶液浓度的影响。将图 10 中的冻结时溶液浓度值代入式 (14), 计算考虑了盐析出影响的土体冻结温度, 见图 11。从图 11 可以看到, 冻结时的溶液浓度降低, 导致了结晶盐析出时冻结温度的上升, 计算值与试验值吻合很好, 说明这一分析是合理的。

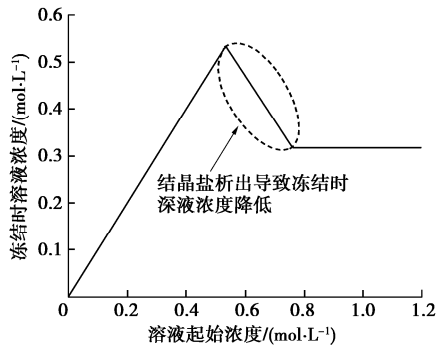


图 10 冻结时的溶液浓度

Fig. 10 Solution concentrations at freezing point

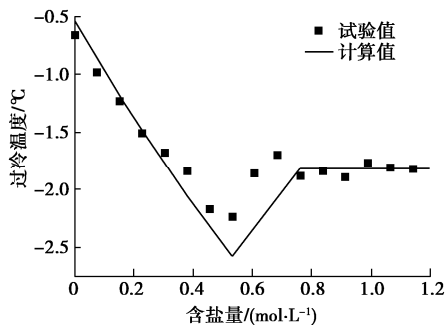


图 11 盐析出对冻结温度的影响

Fig. 11 Influences of salt precipitation on freezing temperatures

4.3 盐析出对催化剂接触角的影响

催化剂与晶体的接触角越大则非均匀成核所需的过冷温度越高。若催化剂与晶体键合能接近, 晶格匹配则能有效降低接触角。结晶盐与冰晶的接触角要小于土体颗粒与冰晶的接触角。若冻结前土颗粒表面没有结晶盐, 则冻结时冰晶只能在土颗粒表面成核。若冻结前土颗粒表面存在结晶盐, 则冻结发生时, 就会有部分冰晶在结晶盐表面析出。这在宏观上表现为, 冻结前随着结晶盐不断析出, 土颗粒表面的结晶盐增多, 土颗粒与冰晶的接触角不断减小, 并最终趋近于结晶盐与冰晶的接触角。根据特征温度稳定阶段的过冷温度值对式 (20) 中的接触角余弦 m 进行拟合, 当接触角余弦 $m=0.971$ 时, 计算值与试验值的可决系数达到最大值 0.977, 认为在特征温度稳定阶段, 兰州黄土的接触角余弦 m 为 0.971。所以特征温度下降阶段接触角余弦值为 0.935, 稳定阶段的接触角余弦为 0.971, 上升阶段的接触角余弦由二者插值得到。

4.4 盐析出对过冷温度的影响

结晶盐析出导致冻结时溶液浓度的降低和冰晶与土颗粒接触角的减小, 这两个变化同时对过冷温度产生影响。当认为土体与冰晶接触角为常数, 只考虑冻结时溶液浓度的变化, 得到的过冷温度计算值如图 12 中曲线 1 所示, 可以看到冻结时溶液浓度的降低会导致过冷温度的升高。当考虑冻结时溶液浓度和土体与

冰晶接触角变化的双重作用, 得到的过冷温度如图 12 中曲线 2 所示, 试验值与曲线 2 吻合很好, 说明结晶盐的析出, 导致孔隙溶液浓度降低和土颗粒与冰晶的接触角减小的双重作用, 导致了过冷温度的升高。

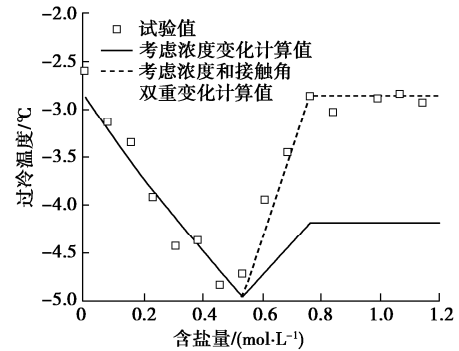


图 12 盐析出对过冷温度的影响

Fig. 12 Influences of salt precipitation on supercooling temperatures

5 结 论

本文给出了盐渍土冻结时的过冷温度和冻结温度的理论计算表达式, 并通过与试验结果对比, 验证了表达式的有效性, 同时对盐渍土冻结特征温度的影响因素进行了分析, 得到以下 3 点结论。

(1) 随着硫酸钠溶液浓度的增大, 特征温度的变化分为下降、上升和稳定 3 个阶段, 上升阶段的起始点为土体冻结前结晶盐析出的含盐量临界点。当土体含盐量小于等于该值, 土体冻结前无结晶盐析出, 当土体含盐量大于该值, 土体冻结前开始有结晶盐析出。

(2) 冻结温度随着溶液浓度的增大而降低, 当冻结前有结晶盐析出, 则冻结时孔隙溶液浓度降低, 该作用导致了冻结温度的上升。

(3) 结晶盐析出导致孔隙溶液降低和土体与冰晶的接触角减小, 是过冷温度的升高的原因。

参考文献:

- [1] 徐攸在. 盐渍土地基[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012. (XU You-zai. Saline Soil Foundation[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2012. (in Chinese))
- [2] WU D, LAI Y, ZHANG M. Heat and mass transfer effects of ice growth mechanisms in a fully saturated soil[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, **86**: 699 - 709.
- [3] KONIORCZYK M, GAWIN D. Modelling of salt crystallization in building materials with microstructure: poromechanical approach[J]. Construction & Building Materials, 2012, **36**: 860 - 873.

- [4] ESPINOSA R M, FRANKE L, DECKELMANN G. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2008, **22**(7): 1350 – 1367.
- [5] ESPINOSA R M, FRANKE L, DECKELMANN G. Phase changes of salts in porous materials: crystallization, hydration and deliquescence[J]. *Construction & Building Materials*, 2008, **22**(8): 1758 – 1773.
- [6] SCHERER G W. Crystallization in pores[J]. *Cement & Concrete Research*, 1999, **29**(8): 1347 – 1358.
- [7] SCHERER G W. Stress from crystallization of salt[J]. *Cement & Concrete Research*, 2004, **34**(9): 1613 – 1624.
- [8] WANG C, LAI Y, YU F, et al. Estimating the freezing-thawing hysteresis of chloride saline soils based on the phase transition theory[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, **135**: 22 – 33.
- [9] KHVOROSTYANOV V I, CURRY J A. Thermodynamic theory of freezing and melting of water and aqueous solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(50): 11073 – 11085.
- [10] WU D, LAI Y, ZHANG M. Heat and mass transfer effects of ice growth mechanisms in a fully saturated soil[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, **86**: 699 – 709.
- [11] 徐学祖, 王家澄, 张立新. 冻土物理学[M]. 科学出版社, 2001. (XU Xue-zu, WANG Jia-cheng, ZHANG Li-xin. *Frozen Soil Physics*[M]. Beijing: Science Press, 2001. (in Chinese))
- [12] LAI Y, WU D, ZHANG M. Crystallization deformation of a saline soil during freezing and thawing processes[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, **120**: 463 – 473.
- [13] KONRAD J M. Temperature of ice lens formation in freezing soils[C]// *Proceedings of 5th International Conference on Permafrost*. Trondheim, Norway: Tapir Publishers, 1988: 384 – 389.
- [14] STYLE R W, PEPPIN S S L, COCKS A C F, et al. Ice-lens formation and geometrical supercooling in soils and other colloidal materials[J]. *Physical Review E*, 2011, **84**(4): 041402.
- [15] 万旭升, 赖远明, 廖孟柯. 硫酸盐渍土未相变含水率与温度关系研究[J]. *岩土工程学报*, 2015, **37**(12): 2175 – 2181. (WAN Xu-sheng, LAI Yuan-ming, LIAO Meng-ke. Relationship between temperature and water content of sodium saline soils without phase transformation[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2015, **37**(12): 2175 – 2181. (in Chinese))
- [16] 邴 慧, 马 巍. 盐渍土冻结温度的试验研究[J]. *冰川冻土*, 2011, **3**(5): 1106 – 1113. (BING Hui, MA Wei. Experimental study on freezing point of saline soil[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2011, **3**(5): 1106 – 1113. (in Chinese))
- [17] BING Hui, MA Wei. Laboratory investigation of the freezing point of saline soil[J]. *Cold Regions Science & Technology*, 2011, **67**(1): 79 – 88.
- [18] 张 婷, 杨 平. 不同因素对浅表土冻结温度的影响[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2009, **34**(4): 136 – 138. (ZHANG Ting, YANG Ping. Effect of different factors on the freezing temperature of shallow top soil[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition)*, 2009, **33**(4): 132 – 134. (in Chinese))
- [19] 李 毅, 崔广心, 吕恒林. 有压条件下湿黏土结冰温度的研究[J]. *冰川冻土*, 1996, **18**(1): 43 – 46. (LI Yi, CUI Guang-xin, LÜ Heng-lin. A study on freezing point of wet clay under loading[J]. *Journal of Glaciology & Geocryology*, 1996, **18**(1): 43 – 46. (in Chinese))
- [20] 周家作, 谭 龙, 韦昌富, 等. 土的冻结温度与过冷温度试验研究[J]. *岩土力学*, 2015, **36**(3): 777 – 785. (ZHOU Jia-zuo, TAN Long, WEI Chang-fu, et al. Experimental research on freezing temperature and super-cooling temperature of soil[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2015, **36**(3): 777 – 785. (in Chinese))
- [21] HAN Y, WANG Q, KONG Y, et al. Experiments on the initial freezing point of dispersive saline soil[J]. *Catena*, 2018, **171**: 681 – 690.
- [22] WAN X, HU Q, LIAO M. Salt crystallization in cold sulfate saline soil[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2017, **137**: 36 – 47.
- [23] XIAO Z, LAI Y, YOU Z, et al. The phase change process and properties of saline soil during cooling[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, **42**(9): 3923 – 3932.
- [24] PETROV O, FURÓ I. Curvature-dependent metastability of the solid phase and the freezing-melting hysteresis in pores[J]. *Physical Review E*, 2006, **73**(1): 011608.
- [25] MORISHIGE K, KAWANO K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: the pore-size dependence of freezing and melting behavior[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**(10): 4867 – 4872.
- [26] JIANG Q, WARD M D. Crystallization under nanoscale

- confinement[J]. Chemical Society Reviews, 2014, **43**(7): 2066 – 2079.
- [27] SLIWINSKA-BARTKOWIAK M, GRAS J, SIKORSKI R. Phase transitions in pores: experimental and simulation studies of melting and freezing[J]. Langmuir, 1999, **15**(18): 6060 – 6069.
- [28] 王中平, 王 弢. 简述核磁共振冷冻测孔法的原理及应用[J]. 材料导报, 2013, **27**(1): 129 – 133. (WANG Zhong-ping, WANG Tao. A brief introduction to the principle and application of nuclear magnetic resonance cryoporometry[J]. Materials Reports, 2013, **27**(1): 129 – 133. (in Chinese))
- [29] WAN X, LAI Y, WANG C. Experimental study on the freezing temperatures of saline silty soils[J]. Permafrost & Periglacial Processes, 2015, **26**(2): 175 – 187.
- [30] XIAO Z, LAI Y, ZHANG M. Study on the freezing temperature of saline soil[J]. Acta Geotechnica, 2018, **13**(1): 195 – 205.
- [31] KOZLOWSKI T . Some factors affecting supercooling and the equilibrium freezing point in soil–water systems[J]. Cold Regions Science & Technology, 2009, **59**(1): 25 – 33.
- [32] STEIGER M. Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **282**(3/4): 455 – 469.
- [33] 周凤玺, 应 赛, 蔡袁强. 多孔介质中晶体的结晶压力分析[J]. 岩土工程学报, 2019, **41**(6): 1158 – 1163. (ZHOU Feng-xi, YING Sai, CAI Yuan-qiang. Crystallization pressure of crystals in porous media[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, **41**(6): 1158 – 1163. (in Chinese))
- [34] PITZER K S. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. Boca Raton: CRC press, 2018.
- [35] 万旭升. 硫酸盐渍土盐晶体析出, 盐分迁移及寒区路基防盐胀试验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015. (WAN Xu-sheng. Laboratory Investigation on Salt Crystals precipitation of Sulfate Saline Soil and Salt Transfer and Salt-Heaving Mitigation of Embankment in Cold Regions[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015. (in Chinese))
- [36] STEIGER M. Crystal growth in porous materials—II: Influence of crystal size on the crystallization pressure[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **282**(3/4): 470 – 481.
- [37] MULLIN J W. Crystallization[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [38] FLETCHER N H J. Size effect in heterogeneous nucleation[J]. The Journal of Chemical Physics, 1958, **29**(3): 572 – 576.
- [39] 李星星, 王思敬, 肖锐铨, 等. 硫酸钠溶液在降温结晶过程中的盐胀与冻胀[J]. 岩土工程学报, 2016, **38**(11): 2069 – 2077. (LI Xing-xing, WANG Si-jin, XIAO Rui-hua, et al. Saline expansion and frost heave of sodium sulfate solution during cooling crystallization process[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **38**(11): 2069 – 2077. (in Chinese))