

雾化水汽法治理硅酸盐质材料盐害的控盐

王忠伟¹, 罗宏杰^{1,2}, 黄 晓², 赵 静³, 李 强^{2,3}, 杨龙康², 高 戈²

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710016; 2. 上海大学文化遗产保护基础科学研究院, 上海 200444;
3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 针对盐害治理目前常用的表面贴敷法、浸泡法等易造成硅酸盐材料二次破坏的问题, 采用新型的雾化水汽控盐-脱盐法, 借助激光粒度分析仪、X 射线衍射仪、可见短波红外高光谱成像系统和离子色谱仪等手段, 检测了对表面即将发生盐害的试样治理前后内部盐分的分布变化。结果表明: 雾化水汽进入试样后对试样的润湿面为以喷雾点为中心的半球面, 试样浅表层的盐分被运移到半球状润湿面外, 得到了雾化水汽法控盐的路线, 初步验证了雾化水汽法预防性治理硅酸盐质材料盐害的可行性。

关键词: 硅酸盐材料; 雾化水汽; 控盐; 文化遗产; 保护

中图分类号: K876.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0298-09

网络出版时间: 2022-01-20



Controlling Salt-Induced Damage of Silicate Materials by Atomized Water Vapor Method

WANG Zhongwei, LUO Hongjie, HUANG Xiao, ZHAO Jing, LI Qiang, YANG Longkang, GAO Ge

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710016, China;
2. Institute for the Conservation of Cultural Heritage, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The salt control and desalination for treating the secondary damage of silicate materials caused by sticking ointment and soaking method commonly used in salt damage control were investigated by a spraying atomized water vapor method. The salt distributions in the samples before and after treatment were analyzed by laser particle size analysis, X-ray diffraction, visible shortwave infrared hyperspectral imaging analysis and ion chromatograph. The results show that after the atomized water vapor enters the sample, the area where the sample is wetted is a hemisphere centered on the spray point, and the salt in the superficial layer of the sample is transported to the outside of the hemispherical wetting area. Also, the route of controlling the salt distribution by atomized water vapor was proposed, and the feasibility of preventive treatment of salt damage in silicate material was preliminarily verified.

Keywords: silicate materials; atomized water vapor; controlling salt; culture heritage; conservation

硅酸盐材料具有较强的耐腐蚀性、耐高温性以及较强的硬度, 各世界文明中心早期都制造硅酸盐制品, 得以保留下来的硅酸盐文物, 例如壁画、石窟、陶器、古城墙、土遗址等, 在人类文明的发展史中起了重要作用^[1-3]。现代社会, 最为常见的硅酸盐材料为混凝土, 它广泛应用于工业和民用建筑物、高速公路、桥梁和其他结构^[4]。这些硅酸盐材料制

品由于种种原因发生了各种各样的病害, 其中盐分在参与作用下在材料内部孔隙或表面结晶而造成材料破坏现象被称为盐害^[5], 这是最为典型和普遍存在的一类病害, 成为保护的难点和重点^[6]。

硅酸盐材料发生盐害的本质是易溶盐的存在和水分在材料内部的迁移^[7-8]。基于这两大因素, 国内外学者采取诸多保护措施, 而盐害大面积发生后对

收稿日期: 2021-11-08。 修订日期: 2022-01-01。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51732008)。

第一作者: 王忠伟(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 罗宏杰(1956—), 男, 教授, 博士。

Received date: 2021-11-08. Revised date: 2022-01-01.

First author: WANG Zhongwei(1996—), male, Master candidate.

E-mail: 13772012519@163.com

Correspondent author: LUO Hongjie(1956—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: hongjieluo@shu.edu.cn

材料的损毁往往是不可挽回的,故当前研究的重点在盐害发生前的预防性保护上。国外研究者起步早,最常用的是表面贴敷脱盐法^[9],将亲水性敷料贴在硅酸盐材料表面,水从敷料渗入多孔硅酸盐材料内部,材料接近饱和后盐离子在浓度差的作用下向外扩散至敷料中^[10-12]。另外尽量不提取盐,例如将硫酸盐转化为不溶解的硫酸钡化合物^[13]或干预室内温湿度来控制盐分不结晶^[14]。除此之外,还有利用水分扩散和浓度差原理的浸泡脱盐法^[15]和处于起步阶段的微生物反应法^[16],其基于微生物催化氧化作用驱动离子迁移来达到脱盐目的。国内常用的方法也是表面贴敷脱盐法^[17],但脱盐效率低且敷料与材料表面紧密接触易造成材料破坏,随之出现了利用带电离子在电场中移动速度不同原理的电化学脱盐方法^[18],但电化学法对材料本体有一定的腐蚀,还需进一步研究合适的工艺条件。还有学者^[19]提出使用结晶抑制剂,以减少盐分结晶的倾向。

综上所述,最常用的贴敷脱盐法中含有大量水分的敷料与硅酸盐材料紧贴易造成材料二次破坏,其他常用的浸泡法、电化学法等都需要把材料直接浸泡在水介质中,这些方法极易造成材料的损毁,特别是对于极脆弱硅酸盐质材料。针对以上缺点,本研究作者们率先提出一种绿色环保、无脱盐敷料的雾化水汽控盐-脱盐法,即将水以雾化水汽的形式导入材料内部,水溶解盐分并通过毛细压力控制盐分运移来治盐的方法^[20]。本工作对此方法开展了进一步的探索研究,以常见多孔土样为例,借助离子色谱等测试手段,初步验证了雾化水汽法预防性治理盐害的可行性。

1 实验

1.1 样品制备

首先参照美国盐土实验室的方法制备脱盐澄板土^[21],按照天然澄板土与去离子水以质量比为 1:5 的比例,用去离子水浸泡天然澄板土 5 次以上,直至土壤浸提液的电导率不再发生变化,得到脱盐澄板土;接着将制备好的脱盐澄板土与去离子水以质量为 4:1 的比例混合搅匀,陈腐成泥;最后将成泥样品放置在尺寸为 2.5 cm×2.5 cm×2.5 cm 的模具中制成块体,80 ℃缓慢烘干,得到土块试样备用。

1.2 实验模型

模拟温湿度稳定条件下水盐从材料上部进入而造成材料盐害的情况。首先在试样上表面中心滴 3 mL 浓度为 0.6 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液,盐液在约 40 min 内逐步润湿试样整体,经此处理后的试样称

为初始试样;然后,试样四周和底部用切片石蜡密封,仅保留试样上表面与外界环境接触;将上述试样分为 A、B 两组,均放置在温度为 25 ℃,湿度为 60% 的恒温恒湿箱中 6 h,试样表面还未产生盐结晶而内部盐分分布发生改变;后用盛有去离子水的超声雾化器在 B 组试样表面采用点喷的方式喷雾化水汽;最后,对 A、B 两组试样分别过表面中心点,沿垂直于上表面而平行于相对两侧面的方向,切开得到纵剖面,在剖面上采样测盐分含量。

1.2.1 溶液侵入试样深度测试方法 定量滴 Na₂SO₄ 溶液的过程中,每间隔 5 min 切开试样,用游标卡尺测量溶液侵入深度。

1.2.2 恒温恒湿干燥过程测试方法 试样恒温恒湿干燥过程中,每间隔 1 h 用电子天平称取试样的质量并记录。

1.2.3 点喷雾化水汽控盐试验方法 喷雾化水汽点为试样表面中心点,喷嘴到样品表面距离为 0.5 cm,雾化率为 0.3 mL/min,每次喷雾化水汽时间为定值,目测保证试样表面无明显的凝聚水珠。图 1 为高光谱成像系统测得的雾化水汽进入 B 组试样后的水分分布剖面图,颜色由蓝到红表示含水量由多到少,以喷雾化水汽点为中心的半圆状绿色区域即为雾化水汽进入试样后的润湿面。

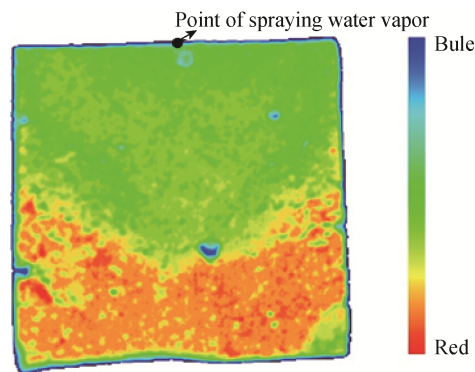


图 1 试样剖面水分分布

Fig. 1 Moisture distribution in sample section

1.2.4 离子色谱法测定盐含量测试方法 离子色谱法问世以来,一直是分析化学领域中发展最快的分析技术之一。其灵敏度高、选择性好、准确度高、简便、快速,是实验室定量检测的首选^[22]。其最大缺点为有损检测,本研究曾分别采用 FTIR 和 CT 两种无损手段检测样品中 SO₄²⁻ 浓度,但受限于样品含水情况和光谱技术手段,所测数据准确性差,结果失真。对比之下,离子色谱法所测数据相对最可信、真实。

首先配置 SO₄²⁻ 离子标准液,并在试样剖面如图

2 所示的 64 个点处均匀采样, 图 2 为试样剖面取点采样情况; 烘干后称得各点土样质量为 G ; 干燥土样分别溶于 $V=10$ mL 的超纯水中得到待测液; 静置、超声并离心后取上清液测试得到 SO_4^{2-} 离子浓度 C , 最后按照(1)式得到剖面各点单位质量干燥土样中 SO_4^{2-} 含量 Q 。

$$Q = \frac{C \times V}{G} \quad (1)$$

式中: Q 为换算而来的 SO_4^{2-} 浓度, mg/g; C 为测得的 SO_4^{2-} 浓度, mg/L; V 为待测溶液体积, mL; G 为取样量, g。

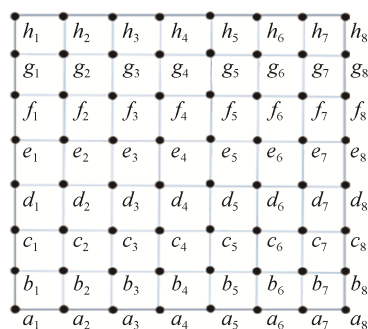


图 2 试样剖面取点采样

Fig. 2 Condition of taking points on the sample profile

1.3 表征

采用 BT-9300ST 激光粒度分布仪测天然澄板土和脱盐澄板土的粒径分布。采用 AERIS X 射线衍射仪分析天然澄板土和脱盐澄板土的物相组成, 采用 HIS-eSWIR-400-2500 可见短波红外高光谱成像系统采集土块试样剖面水分分布情况。采用 DIONEX AQ-1200 型离子色谱仪测土块试样剖面盐离子浓度分布情况。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布分析

图 3 和图 4 红色部分为过孔径 $180 \mu\text{m}$ 筛的天然澄板土粒径分布, 其平均粒径为 $26.55 \mu\text{m}$, 颗粒大小在 $0.3 \sim 300.0 \mu\text{m}$ 之间, 主要集中在 $4.0 \sim 80.0 \mu\text{m}$ 之间。图 3 和图 4 蓝色部分为过孔径 $180 \mu\text{m}$ 筛的脱盐澄板土粒径分布, 其平均粒径为 $53.97 \mu\text{m}$, 颗粒大小在 $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 之间, 主要集中在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间。同一澄板土, 经过脱盐处理后的平均粒径约为脱盐前的两倍, 且粒径分布变窄, 并集中分布在较大粒径范围。原因是用去离子水洗盐的过程中, 大颗粒土优先沉淀, 小颗粒土易分散在浸提液中被去除。由于机械洗盐的工艺特性, 土壤在脱盐前后粒径分布存在差异是不可避免的。

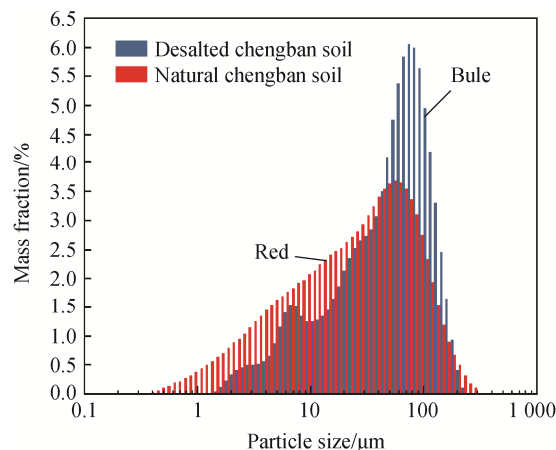


图 3 脱盐前后土样的粒径区间百分含量

Fig. 3 Percentage of each particle size segment of soil before and after desalting

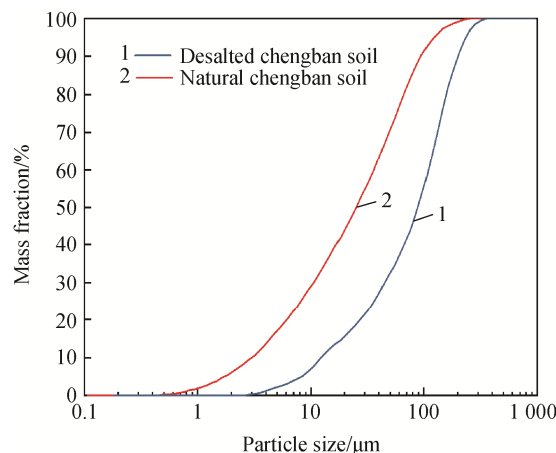


图 4 脱盐前后土样的粒径分布曲线

Fig. 4 Particle size distribution curve of soil before and after desalting

2.2 物相分析

图 5 为天然澄板土和脱盐澄板土的 X 射线衍射物相分析结果。两者成分几乎无差异, 主要成分是

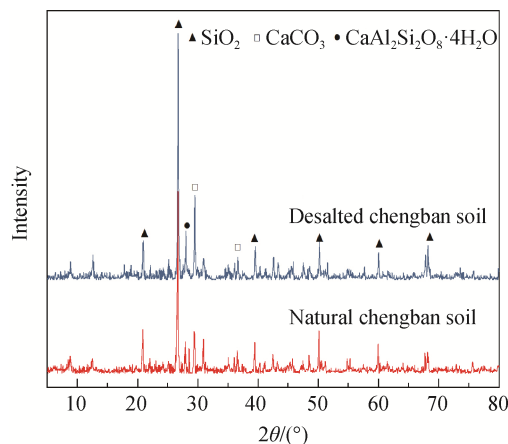


图 5 天然澄板土和脱盐澄板土的 XRD 谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of natural and desalinated Chengban soil

石英砂, 还有石灰石、钙长石等, 说明用去离子水浸泡天然澄板土脱盐后不会使其成分发生变化。

2.3 溶液侵入试样深度分析

本试验饱和土块试样可容纳 5~6 mL 盐液, 盐液质量分数至少约为 27.00%, 当盐液滴加量为 3 mL 时, 试样中盐液质量分数为 16.50%, 故硫酸钠盐分在水分的携带下从上及下逐步润湿土块试样的过程为非饱和流动^[23]。对于土体材料, 毛细压力远大于重力以致于重力作用的影响可以忽略, 作用在水分上的力都源自于毛细现象这一假设合理。此毛细吸收过程可简化为一维吸水过程, 描述多孔材料一维吸水过程的模型为锐利前锋模型^[23]。利用 Darcy 定律的简化形式来描述锐利前锋模型, 可得:

$$u = -K_e \frac{\Psi_f}{l} \quad (2)$$

式中: u 为矢量流速; K_e 为材料有效渗透率; Ψ_f 为润湿前锋处的毛细势能; l 为润湿前锋位置。

图 6 为盐液侵入试样深度随时间平方根变化关系。由此可知: 随着毛细吸收时间的推移, 盐液侵入深度前期增长较快, 后期呈较为平缓增长趋势。盐液侵入深度变化趋势反映了材料毛细吸水速率, 其大小取决于多孔材料初始和最终的体积含水率^[23]。盐液侵入前期, 材料体积含水率极低, 盐液侵入深度曲线非常陡峭; 随着盐液的不不断侵入, 材料体积含水率逐渐增大, 毛细吸水效率降低, 侵入深度曲线趋于平缓。

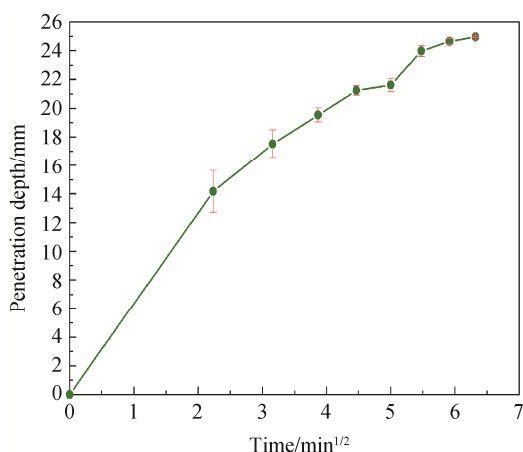


图 6 盐溶液侵入深度随时间平方根的变化关系

Fig. 6 Relationship between the depth of salt solution intrusion and the square root of time

2.4 恒温恒湿干燥过程分析

干燥是水从多孔试样的孔隙内部通过上表面向周边空气迁移的过程, 包括试样内部液体的非饱和和传输、蒸气流动、液体与气体的相变以及蒸气从试

样表面向周边环境对流-扩散传输子过程。图 7 为试样恒温恒湿下的干燥曲线。由图 7 可知: 试验刚开始时的干燥速率最大, 之后随时间推移而逐渐降低。Scherer 等学者^[24]曾提出干燥前期为干燥速率恒定期, 干燥后期为干燥速率下降区, 多孔材料的干燥过程通常都包含这两个不同阶段, 由图 7 亦可看出。此外 Hall 等学者^[25]试验还发现早期干燥速率大致等于自由水暴露在相同环境条件下时的表面蒸发速率, 与多孔材料自身特性无关。

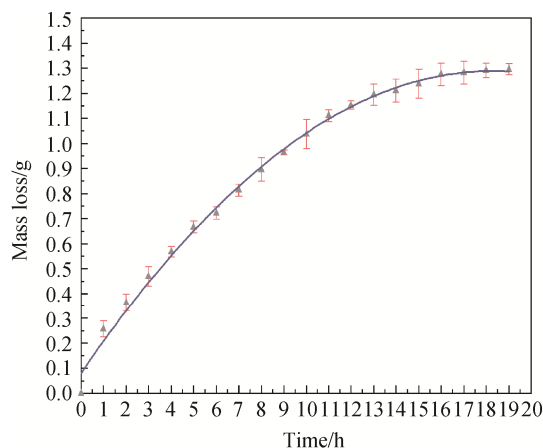


图 7 试样恒温恒湿下干燥曲线

Fig. 7 Drying curve of the sample

2.5 离子色谱分析

2.5.1 初始试样的离子色谱分析 表 1 为初始试样剖面各点 SO_4^{2-} 含量, 本研究选用的盐溶液为 Na_2SO_4 溶液, 故用 SO_4^{2-} 含量来表示试样中的盐分含量。

图 8 为表 1 的等值线图, 即初始试样剖面上 SO_4^{2-} 浓度分布。从图 8 可看出: 试样剖面上盐分以图中虚线为界, 虚线上部的盐离子浓度明显高于下部。结合表 1 数据, 虚线上部各点盐浓度分布较均一, 离子浓度最高为 6.309 mg/g, 最低为 4.997 mg/g, 相差较小; 虚线下部的盐浓度由上及下有递减的趋势, 浓度最高为 4.709 mg/g, 最低为 2.171 mg/g。出现上述现象的原因, 初步推测: 一是 SO_4^{2-} 被水分运输的过程中, 与土壤胶体发生吸附作用而运移受到阻碍^[26]; 二是水分子携带盐离子由试样上表面向下逐渐润湿整个试样的过程中, 假设 SO_4^{2-} 的扩散速率大于 Na^+ , 但 SO_4^{2-} 不能独立存在于材料孔隙液中, 周围 Na^+ 等阳离子与 SO_4^{2-} 形成电场反向牵引 SO_4^{2-} , 出现水分和 SO_4^{2-} 迁移的不同步性^[27]。

土块试样四周和底部采用石蜡密封, 仅保留上表面作为研究对象, 试样内部水盐运移为一维非饱和和流动这一假设成立。可认为过表面中心点, 垂直

于上表面而平行于相对两侧面的这一纵剖面的离子分布具有极强的代表性和典型性,采用轴对称旋转条件得到的离子三维分布结果,即认为可表示试样整体内部的盐离子分布,试验结果能够更直观、形

象地表现出来。图 9 为初始试样内部盐分和水分布情况,图中绿色小球表示 Na_2SO_4 溶液中的水分子,红色小球表示盐离子,可直观地看出:盐离子较均匀的分布在试样中,最底部盐分浓度相对较低。

表 1 初始试样剖面上各点 SO_4^{2-} 含量

Table 1 SO_4^{2-} content of each point on the initial sample profiles

Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
h_1	5.534	h_2	5.938	h_3	6.275	h_4	6.309
g_1	5.523	g_2	5.571	g_3	5.608	g_4	5.860
f_1	5.641	f_2	5.496	f_3	5.516	f_4	5.546
e_1	5.603	e_2	5.477	e_3	5.550	e_4	5.689
d_1	4.997	d_2	5.386	d_3	5.404	d_4	5.797
c_1	5.324	c_2	5.074	c_3	5.245	c_4	5.095
b_1	4.556	b_2	4.587	b_3	4.476	b_4	4.383
a_1	3.964	a_2	3.059	a_3	3.286	a_4	3.097
h_5	5.643	h_6	5.780	h_7	5.754	h_8	5.573
g_5	5.655	g_6	5.563	g_7	5.873	g_8	5.603
f_5	5.346	f_6	5.432	f_7	5.641	f_8	5.562
e_5	5.521	e_6	5.657	e_7	5.565	e_8	5.623
d_5	5.682	d_6	5.520	d_7	5.682	d_8	6.442
c_5	5.423	c_6	5.438	c_7	5.624	c_8	5.543
b_5	4.635	b_6	4.709	b_7	3.980	b_8	4.266
a_5	2.972	a_6	2.586	a_7	2.171	a_8	2.749

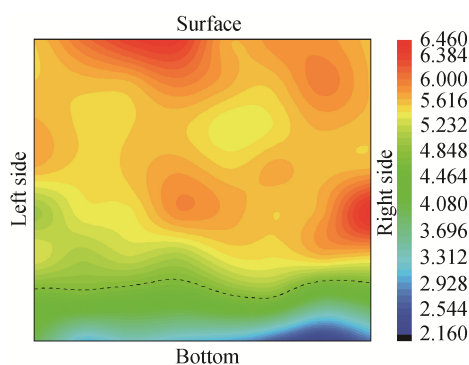


图 8 初始试样剖面上 SO_4^{2-} 浓度分布

Fig. 8 SO_4^{2-} concentration distribution of each point on the initial sample profile

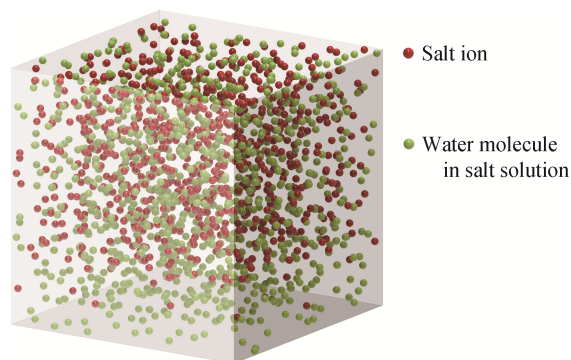


图 9 初始试样内部水盐分布

Fig. 9 Internal salt concentration distribution of the initial sample

2.5.2 恒温恒湿干燥后试样(A 组)离子色谱分析 表 2 为初始试样恒温恒湿干燥后纵剖面上各点 SO_4^{2-} 含量,即 A 组试样纵剖面盐含量。此时试样表面还未析出盐结晶,但内部盐分分布已发生很大变化。

图 10 为表 2 的等值线图,即恒温恒湿干燥后试样纵剖面上的 SO_4^{2-} 浓度分布。从图 10 可看出:试样顶部的含盐量明显高于试样下部,盐分富集在浅表层,表示若干燥过程继续,则试样表面短时间内会析出盐分,继而发生盐害。顶部含盐量明显高于下部,是因为试样底面和四周被石蜡密封,仅上表面与外界环境相通,在干燥的过程中,试样中水分能以液态和气态形式存在并发生传输,但可溶盐只能以溶质的形式发生运移,水分携带可溶盐在毛细管力和表面蒸发驱动作用下从试样底部运移至顶部,水分挥发而留下盐分在此富集。水分流动会源源不断地将溶解盐输送到蒸发前锋处,若暂且忽略溶解盐潮与毛细流动相反方向的扩散,则蒸发前锋处的盐浓度会持续增大直至过饱和析出。本实验通过控制干燥时间来控制表面盐分浓度在结晶阈值之下,来验证雾化水汽法预防性治理盐害的可行性。

从图 10 还可看出:无论试样上表面还是内部,盐分更倾向于在两侧富集,纵剖面上两侧含盐量明显

更高。试样上表面两侧盐分含量高,是因为在试样表面边界处,即表面与侧面交界的棱边处的比表面积相对较大,水分蒸发速率快,水携带盐分更倾向运移至;试样内部两侧盐分含量高于中间部位,是因为试

样四周的石蜡密封层与试样之间存在不可避免的缝隙,造成缝隙的原因主要是石蜡固化过程发生体积收缩且固态石蜡与土块试样贴合度一般。缝隙处是除上表面之外,试样内部水分向外界挥发的另一快速通道。

表 2 恒温恒湿干燥后试样(A 组)剖面上各点 SO_4^{2-} 含量
Table 2 SO_4^{2-} content of each point on the sample profile after drying (group A)

Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
h_1	8.383	h_2	8.025	h_3	7.012	h_4	7.554
g_1	7.028	g_2	6.040	g_3	6.028	g_4	6.536
f_1	6.025	f_2	5.076	f_3	3.198	f_4	2.930
e_1	5.579	e_2	4.380	e_3	2.521	e_4	2.015
d_1	5.940	d_2	3.055	d_3	2.390	d_4	1.558
c_1	4.039	c_2	2.096	c_3	1.809	c_4	1.357
b_1	0.569	b_2	1.940	b_3	2.035	b_4	1.120
a_1	0.090	a_2	0.104	a_3	1.035	a_4	0.028
h_5	6.010	h_6	7.058	h_7	7.545	h_8	8.034
g_5	5.040	g_6	7.058	g_7	8.050	g_8	8.020
f_5	2.895	f_6	3.001	f_7	6.020	f_8	7.040
e_5	2.040	e_6	2.298	e_7	2.350	e_8	5.080
d_5	1.001	d_6	1.864	d_7	2.012	d_8	4.078
c_5	1.178	c_6	1.294	c_7	1.358	c_8	1.424
b_5	0.115	b_6	0.320	b_7	0.698	b_8	4.301
a_5	0.545	a_6	0.039	a_7	0.165	a_8	0.289

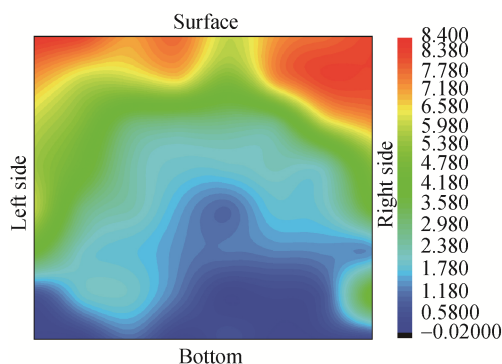


图 10 恒温恒湿干燥后试样(A 组)剖面 SO_4^{2-} 浓度分布
Fig. 10 SO_4^{2-} concentration distribution of each point on the sample profile after drying after drying (group A)

图 11 为恒温恒湿干燥后试样整体内部盐分和水分布,同样利用纵剖面轴对称旋转得来。可直

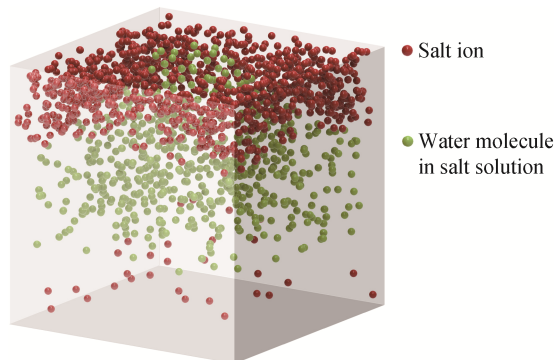


图 11 恒温恒湿干燥后试样(A 组)内部水盐分布
Fig.11 Internal salt concentration distribution of the sample after drying (group A)

观地看出试样内部整体水盐分布情况:红色小球所表示的盐离子聚集体貌似一片火山云扣在了火山型的水分子聚集体上。

2.5.3 恒温恒湿干燥试样经过雾化水汽处理后(B 组)的离子色谱分析 表 3 为恒温恒湿干燥后,且经雾化水汽处理后,试样(B 组)纵剖面上各点 SO_4^{2-} 含量。

图 12 为表 3 的等值线图,即干燥试样经过雾化水汽处理后纵剖面上的 SO_4^{2-} 浓度分布。喷雾化水汽点为试样上表面中心点,从图 12 可以看出:以喷雾化水汽点为中心向外延伸的半圆面上,盐浓度呈梯度逐渐增加,半圆面四周盐分浓度大于半圆面内部,这与图 10 所示的未经雾化水汽处理的 A 组试样盐分分布情况有明显不同,呈相反趋势。此半圆面与图 1 所示雾化水汽进入试样内部的润湿面相吻合,说明了在试样表面中心点喷雾化水汽,雾化水汽进入试样后溶解并携带试样中的盐分以喷雾化水汽点为中心向四周迁移扩散,盐分被运移至半圆状润湿面外。对于试样二维剖面,雾化水汽润湿面为半圆面,雾化水汽将盐分运移到了半圆面外。而对于整个三维试样,雾化水汽进入试样后对试样的润湿面为半球状,盐分被控制运移到润湿半球面外。

图 13 为干燥试样经过雾化水汽处理后内部水盐分布,蓝色小球表示雾化水分子,红色小球表示盐离子,呈现出盐离子聚集体包裹着半球状雾化水

汽润湿面的形态, 即雾化水汽将试样浅表层盐分控制运移至试样内部润湿面外。

表 3 恒温恒湿干燥试样经过雾化水汽处理后(B组)剖面各点 SO_4^{2-} 含量

Table 3 SO_4^{2-} content of points on the profile of the sample after drying with using atomized water vapor (group B)

Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Location	SO_4^{2-} concentration/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
h_1	9.392	h_2	8.605	h_3	3.397	h_4	0.032
g_1	9.009	g_2	8.038	g_3	4.866	g_4	1.056
f_1	6.543	f_2	7.903	f_3	6.754	f_4	4.058
e_1	5.607	e_2	4.107	e_3	8.090	e_4	6.908
d_1	5.407	d_2	3.586	d_3	3.001	d_4	7.735
c_1	3.043	c_2	1.557	c_3	1.464	c_4	2.643
b_1	0.566	b_2	0.564	b_3	1.958	b_4	1.034
a_1	0.577	a_2	0.009	a_3	0.163	a_4	0.074
h_5	0.015	h_6	3.670	h_7	8.545	h_8	8.950
g_5	0.703	g_6	2.210	g_7	9.218	g_8	8.391
f_5	2.007	f_6	3.979	f_7	6.781	f_8	8.607
e_5	4.538	e_6	6.599	e_7	8.335	e_8	7.022
d_5	6.955	d_6	7.639	d_7	3.098	d_8	5.560
c_5	7.576	c_6	5.075	c_7	2.160	c_8	1.036
b_5	1.526	b_6	0.204	b_7	0.702	b_8	0.549
a_5	0.399	a_6	0.139	a_7	0.084	a_8	0.101

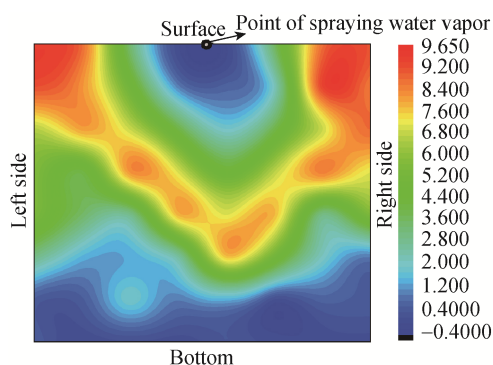


图 12 干燥试样经雾化水汽处理后(B组)剖面 SO_4^{2-} 浓度分布
Fig. 12 SO_4^{2-} concentration distribution of points on the sample profile after drying with using atomized water vapor (group B)

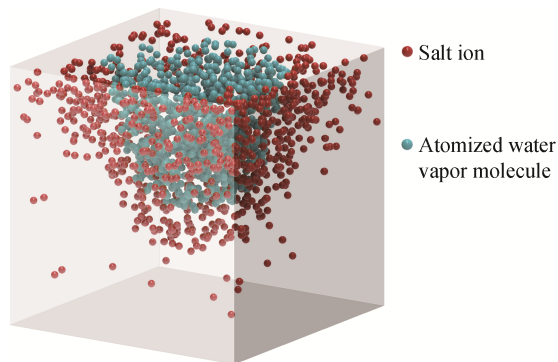


图 13 干燥试样经雾化水汽处理后(B组)内部水盐分布
Fig. 13 Water and salt concentration distribution of the sample after drying with using atomized water vapor (group B)

2.5.4 总结 以点喷的方式向恒温恒湿干燥后即析出盐结晶的试样表面喷雾化水汽, 雾化水汽将盐分迁移至半球状润湿面外, 半球状润湿面内盐含量极少, 初步验证了雾化水汽通过控制盐分运移来预防性治理硅酸盐材料盐害的可行性。

当然, 不可避免的是雾化水汽法控盐与表面贴敷法脱盐有着相同的缺点: 控盐深度有限。盐分被水分携带运移的深度为半球状润湿面半径长度, 超过此深度的盐分不受水分的影响。但这也为除盐提供了一个新的思路: 对于一些厚度较小的硅酸盐质材料, 例如城砖单体、较薄的石质品, 小厚度墙体以及一些丝织品文物等厚度小于雾化水汽润湿面半径的制品, 在此类制品的一面均匀多点地喷雾化水汽, 制品的另一面与超吸水材料轻轻接触, 可将制品内部的盐分控制迁移至超吸水材料中, 从而使制品脱盐。相比表面贴敷脱盐法, 雾化水汽进入材料后发生的溶液对流方向与离子迁出材料的扩散方向一致, 无需材料内水分完全饱和, 即可达到脱盐的目的。

硅酸盐材料浅表层的盐分对材料损毁的可能性最大, 因为浅表层盐分易受大气环境中水分影响反复溶解-结晶, 故除掉浅表层一定深度的盐分极其重要。利用点喷雾化水汽的方式无需脱盐敷料就可将材料浅表层的盐分运移至内部, 一是一定时间内可保证材料避免盐害损毁, 二是为后期修补提供了有

力条件,可以促进修补时材料表面固结剂的凝固,便于修补层的粘附。

3 结论

利用澄板土制备了土质硅酸盐材料,结合实际条件对试样做模拟盐害处理,为验证新型雾化水汽法对硅酸盐质材料盐害预防性治理的可行性,利用离子色谱法测得了经过雾化水汽处理前后试样内部的盐分分布情况。盐离子在初始试样内部较均匀分布;恒温恒湿干燥后,盐离子富集在了试样浅表层和纵剖面两侧,表面析晶趋势明显;经过点喷雾化水汽处理后,试样内部盐分分布发生明显变化,雾化水汽将试样表层一定深度的盐分控制运移至试样内部湿润半球面外。雾化水汽可以通过控制盐分运移来改变硅酸盐材料内部的盐分分布,为后续采用雾化水汽控盐法对硅酸盐质材料进一步脱盐提供了强有力的支撑,研究结果初步验证了硅酸盐质材料雾化水汽法控盐-脱盐的可行性和科学性。

与表面贴敷脱盐法相比,本方法无需紧贴材料表面的脱盐敷料,非接触式提供水分,可有效避免敷料对材料造成的二次破坏,尤其对于脆弱性硅酸盐材料;大量水分短时间内进入硅酸盐材料内部会削弱材料的结构强度,雾化水汽控盐法水分对流方向与盐离子向外迁移方向一致,无需材料内水分完全饱和即可使盐离子运移至材料外,避免了大量水对材料结构强度的降低。

参考文献:

- [1] 干福熹. 硅酸盐质文物——先秦中外文化和技术交流的见证[C]// 文化遗产保护科技发展国际研讨会. 中国文物研究所, 2005: 13–18.
GAN Fuxi. Silicate cultural relics—testimony of cultural and technological exchanges between China and foreign countries in the pre-Qin period[C]// International Symposium on the Development of Cultural Heritage Protection Technology. China Institute of Cultural Relics, 2005: 13–18.
- [2] ZHAO J, LUO H, HUANG X. Migration, distribution, and crystallization of NaCl and Na₂SO₄ solutions in three different media[J]. Crystals, 2020, 10(6): 444.
- [3] ANDREOTTI S, FRANZONI E, RUIZ-AGUDO E, et al. New polymer-based treatments for the prevention of damage by salt crystallization in stone[J]. Mater Struct, 2019, 52(1): 1–28.
- [4] REN J, SONG Y, LI Q, et al. Salt freeze–thaw damage characteristics of concrete based on computed tomography[J]. The Vjesn, 2019, 26(6): 1753–1763.
- [5] WELLMAN H W, WILSON A T. Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments[J]. Nature, 1965, 205(4976): 1097–1098.
- [6] RÖRIG–DALGAARD I. Development of a poultice for electrochemical desalination of porous building materials: desalination effect and pH changes[J]. Mater Struct, 2013, 46(6): 959–970.
- [7] 靳治良, 刘端端, 张永科, 等. 盐分在文物本体中的迁移及毁损机理[J]. 文物保护与考古科学, 2017, 29(5): 104–118.
JIN Zhiliang, LIU Duanduan, ZHANG Yongke, et al. Sci Conserv Archaeol(in Chinese), 2017, 29(5): 104–118.
- [8] ZHAO J, LUO H, WANG L, et al. Efflorescence on excavated pottery from the Han tomb in Dongnan Town, Shaanxi, China[J]. Stud Conserv, 2014, 59(S1): S287–S288.
- [9] RIVAS T, FEIJOO J, DE R I, et al. Use of ferrocyanides on granite desalination by immersion and poultice-based methods[J]. Int J Archit Herit, 2017, 11(4): 588–606.
- [10] BRADLEY S M, THICKETT D. An investigation into the movement of moisture and soluble salts in stone: preliminary observations and experiments[C]. Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Portugal: Lisbon, 1992: 15–18.
- [11] SIEDEL H. Experiences from desalting of tuffstone and sandstone monuments by compresses[M]//Le dessalement des matériaux poreux: 7èmes journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 1996: 191–198.
- [12] RANDAZZO L, MONTANA G, CASTIGLIA A, et al. Salt extraction from lime-based mortars: An experimental study using different poultice formulations[J]. Constr Build Mater, 2020, 255: 119391.
- [13] MATTEINI M. Inorganic treatments for the consolidation and protection of stone artefacts[J]. Conserv Sci C Herit, 2008, 8: 13–27.
- [14] LARSEN P K, BØLLINGTOFT P. The use of passive climate control to prevent salt decay in Danish churches[C]//Mauersalze und Architekturoberflächen, Hochschule für Bildende Künste Dresden, 2002: 90–93.
- [15] VERGS-BELMIN. Desalination of porous building materials: a review[C]// European Research on Cultural Heritage: State-of-the-art Studies, Czech Republic: Institute of Theoretical and Applied Mechanics, 2006: 249–274.
- [16] ZHANG Y F, ANGELIDAKI I. A new method for *in situ* nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination–denitrification cell (SMDDC)[J]. Water Res, 2013, 47(5): 1827–1836.
- [17] 苏东黎. 砖石文物的脱盐研究[J]. 洛阳理工学院学报(社会科学版), 2020, 35(5): 78–81.
SU Dongli. J Luoyang Instit Sci Technol(Social Sci Ed)(in Chinese), 2020, 35(5): 78–81.
- [18] 彭逸飞, 赵黎丽. 古青砖电化学脱盐方法的探索性研究[J]. 当代化工研究, 2019(16): 102–104.
PENG Yifei, ZHAO Lili. Modern Chem Res(in Chinese), 2019(16): 102–104.
- [19] 张秉坚, 刘仁植. 一种使用结晶抑制剂的石材和石质文物的脱盐方

- 法[P]. 浙江: CN101921135A, 2010–12–22.
- ZHANG Bingjian, LIU Renzhi. Method for desalination of stone and stone cultural relics using crystallization inhibitor (in Chinese). Zhe Jiang: CN101921135A, 2010–12–22.
- [20] 罗宏杰, 李强, 赵静. 一种用于硅酸盐质文物样品的雾化水汽控盐方法[P]. 上海市: CN107185781B, 2020–12–11.
- LUO Hongjie, LI Qiang, ZHAO Jing. Atomized water vapor salt control method for silicate cultural relic samples(in Chinese). Shanghai: CN107185781B, 2020–12–11.
- [21] U. S. Salinity Laboratory Staff. Determination of the properties of saline and alkali soils[J]. Agric Handb, 1954(60): 7–33.
- [22] 冉广芬, 马海州. 硫酸根分析技术及应用现状[J]. 盐湖研究, 2009, 17(4): 58–62.
- RAN Guangfen, MA Haizhou. J Salt Lake Res(in Chinese), 2009, 17(4): 58–62.
- [23] (英) HALL C, HOFF W 著, 建筑材料水分传输(原书第二版)[M]. 周春圣等译, 北京: 科学出版社, 2020.
- HALL C, HOFF W D. Water Transport in Brick, Stone and Concrete[M]. CRC Press, 2021.
- [24] SCHERER G W. Theory of drying[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(1): 3–14.
- [25] HALL C, HOFF W D, NIXON M R. Water movement in porous building materials—VI. Evaporation and drying in brick and block materials[J]. Build Environ, 1984, 19(1): 13–20.
- [26] 纪艳青. 不同灌水方式下设施土壤无机阴离子的运移分布规律研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2007.
- JI Yanqing. Study on the movement and distribution of anions in greenhouse soil under different irrigations(in Chinese, dissertation). Taian: Shandong Agricultural University, 2007.
- [27] TANG L. Chloride transport in concrete-measurement and prediction[D]. Chalmers University of Technology, Sweden, Doctor Thesis, 1996.