



矿渣电石渣胶凝材料的孔隙分形特征及其对重金属吸附的影响

李建民 张嘉勇 郭立稳

引用本文:

李建民, 张嘉勇, 郭立稳. 矿渣电石渣胶凝材料的孔隙分形特征及其对重金属吸附的影响[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(10): 294–304.

LI Jianmin, ZHANG Jiayong, GUO Liwen. Pore fractal characteristics of granulated blast furnace slag-carbide slag cementitious material and its effect on heavy metal adsorption[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(10): 294–304.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-1583>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同变质程度煤孔隙结构分形特征对瓦斯吸附性影响

Fractal characteristics of pore structure of coal with different metamorphic degrees and its effect on gas adsorption characteristics
煤炭科学技术. 2020, 48(2) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/c30988c8-404a-42aa-9840-047813302665>

生物质电厂灰制备胶凝材料及其充填材料应用

Preparation of cementitious materials from biomass power plant ash and the application of cementitious materials in backfill material
煤炭科学技术. 2025, 53(6): 263–276 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0463>

鸡西盆地煤储层吸附孔特征及分形表征研究

Study on characterization and fractal features of adsorption pores of coal reservoirs in Jixi Basin
煤炭科学技术. 2021, 49(5): 218–226 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/12bd15b1-a300-42f5-8962-c3496c199311>

构造煤孔隙结构多尺度分形表征及影响因素研究

Research on multi-scale fractal characteristics of pore structure in tectonic coal and analysis of its influence factors
煤炭科学技术. 2020, 48(8): 164–174 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/f7106e8c-f30c-4839-b8b1-ccbbae21ec5ad>

黔西突出煤的微观孔隙分形特征及其对渗透率的影响

Micro-pore fractal characteristics of outburst coal in Western Guizhou and its influence on permeability
煤炭科学技术. 2021, 49(3): 118–122 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.03.015>

不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义

Fractal characteristics of pore structures on different coal structures and its research significance
煤炭科学技术. 2023, 51(10): 198–206 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1867>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李建民, 张嘉勇, 郭立稳. 矿渣-电石渣胶凝材料的孔隙分形特征及其对重金属吸附的影响[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(10): 294-304.

LI Jianmin, ZHANG Jiayong, GUO Liwen. Pore fractal characteristics of granulated blast furnace slag-carbide slag cementitious material and its effect on heavy metal adsorption[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(10): 294-304.

矿渣-电石渣胶凝材料的孔隙分形特征及其对重金属吸附的影响

李建民¹, 张嘉勇^{1,2,3}, 郭立稳^{1,2,3}

(1. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210; 2. 华北理工大学 应急管理与安全工程学院, 河北 唐山 063210; 3. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 煤炭长期占据我国能源消费结构的主体地位, 因煤炭洗选加工及巷道开拓活动, 矿井水中重金属污染问题日益严峻。胶凝材料在治理重金属矿井水方面具有显著优势, 其孔隙结构特征及分形特性对吸附性能起着关键作用。为了研究胶凝材料孔隙结构及孔隙分形特征对重金属离子的吸附影响, 以矿渣和电石渣制备固废胶凝材料(GCCM), 通过 XRD、SEM、低温 N_2 吸附/脱附、 Cr^{6+} 吸附等试验方法和 FHH 分形模型, 开展 GCCM 水化产物演变、孔隙分形特征及 Cr^{6+} 吸附性能研究。结果表明: GCCM 水化产物以 C-(A)-S-H 凝胶为主, 当 $n(CaO)/n(SiO_2+Al_2O_3)$ 为 0.635 时, 凝胶网络致密。低温氮气吸附/脱附曲线属 IV 型并呈现 H_2 型滞后环, 以介孔(2~50 nm)为主; GCCM 孔隙结构特征存在明显的分形行为, 孔隙内部分形维数 D_2 大于孔隙表面分形维数 D_1 , 反映 C-(A)-S-H 凝胶水化产物主导的多级孔隙结构及材料非均质性导致内部空间复杂性更高。分形维数 D 与抗压强度、比表面积和孔体积正相关, 与平均孔径和 $n(CaO)/n(SiO_2+Al_2O_3)$ 负相关; GCCM 对 Cr^{6+} 的吸附过程符合 Langmuir 单分子层吸附, D 与 Cr^{6+} 最大吸附量(Q_{max})正相关, D_1 对 Q_{max} 的影响更显著($R^2=0.964$), GCCM 表面孔隙为重金属的吸附提供了直接接触位点。GCCM 的重金属离子浸出浓度满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中Ⅲ类水和 GB 20426—2006《煤炭工业污染物排放标准》等多项限值要求。研究为固废基胶凝材料在矿井水重金属治理中的应用提供了分形理论支撑与配比优化依据。

关键词: 胶凝材料; 微观孔隙结构; 低温氮气吸附试验; FHH 分形模型; 吸附-固化

中图分类号: TQ424; X703; X705 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2025)10-0294-11

Pore fractal characteristics of granulated blast furnace slag-carbide slag cementitious material and its effect on heavy metal adsorption

LI Jianmin¹, ZHANG Jiayong^{1,2,3}, GUO Liwen^{1,2,3}

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. College of Emergency management and safety Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 3. Key Laboratory of Mining Development and Safety Technology in Hebei Province, Tangshan 063210, China)

Abstract: Coal has long occupied the main position of energy consumption structure in China. The problem of heavy metal pollution in mine water has become increasingly severe due to washing and processing as well as tunnel development activities. Cementitious materials have significant advantages in the treatment of heavy metal mine water, and their pore structure characteristics and fractal properties play a key role in the adsorption performance. In order to study the adsorption effect of pore structure and pore fractal characteristics of cementitious materials on heavy metal ions, solid waste cementitious materials (GCCM) were prepared from slag and carbide slag. Through experimental methods such as XRD, SEM, low-temperature N_2 adsorption/desorption, Cr^{6+} adsorption, and the FHH fractal model, the

收稿日期: 2024-11-03 策划编辑: 常琛 责任编辑: 赵雪君 DOI: 10.12438/cst.2024-1583

基金项目: 河北省在读研究生创新能力培养资助项目(CXZZBS2025149); 河北省自然科学基金资助项目(E2024209057)

作者简介: 李建民(1996—), 女, 山东泰安人, 博士研究生。E-mail: 1549964730@qq.com

通讯作者: 张嘉勇(1977—), 男, 河南南阳人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: zjy815@163.com

evolution of hydration products of GCCM, the characteristics of pore fractals and the adsorption performance of Cr^{6+} were studied. The results show that the hydration products of GCCM are mainly C-(A)-S-H gel. When the molar ratio of $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ is 0.635, the gel network is dense. The adsorption/desorption curve of low-temperature nitrogen belongs to Type IV and presents a hysteresis loop of type H_2 , mainly mesoporous (2–50 nm). The pore structure characteristics of GCCM show obvious fractal behavior. The partial shape dimension within the pore (D_1) is greater than the fractal dimension of the pore surface (D_2), reflecting that the multi-level pore structure dominated by the hydration products of C-(A)-S-H gel and the material heterogeneity lead to higher internal spatial complexity. The fractal dimension D is positively correlated with compressive strength, specific surface area and pore volume, and negatively correlated with average pore diameter and $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$. The adsorption process of Cr^{6+} by GCCM conforms to the Langmuir monolayer adsorption. D is positively correlated with the maximum adsorption capacity (Q_{\max}) of Cr^{6+} , and D_1 has a more significant effect on Q_{\max} ($R^2=0.964$). The surface pores of GCCM provide direct contact sites for the adsorption of heavy metals. The leaching concentration of heavy metal ions in GCCM meets multiple limit requirements such as Class III water in GB 8978—1996 and GB 20426—2006. The research provides fractal theoretical support and proportioning optimization basis for the application of solid waste-based cementitious materials in the treatment of heavy metals in mine water.

Key words: cementitious material; microscopic pore structure; low temperature nitrogen adsorption experiment; FHH fractal model; adsorption-stabilization

0 引 言

因煤炭洗选加工、巷道开拓等活动产生的重金属离子成为矿井水污染源之一, 不仅污染土壤, 导致环境恶化, 甚至可能通过食物链危害人类健康, 对重金属离子的去除已成为矿井水处理领域的重要课题^[1]。数据显示^[2-4], 矿井水中 Fe^{3+} (质量浓度 0.03 ~ 86 mg/L, 均值为 10.53 mg/L)、 Mn^{2+} (质量浓度 0.012 ~ 58.17 mg/L, 均值为 4.31 mg/L)、 Cr^{6+} (质量浓度 0.005 ~ 10 mg/L, 均值为 1.99 mg/L) 等典型重金属平均含量均超过 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》III 类标准和 GB 20426—2006《煤炭工业污染物排放标准》规定限值, 且浓度范围跨度大, 亟需高效低成本处理技术。近年来, 含重金属离子矿井水的治理技术有电化学法、絮凝沉淀法、离子交换法和吸附法等^[5]。其中, 吸附法由于操作简单、处理效果好及成本低等优势, 在重金属废水处理中得到了广泛的应用。碱激发胶凝材料以其优良的物理化学性质、可调控的微观结构、良好的固废利用潜力以及较高的环境友好性, 可作为吸附剂处理重金属离子^[6]。CHEN 等^[7]研究表明, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{2+} 的浓度还原率随赤泥的增多而增加, 赤泥在赤泥-高炉矿渣基地聚合物中具有较强的重金属吸附作用。KARA 等^[8]发现偏高岭土基胶凝材料可以有效吸附 Mn^{2+} 和 Co^{2+} , 最大单层吸附量分别为 72.34 mg/g 和 69.23 mg/g。母维宏^[9]利用铜渣基碱激发胶凝材料作为 Cr^{6+} 吸附剂, Cr^{6+} 初始质量浓度为 50 mg/L 时, 吸附率高达 99.5%, 6 次循环试验后的吸附容量仍大于 75%。然而, 常见碱激发胶凝材料制备过程常使用强碱试剂和水玻璃溶液, 造价较高且资源消耗大。

电石渣作为生产聚氯乙烯过程中电石水解所产生的工业碱性固废, 主要存放在露天空间, 长时间干燥后再处理, 造成土地占用、钙资源浪费、土壤、地下水和环境污染, 研究表明电石渣可作为碱性激发剂制备固废胶凝材料, 实现固废协同利用^[10]。

重金属吸附和固定化效率与硬化浆料微观结构密切相关, 特别是孔径分布和孔隙率^[11]。不同形状孔隙对重金属的吸附能力存在差异, 复杂的孔隙结构可提供更多的吸附位点^[12]。另外, 孔隙的形状、连通性和空间分布特征会影响重金属的迁移和扩散, 从而影响吸附效率^[13]。分形几何已被用于定量描述胶凝材料孔隙表面的几何特性和结构特性^[14]。与传统的孔结构参数相比, 分形维数能有效地量化孔结构的分布和形态特征, 分形维数越大, 孔结构越复杂, 吸附位点越丰富^[15]。因此, 探究胶凝材料的孔隙结构及其分形特征, 将为提升其重金属吸附性能提供理论依据。

现有文献多集中于胶凝材料的宏观物理性能和基本化学特性研究, 对于碱激发胶凝材料, 尤其是电石渣和矿渣粉合成的全固废胶凝材料(GCCM)的孔隙分形特征及其与重金属吸附之间关系的研究仍显不足, 缺乏对其微观孔隙结构及其分形行为的研究。因此, 采用 XRD 和 SEM 分析了 GCCM 的水化产物组成和微观形貌, 基于低温 N_2 吸附/脱附试验, 探究了材料孔隙结构和分布特性。利用 HFF 分形模型求解了胶凝材料的分形维数, 探讨了分形维数与抗压强度、孔隙结构参数和胶凝材料体系成分之间的关系。以 GCCM 为吸附剂处理含 Cr^{6+} 低浓度模拟矿井水, 阐明分形特征对吸附量的影响规律, 测试原料和 GCCM 的重金属浸出浓度, 评估其环境安全稳定性。

研究成果为固废资源化利用和胶凝材料孔隙结构优化提供理论依据。

1 原料及 GCCM 制备

1.1 原材料及性能

表 1 为原料矿渣(GS)和电石渣(CS)的氧化物组成和物理参数。GS 的主要化学成分为 SiO₂、Al₂O₃ 和 CaO,属于高活性的酸性矿渣。CS 的主要化学成分为 CaO 以及少量的 SiO₂ 和 Al₂O₃,属于碱性废渣。CS 的中值粒径小于 GS,是确保碱激发反应进行的重要因素。由不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c 可知,GS 粒径级配良好,CS 级配不良。另外,CS 的比表面积比 GS 高约 15 倍,表明 CS 对水的需求量较大,会对高 CS 掺量的 GCCM 料浆的流动性和泌水率产生不利影响。图 1 为 GS 和 CS 的吸附/脱附等温线,由于 CS 表面疏松多孔,CS 的吸附/脱附曲线明显高于 GS,与 GS 相比,CS 具有更大的总孔体积和较小的吸附平均孔径。

表 1 GS 和 CS 的化学组成和物理参数

Table 1 Chemical composition and physical parameters of GS and CS

参数	GS	CS
化学组成	w(MgO)/%	6.210
	w(Al ₂ O ₃)/%	17.600
	w(SiO ₂)/%	34.200
	w(SO ₃)/%	1.620
	w(CaO)/%	34.000
	w(Fe ₂ O ₃)/%	1.010
	w(其他)/%	5.360
物理参数	D ₃₀ /μm	6.635
	D ₅₀ /μm	13.144
	D ₉₀ /μm	33.677
	D _{av} /μm	16.330
	C _u	7.952
	C _c	1.388
	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1.585

1.2 配比设计及 GCCM 的制备

以 GS、CS 和水为主要原料,通过原料预处理(干燥、过筛)—称量—均匀搅拌—振动排气—注模成型—脱模—标准养护的流程,制备得到规定龄期下不同 n(CaO)/n(SiO₂+Al₂O₃) 的 GCCM 体系。其中,混合料浆中 n(CaO)/n(SiO₂+Al₂O₃) 分别为 0.388、0.499、0.635、0.808 和 1.042,分别记作编号 G9C0、G8C1、G7C2、G6C3 和 G5C4,水固比为 0.5,养护条

件为温度 (20±1) °C,湿度 90%±5%。

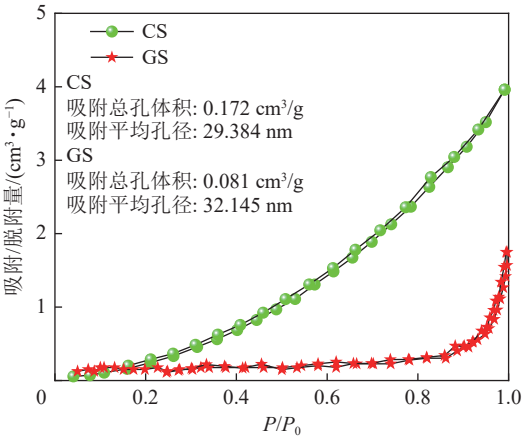


图 1 GS 和 CS 的吸附-脱附等温线

Fig.1 Adsorption-desorption isotherms of GS and CS

1.3 测试方法

BET 比表面及孔径测试:依据 GB/T 19587—2017,采用 N₂ 吸附法,利用 Brunauer、Emmett 和 Teller(BET)比表面积及孔径分析仪测定 GS、CS 及 GCCM 水化产物的平衡吸附压力和吸附气体量,通过 N₂ 吸附等温线计算 BET 比表面积,基于脱附数据,通过 BJH 模型分析介孔分布。

抗压强度测试:利用微机控制压力试验机测试达到规定养护龄期时试件的单轴抗压强度。试样尺寸为φ50 mm×100 mm,加载速度为 0.05 kN/s,取 3 个试样的测试结果平均值作为强度值。

XRD 测试:矿物成分分析利用 X 射线衍射仪,Cu 靶,工作电压为 40 kV,工作电流为 20 mA,扫描范围 10°~90°,扫描速率为 5 (°)/min。

SEM 形貌测试:采用场发射扫描电子显微镜进行试样微观形貌观察。试块破碎后置于无水乙醇中终止水化 7 d,放入真空干燥箱内干燥 12 h。

ICP-MS 测试:稀释 Cr⁶⁺标准溶液配置 2~10 mg/L Cr⁶⁺溶液,作为低浓度模拟矿井水。利用电感耦合等离子体质谱仪测试 GCCM 吸附后溶液剩余 Cr⁶⁺浓度,绘制不同吸附剂样品对 Cr⁶⁺的吸附等温线。测试原料 GS、CS 及吸附前后 GCCM 的重金属浸出浓度,评估其环境安全性。

2 GCCM 水化产物表征

2.1 XRD

原料及 GCCM 的 XRD 图如图 2 所示。与原料 GS、CS 相比,GCCM 中生成 C-(A)-S-H 凝胶、水滑石(6MgO·Al₂O₃·CO₂·12H₂O)、半碳铝酸盐(Ca₄Al₂O₆(CO₃)_{0.5}(OH)·11.5H₂O)等水化产物,同时

含有方解石(CaCO_3)、氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)和石英(SiO_2)等矿物相。其中, $25^\circ \sim 35^\circ$ 宽泛弥散峰对应无定形 C-(A)-S-H 凝胶, 是 GCCM 硬化体强度的主要来源。发现随着 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰的强度逐渐变大且峰型逐渐尖锐, $25^\circ \sim 35^\circ$ 弥散峰面积先增大后减小。这是由于 CS 含量的适量增加提高了胶凝体系的碱度, 促进 GS 中活性 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶解, C-(A)-S-H 凝胶生成量增加。然而, 当 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 高于 0.635 时, 过量 OH^- 与 Ca^{2+} 优先结合形成结晶态 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 导致 GS 表面被 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 覆盖, 阻碍 GS 进一步溶解, 导致凝胶含量降低。

2.2 SEM

图 3 为 GCCM 代表性试样的微观形貌图。SEM 图可见层状且呈六角板状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, 蜂窝网状、纤维絮凝状、粒子状的 C-(A)-S-H 凝胶以及不同形态的孔洞结构。随着胶凝体系 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大, 发现 GCCM 的微观孔隙数量和面积呈现先减小后增多的趋势, 当 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.635$ 时, C-(A)-S-H 凝胶网络致密, 孔隙较少。与 B 组形貌相比, A 组(其中 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.388$)和 C 组(其中 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+$

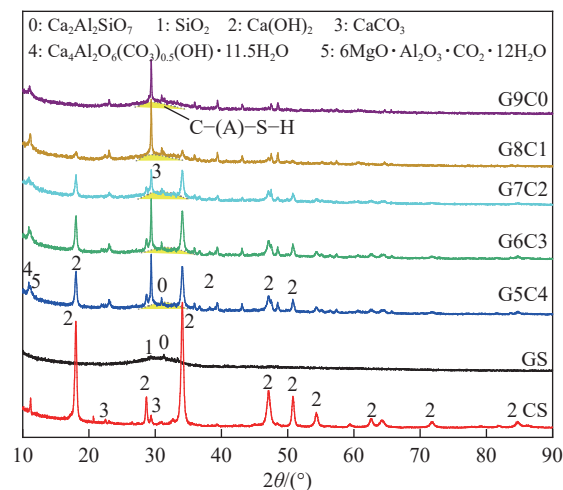


图 2 原料及 GCCM 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of GCCM and raw materials

$\text{Al}_2\text{O}_3=1.042$)试样内部结构排列松散, 表观密度较低, 这是由于 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较低时, CS 含量较少, GS 中硅铝酸盐反应不完全, 图 3a 中可见未反应的 GS, 导致 C-(A)-S-H 凝胶产物含量有限, 孔隙较多。当 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较大时, 图 3c 中可见较多 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, GS 表面被片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 覆盖, C-(A)-S-H 胶凝产物的生成量相对减少且凝胶网络疏松, 这与 XRD 结果一致。

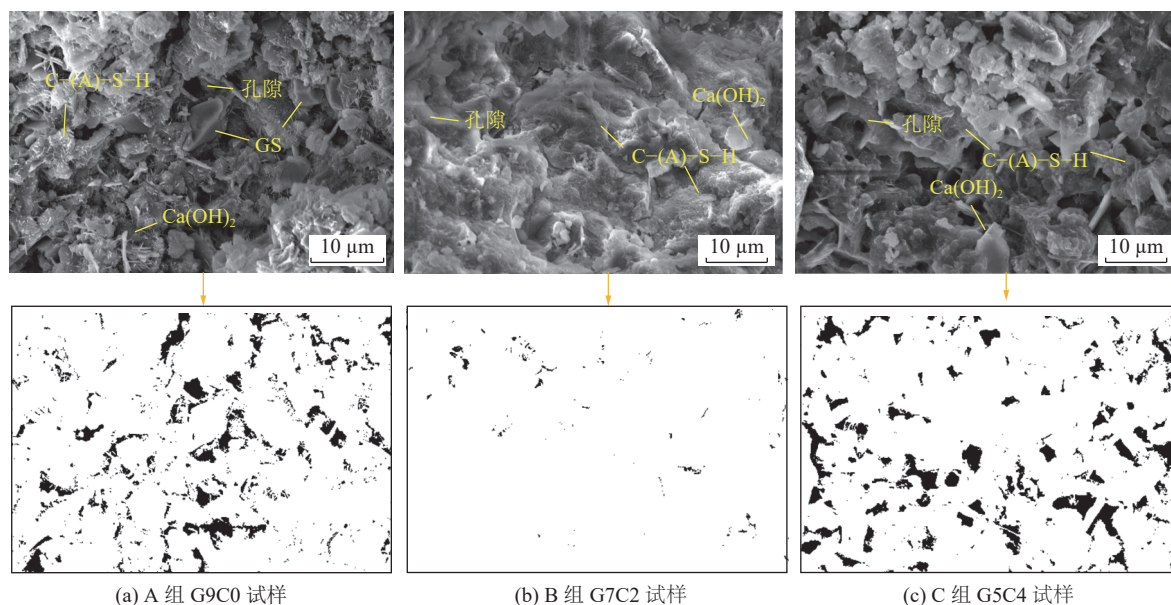


图 3 GCCM 微观形貌

Fig.3 Micromorphology of GCCM

3 基于低温 N_2 吸附/脱附试验的胶凝材料微观分析

3.1 N_2 吸附/脱附等温线和孔隙结构特性

图 4a 为不同 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 下 GCCM 体

系的 N_2 吸附曲线。根据 DE BOER^[16] 和 IUPAC^[17] 提出的分类方法, 各试样的 N_2 吸附等温线属于 IV 型等温线, 表明吸附剂 GCCM 是出现“毛细凝聚”的二元复合介孔材料^[18]。GCCM 的吸附等温线呈现相同增长趋势, 包括低压阶段($0 < P/P_0 < 0.4$)、中压阶段

($0.4 \leq P/P_0 \leq 0.8$) 和高压阶段 ($P/P_0 > 0.8$), 其中低压和中压阶段分别对应单分子层和多分子层吸附。不同 GCCM 体系达到吸附平衡时的体积总量存在差异, 其中 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.635$ 试样的 N_2 吸附量最大, 这反映了不同 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 下 GCCM 孔径分布、孔隙连通性和表面化学特性等物理

化学性质的不同, 进而直接影响 N_2 的扩散和吸附能力。

图 4a—图 4f 为不同 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 下 GCCM 体系的 N_2 吸附/脱附等温线和相应的孔隙形状。研究中 GCCM 样品的吸附/脱附等温线均表现出 H_2 型滞后环, $P/P_0 < 0.9$ 时, N_2 吸附曲线缓慢增大,

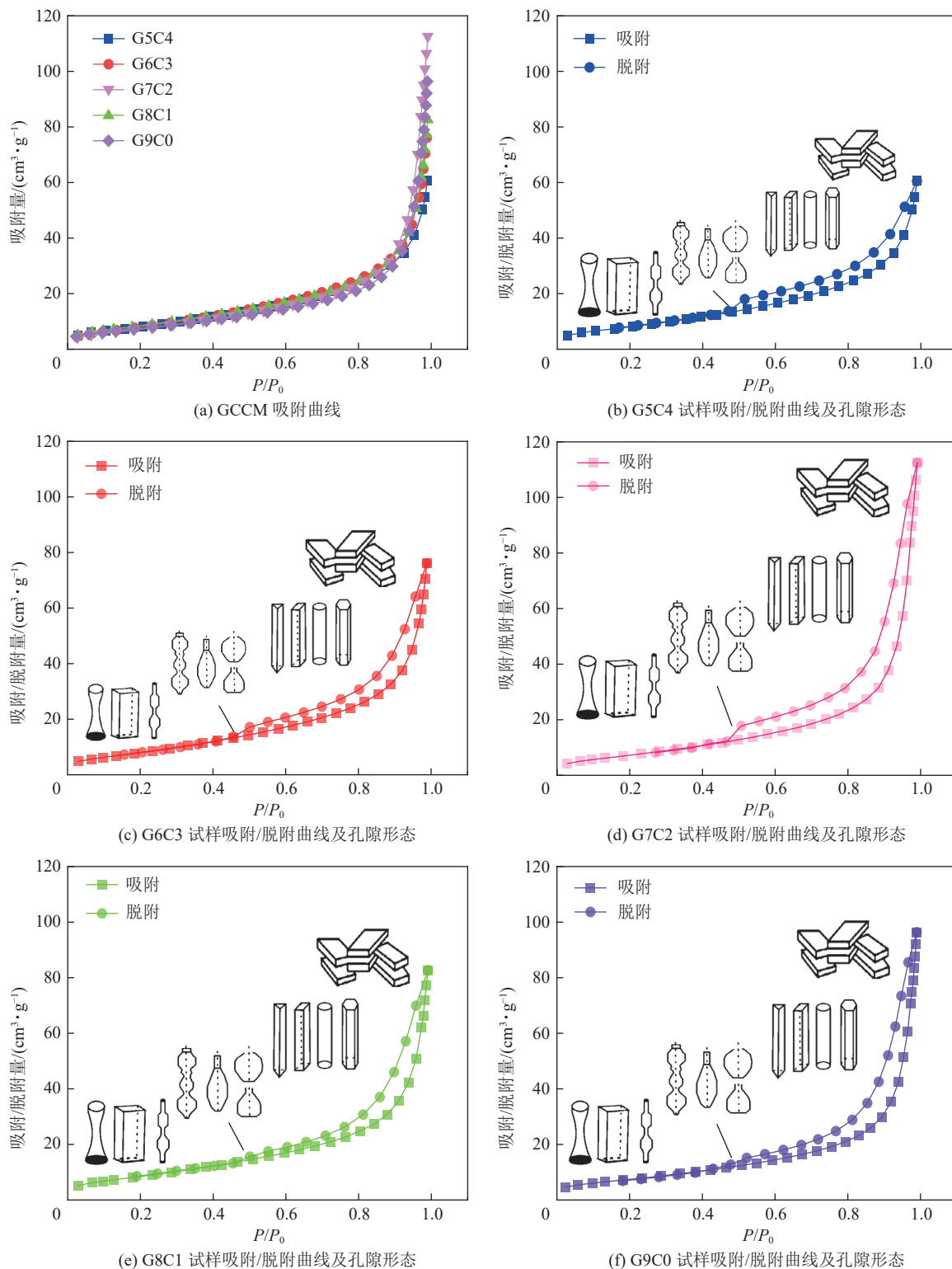


图 4 不同 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 下 GCCM 的 N_2 吸附/脱附等温线及孔隙形态

Fig.4 N_2 absorption/desorption isotherm and pore morphology of GCCM under different $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ conditions

$P/P_0 > 0.9$ 后则迅速增长,表明微孔中存在连通性好的圆柱形和平行板状孔隙。 $P/P_0 > 0.45$ 均出现较窄的滞后环,且拐点在 $P/P_0 = 0.5$ 表现不明显,表明 GCCM 存在细小的瓶颈状和单侧几乎闭合的狭缝/楔形孔隙结构^[14],水化产物无明显的 N_2 饱和吸附平台,孔结构复杂且不规整,这与 SEM 观察到的孔结构微观形貌相吻合。

3.2 BET 比表面积及孔体积

GCCM 水化产物的比表面积、吸附平均孔径及孔体积测试结果如图 5 所示。 N_2 吸附比表面积范围为 $27.958 \sim 32.839 \text{ m}^2/\text{g}$, 吸附总孔体积范围为 $0.094 \sim 0.148 \text{ cm}^3/\text{g}$, 吸附平均孔径范围为 $12.225 \sim 24.286 \text{ nm}$ 。分析发现,随着 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大,比表面积与总孔体积呈正相关,与平均孔径呈负相关,表明 GCCM 孔隙的发育程度对内比表面积和孔体积具有直接影响,孔径较小的孔隙同样可以提供有效的反应空间^[19]。当 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0.635$ 时,试样的比表面积最大为 $32.839 \text{ m}^2/\text{g}$,提供较多的吸附位点,有利于提高对重金属离子的吸附能力。

3.3 孔径分布特征

GCCM 的孔微分分布与累计孔体积如图 6 所示。根据孔对 N_2 的吸附过程,定义 $< 2 \text{ nm}$ 孔为微孔, $2 \sim 50 \text{ nm}$ 孔为介孔, $> 50 \text{ nm}$ 孔为大孔^[20]。另外,水泥基材料中的孔可以分为凝胶孔($< 10 \text{ nm}$)和毛细孔($100 \sim 1\,000 \text{ nm}$)等^[21]。由图 6a 可知,各试样微分

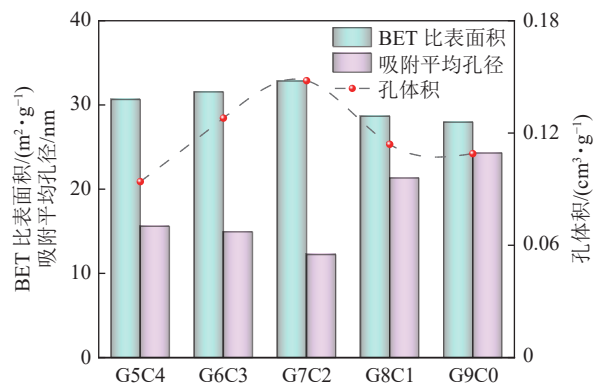
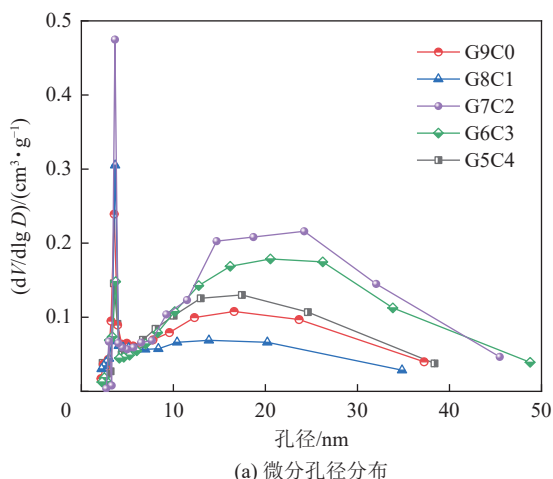


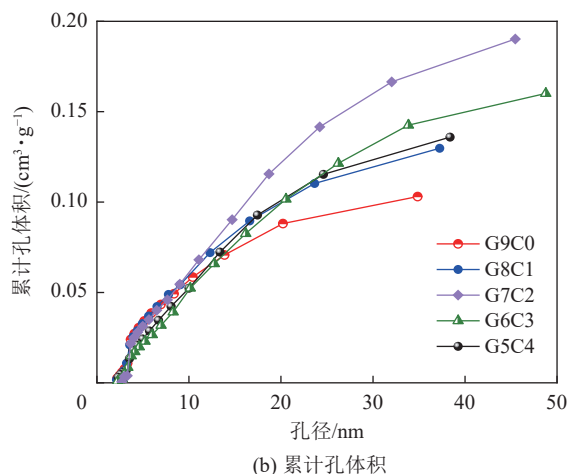
图 5 GCCM 的比表面积、平均孔径和孔体积

Fig.5 Specific surface area, pore size and pore volume of GCCM

孔径分布较宽,呈现双峰分布,随着胶凝体系 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大, GCCM 孔的最可几孔径分别为 3.73、3.65、3.54、3.56 和 3.67 nm,这与材料比表面积的变化趋势相反。其中,最小最可几孔径对应最大比表面积,水化反应更充分,能提供更多活性位点,有利于吸附反应的发生。另外, GCCM 孔隙以介孔为主, $< 10 \text{ nm}$ 的凝胶孔占比随 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 物质的量比的增大呈现先增加后减小趋势,这都与 C-(A)-S-H 凝胶生成量与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶的影响有关。富钙产物 C-(A)-S-H 网状凝胶通过复杂的多孔网络和离子交换实现重金属吸附,并能减缓重金属扩散过程,比 N-(A)-S-H 凝胶具有更优的重金属缓冲能^[22-23]。因此,凝胶孔在重金属吸附和固化可能发挥主要作用。



(a) 微分孔径分布



(b) 累计孔体积

图 6 GCCM 的微分孔径分布与累计孔体积

Fig.6 Differential aperture distribution and cumulative pore volume of GCCM

4 GCCM 孔隙分形维数

4.1 FHH 分形维数理论计算

基于平面经典 FHH 方程^[24]、不规则曲面 FHH

方程^[25]以及非迟滞范德华相互作用理论,得到 FHH 分形计算模型如式(1)所示:

$$\ln V = (D-3) \ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) + C \quad (1)$$

式中: V 为平衡压力 P 下吸附的气体体积, mL; P_0 为气体吸附的饱和蒸汽压, MPa; D 为分形维数; C 为常数。

将 $P/P_0 < 0.45$ 划分为低比压区, $P/P_0 \geq 0.45$ 划分为高比压区^[15, 26], 通过 FHH 模型分别计算孔隙表面分形维数 D_1 和孔隙内部分形维数 D_2 。 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 与 $\ln V$ 的双对数拟合图和拟合结果分别如图 7 和表 2 所示。如图 7 所示, 不同 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 下 GCCM 体系的 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 与 $\ln V$ 均呈现负相关关系, 两者拟合良好 ($R^2 \geq 0.925$), 表明孔隙结构特征存在明显的分形行为。由表 2 的拟合结果可知, D 介于 2~3, 符合分形几何理论, 表明整个吸脱附过程“毛细凝聚”现象占据主导地位。各试样孔隙分形维数 D_1 为 2.203~2.398, 平均 D_1 为 2.319, D_2 为 2.462~2.662, 平均 D_2 为 2.546, $D_2 > D_1$, 说明胶凝材料内部空间结构复杂性显著高于表面孔隙, C-(A)-S-H 凝胶

等水化产物、微孔和介孔等多级孔隙结构以及材料的非均质性是造成内部孔隙复杂结构的主要原因。

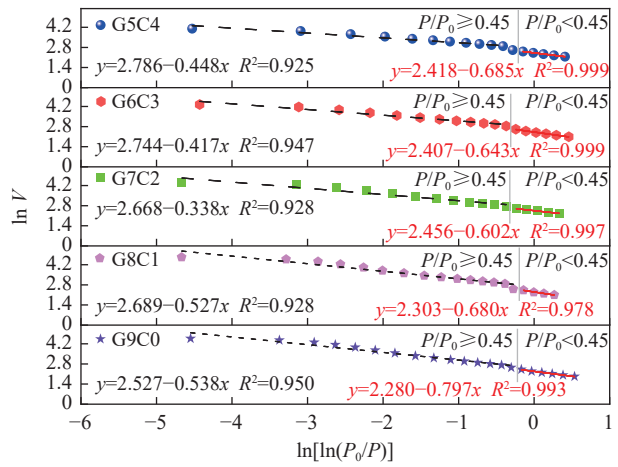


图 7 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 与 $\ln V$ 的拟合关系
Fig.7 Fitting relationship between $\ln[\ln(P_0/P)]$ and $\ln V$

表 2 基于 FHH 理论的 GCCM 吸附孔分形维数拟合结果
Table 2 Fractal dimension fitting results of GCCM adsorption hole based on FHH theory

试样编号	低比压区($P/P_0 < 0.45$)			高比压区($P/P_0 \geq 0.45$)		
	拟合公式	R_1^2	D_1	拟合公式	R_2^2	D_2
G5C4	$y=2.418-0.685x$	0.999	2.317	$y=2.786-0.448x$	0.925	2.552
G6C3	$y=2.407-0.643x$	0.999	2.357	$y=2.744-0.417x$	0.947	2.583
G7C2	$y=2.456-0.602x$	0.997	2.398	$y=2.668-0.338x$	0.928	2.662
G8C3	$y=2.303-0.680x$	0.978	2.320	$y=2.689-0.527x$	0.928	2.473
G9C0	$y=2.280-0.797x$	0.993	2.203	$y=2.527-0.538x$	0.950	2.462

另外, 随着 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大, 分形维数 D 先变大后变小, 与比表面积的变化趋势相一致。在 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.635$ 时, D_1 和 D_2 具有最大值, 分别为 2.398 和 2.662, 这是由于此时水化产物 C-(A)-S-H 凝胶含量高, 其交织的纳米孔隙结构显著提升表面不规则性, 孔隙结构趋于复杂, 具体表现为孔隙表面粗糙程度的增加、颗粒间摩擦力的增强以及材料非均质性提升^[26]。然而, 当 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 超过 0.635 后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的优先析出阻碍了 C-(A)-S-H 等水化产物的进一步生成, GCCM 存在微米级板状堆积结构(图 3), 孔隙连通性降低。

4.2 GCCM 孔隙分形维数的影响因素分析

4.2.1 抗压强度与孔隙分形维数的关系

图 8 描述了分形维数 D 和 GCCM 28 d 抗压强度值之间的关系。发现分形维数 D 与强度正相关, 即 D 随着抗压强度的增大而变大。这一趋势反映了 GCCM 水化产物的空间交织程度增强, 内部孔隙

结构更加致密化, 导致孔隙形态更为复杂。结合强度与 D 的正相关关系, 基于 C-(A)-S-H 凝胶作为 GCCM 主要强度来源(图 2), 推测该凝胶在孔隙结构的形成与演化过程中同样起到了关键调控作用。另外, 抗压强度与 D_2 的线性回归 R^2 为 0.739, 说明两者

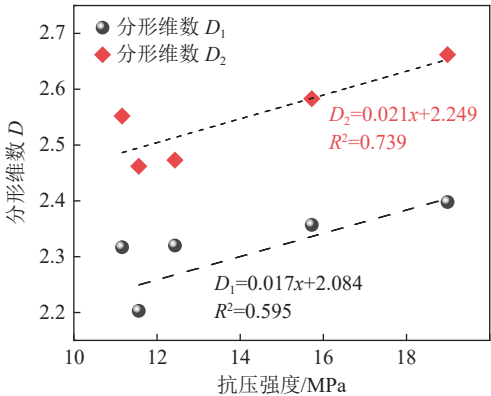


图 8 孔隙分形维数 D 与 28 d 后抗压强度拟合结果
Fig.8 Fitting results of pore fractal dimension D and compressive strength after 28 days

相关性较好,且拟合程度高于 D_1 ,表明孔隙内部结构对 GCCM 强度的影响更为显著,孔隙的内部连通性和分布会影响材料在外力作用下的变形和破坏模式。

4.2.2 孔隙结构参数与分形维数的关系

BET 比表面积、平均孔径及孔体积与分形维数 D 的拟合关系如图 9a—图 9c 所示。结果表明,比表面积与 D 正相关,平均孔径与 D 负相关,且拟合程度较高,这是由于较大的比表面积和较小的平均孔

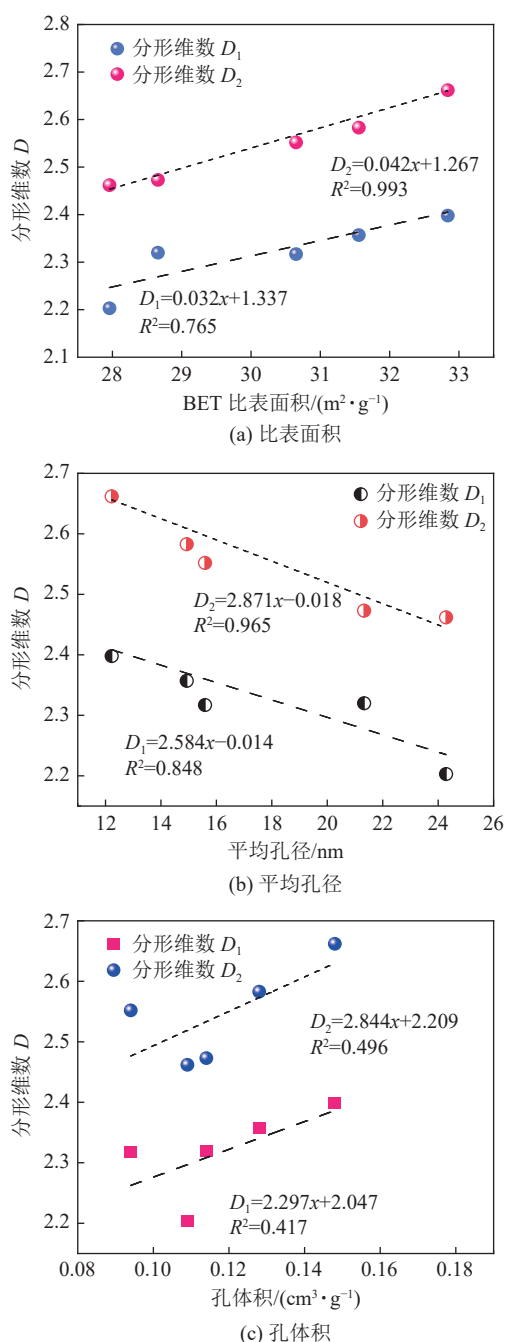


图 9 孔隙结构参数与分形维数 D 的拟合关系

Fig.9 Fitting relationship between pore structure parameters and fractal dimension D

径促进了孔隙结构复杂化,分形特征更显著。 D 与孔体积的正相关与 ZHAN 等^[26]在 AAMS 复合胶凝材料中的结果相反,可能由于 GCCM 中碱激发剂为 CS,其主要矿物成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,促进 C-(A)-S-H 凝胶缓慢生成,形成交错纳米孔隙,而 AAMS 中的碱激发剂为强碱 NaOH 和 Na_2SiO_3 ,加速硅铝酸盐缩聚,可能生成更均质的凝胶。此外,与抗压强度相比,孔隙内部分形维数 D_2 显示出与孔结构参数(比表面积、平均孔径)更好的线性相关性。这是因为孔结构参数直接关联孔隙网络的连通性与几何形态复杂性^[27],而抗压强度受凝胶矿物组成、密实度等多因素干扰,故相关性较弱。

4.2.3 胶凝体系成分与分形维数之间的关系

胶凝体系中 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 与 D 的拟合关系如图 10 所示。结果表明, $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 与 D 负相关,但线性相关性较低。这是由于 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 越大, Ca^{2+} 含量越高,优先析出的片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体导致胶凝体系形成粗大孔隙结构,C-(A)-S-H 凝胶生成量减少,削弱了凝胶对微纳孔隙的填充细化作用,导致 D 下降。另外,分形维数 D 不仅受化学组成调控,还与 GS 和 CS 的粒径分布、比表面积等物理特性密切相关,使得 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 与分形维数之间难以建立单一线性关系。

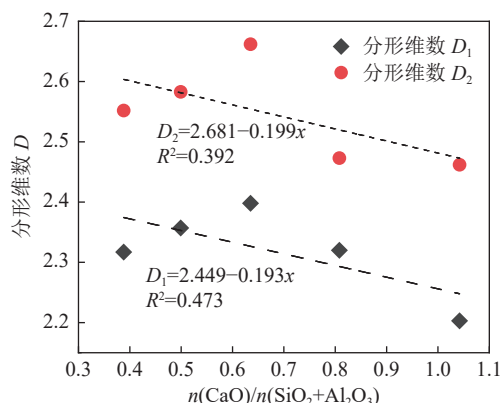


图 10 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 与分形维数 D 的拟合关系

Fig.10 Fitting relationship between $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ and fractal dimension D

5 GCCM 吸附重金属试验分析

5.1 GCCM 分形特征对重金属吸附的影响

通过不同浓度 Cr^{6+} 吸附结果,绘制 GCCM 吸附 Cr^{6+} 平衡浓度和吸附量之间的吸附等温线,采用 Langmuir 吸附等温方程拟合二者之间的关系。 Cr^{6+} 吸附等温线及拟合线型如图 11 所示。 Cr^{6+} 吸附试验

Langmuir 模型拟合结果见表 3。其中,采用的 Langmuir 吸附等温方程的表达式为

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

式中: q_e 为重金属离子的平衡吸附量, mg/g ; q_{\max} 为理论最大吸附量, mg/g ; b 为吸附系数, L/mg ; C_e 为吸附平衡时重金属离子质量浓度, mg/L 。

由图 11 可知,不同 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 试样的 Cr^{6+} 吸附等温线呈现相同趋势,即随 Cr^{6+} 浓度增加,平衡吸附量先快速增加($C_e < 1 \text{ mg/L}$)后缓慢增加,最终近乎趋于平衡状态。由表 3 可知,最大吸附量 Q_{\max} 拟合结果为 $0.175 \sim 0.231 \text{ mg/g}$,平均最大吸附量为 0.205 mg/g , Q_{\max} 随着 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大呈现出先增后减的趋势,与比表面积的变化趋势相一致。这是由于增大的比表面积提供了更多的吸附位点,受吸附位点饱和效应的影响,吸附速率减缓,导致吸附量增速减缓,最终趋于平衡状态。当初始质量浓度为 2 mg/L ,吸附剂用量为 14 mg/L 时, G9C0、G8C1、G7C2、G6C3、G5C4 对 Cr^{6+} 的吸附率为 $92.5\% \sim 95\%$,当初始质量浓度 $\leq 4.5 \text{ mg/L}$ 时,利用 GCCM 吸附处理后的模拟矿井水中 Cr^{6+} 浓度均可满足 GB 20426—2006《煤炭工业污染物排放标准》中对煤炭工业废水有毒污染物排放限值要求($\leq 0.5 \text{ mg/L}$)。利用 Langmuir 吸附等温模型拟合各试样的吸附等温曲线,拟合程度较高($R^2=0.973 \sim 0.982$),表明 Langmuir 吸附等温模型符合 GCCM 对 Cr^{6+} 的吸附,即吸附中 Cr^{6+} 以单分子层的形式吸附在 GCCM 表面。

将孔隙表面分形维数 D_1 和孔隙内部分形维数 D_2 分别与 Q_{\max} 进行线性拟合,结果如图 12 所示。从图 12 可知,分形维数 D 与 Q_{\max} 正相关。随着 D_1 的增大,孔隙表面粗糙程度增加,为 Cr^{6+} 的吸附提供了

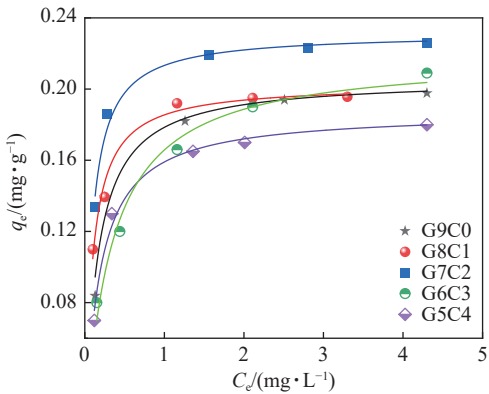


图 11 GCCM 吸附 Cr^{6+} 的 Langmuir 吸附模型拟合
Fig.11 Langmuir adsorption model fitting of Cr^{6+} adsorption by GCCM

表 3 Cr^{6+} 吸附试验 Langmuir 模型拟合结果
Table 3 Langmuir model fitting results of Cr^{6+} adsorption experiment

试样编号	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	拟合方程
G5C4	0.199	0.973	$q_e = \frac{1.005C_e}{1 + 5.050C_e}$
G6C3	0.219	0.981	$q_e = \frac{0.683C_e}{1 + 3.121C_e}$
G7C2	0.231	0.982	$q_e = \frac{2.716C_e}{1 + 11.759C_e}$
G8C3	0.203	0.981	$q_e = \frac{2.164C_e}{1 + 10.661C_e}$
G9C0	0.175	0.973	$q_e = \frac{1.335C_e}{1 + 7.629C_e}$

更多的活性位点,对吸附能力具有直接影响; D_2 的增大与内部孔隙的连通性提高相关,内部复杂的孔隙结构提供了物质交换条件,影响 Cr^{6+} 的扩散性。 D_1 与 Q_{\max} 的决定系数 $R^2=0.964$,高于 D_2 的 $R^2=0.770$,这与孔隙表面的几何特性直接影响吸附位点的数量和可用性有关, D_1 为 Cr^{6+} 吸附提供了直接接触位点,因此 D_1 的变化对 Q_{\max} 的影响更加明显,这与某些碱激发胶凝材料的表面吸附重金属结果相一致^[7]。

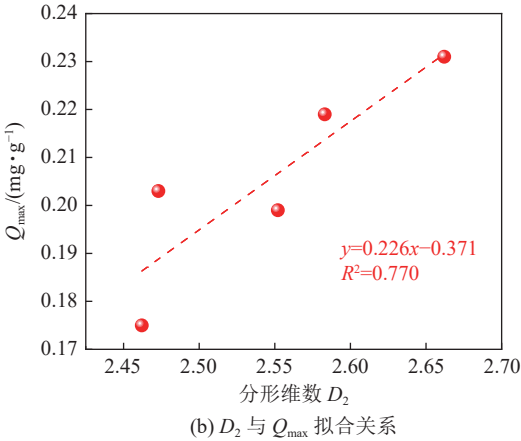
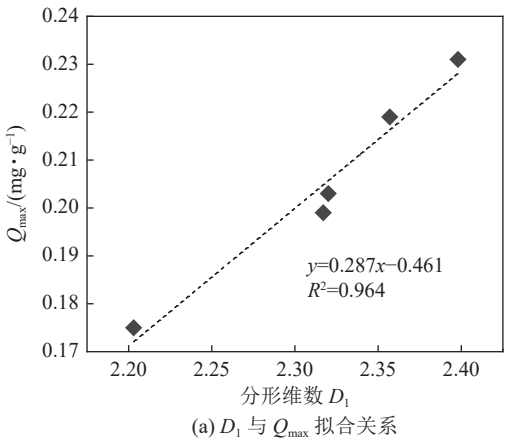


图 12 分形维数 D 与 Q_{\max} 的拟合关系

Fig.12 Fitting relationship between fractal dimension D and Q_{\max}

5.2 GCCM 的安全性评价

根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010), 制备原料 GS 和 CS 以及 GCCM 浸出液, 重金属离子浓度测试结果见表 4。结果表明, 吸附前后 GCCM 的浸出液中 Cr^{6+} 、Hg、Cr、Pb 等重金属指标测量值均在 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》、GB/T 14848—2017《地下水

质量标准》、GB 8978-1996《污水综合排放标准》以及《煤炭工业污染物排放标准》(GB20426—2006)规定允许排放限值内。对比发现, GCCM 浸出液中 Cr^{6+} 平均浓度均低于 GS 和 CS。综上, GCCM 具有吸附-固化协同优势, 不仅能吸附 Cr^{6+} , 还可能通过物理吸附、化学沉淀和包裹固封等多种机制协同作用进行 Cr^{6+} 固化, 无浸出和二次污染风险, 安全性高。

表 4 原料及 GCCM 浸出液中重金属浸出浓度结果

Table 4 Results of heavy metal leaching concentrations in raw materials and GCCM leachate

指标	GS浸出液 浓度均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	CS浸出液 浓度均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	GCCM浸出液 浓度均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	GCCM吸附后 浸出液浓度均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	浸出毒性标准/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)*	III类地下水 质量标准限值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)**	污染物最高允许 排放限值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)***	日最高允许 排放限值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)****
Cr^{6+}	0.015 2	0.017 4	0.004 9	0.003 5	5.0	≤ 0.05	0.50	0.50
总汞	0.005 4	0.003 8	0.000 8	—	0.1	≤ 0.001	0.05	0.05
总铬	0.021 2	0.022 2	0.017 7	—	15.0	—	1.50	1.50
铅	0.005 6	0.005 5	0.003 4	—	5.0	≤ 0.01	1.00	0.50

注：“*”表示GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》；“**”表示GB/T 14848—2017《地下水质量标准》；“***”表示GB 8978—1996《污水综合排放标准》；“****”表示GB 20426—2006《煤炭工业污染物排放标准》。

6 结 论

1) 当 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.635$ 时, GCCM 水化产物 C-(A)-S-H 凝胶含量最高, 其交织纳米孔隙结构提升孔隙表面不规则性与内部连通性, $D_1(2.398)$ 和 $D_2(2.662)$ 达最大值。此时 SEM 中凝胶网络致密, 孔隙较少, XRD 显示无定形凝胶衍射峰面积最大, 表明该配比下胶凝材料微观结构最优。

2) GCCM 低温 N_2 吸附/脱附等温线属 IV 型, 具有 H_2 型滞后环, 孔隙以圆柱形、平行板状、瓶颈状和单侧几乎闭合的狭缝/楔形孔隙结构为主; 随 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增大, GCCM 比表面积与孔体积积正相关, 与平均孔径负相关; GCCM 介孔最为发育, 凝胶孔在重金属吸附和固化中可能起主要作用。

3) GCCM 孔隙结构特征存在明显的分形行为 ($R^2 \geq 0.925$)。内部孔隙分形维数 $D_2(2.462 \sim 2.662)$ 显著高于表面分形维数 $D_1(2.203 \sim 2.398)$, 反映内部多级孔隙及非均质性导致的空间结构复杂性。与抗压强度和胶凝体系成分相比, D 显示出与孔隙结构中的比表面积和平均孔径更强的线性相关性。较低的孔体积、较大的孔比表面积和较小的平均孔径有助于增加 D 。 D_1 与 Q_{\max} 呈强正相关 ($R^2=0.964$), 其增大使孔隙表面粗糙程度增加, 直接提供更多活性吸附位点; 内部孔隙分形维数 $D_2(R^2=0.770)$ 影响离子扩散效率, 但吸附主导机制为表面单分子层吸附。

4) 初始质量浓度为 2 mg/L 时, GCCM 吸附 Cr^{6+} 效率为 $92.5\% \sim 95\%$, 适用于低浓度矿井水处理。

GCCM 通过吸附-固化协同作用显著降低 Cr^{6+} 浓度至排放限值内 ($\leq 0.5 \text{ mg/L}$), 且重金属浸出浓度满足国家环保标准限值, 无浸出及二次污染风险, 具有安全稳定优势。

参考文献(References):

- [1] 孙亚军, 陈歌, 徐智敏, 等. 我国煤矿区水环境现状及矿井水处理利用研究进展[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 304—316.
SUN Yajun, CHEN Ge, XU Zhimin, et al. Research progress of water environment, treatment and utilization in coal mining areas of China[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 304—316.
- [2] 欧阳神央. 煤基固废环境功能材料采空区充填净水机理及方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.
OUYANG Shenyang. Study on mechanism and method of filling clean water in goaf of coal-based solid waste environmental functional materials[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2024.
- [3] 单耀, 秦勇, 王文峰. 矿井水铬污染的实验研究: 以徐州-大屯矿区为例[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(1): 14—19.
SHAN Yao, QIN Yong, WANG Wenfeng. Experimental study of chromium pollution in coal mine water: A case of the Xuzhou-datun coal mine district, Jiangsu, China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(1): 14—19.
- [4] WANG X J, DI J Z, LIANG B, et al. Study on treatment of acid mine drainage by nano zero-valent iron synergistic with SRB immobilized particles[J]. Environmental Engineering Research, 2021, 26(5): 200333.
- [5] 常瑞祺, 张建波, 李会泉, 等. 煤基固废制备胶凝材料研究进展及应用[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(2): 316—330.
CHANG Ruiqi, ZHANG Jianbo, LI Huiquan, et al. Research pro-

- gress and application of cementing materials prepared from coal based solid waste[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(2): 316–330.
- [6] FEI Y H, HU Y H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139077.
- [7] CHEN X, GUO Y G, DING S, et al. Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 207: 789–800.
- [8] KARA I, TUNC D, SAYIN F, et al. Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 161: 184–193.
- [9] 母维宏. 铜渣基碱激发胶凝材料制备及其吸附重金属 Cr(VI) 研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- MU Weihong. Preparation of copper slag-based alkali-activated cementitious material and its adsorption of heavy metal Cr(VI)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [10] 冯雅斌. 电石渣—矿渣基胶凝材料重金属固封特性研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2023.
- FENG Yabin. Characterization of solidified/stabilized heavy metal in calcium carbide slag-ground granulated blast furnace slag based cementitious materials[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2023.
- [11] DEJA J. Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(12): 1971–1979.
- [12] LI Z T, LIU D M, CAI Y D, et al. Adsorption pore structure and its fractal characteristics of coals by N_2 adsorption/desorption and FESEM image analyses[J]. *Fuel*, 2019, 257: 116031.
- [13] ZHANG L C, ZHOU J K. Fractal characteristics of pore structure of hardened cement paste prepared by pressurized compact molding[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259: 119856.
- [14] ZHANG H, ZHOU Y, MU S, et al. Pore structure and permeability of cementitious materials containing a carboxylic acid type hydrophobic agent[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9.
- [15] YANG Y W, WANG B W, YUAN Q M, et al. Characterization, factors, and fractal dimension of pore structure of fly ash-based geopolymers[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 3395–3407.
- [16] DE B J H. The shape of capillaries. In: Everett D H, Stone F S, eds. *The structure and properties of porous materials*[M]. London: Butterworth, 1958: 25–195.
- [17] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603–619.
- [18] KOSHY N, DONDROB K, HU L M, et al. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 206: 287–296.
- [19] 方朝强, 万金彬, 杨林, 等. 基于低温氮吸附实验的页岩油储层微观孔隙结构[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2024, 39(5): 19–26, 42.
- FANG Chaoqiang, WAN Jinbin, YANG Lin, et al. Study on micro pore structure characteristics of shale oil reservoirs based on low temperature nitrogen adsorption experiment[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science)*, 2024, 39(5): 19–26, 42.
- [20] 陈捷, 卢都友, 李款, 等. 氮气吸附法研究偏高岭土基地聚合物孔结构特征[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1121–1127.
- CHEN Jie, LU Duyou, LI Kuan, et al. Pore structure characteristics of metakaolin-based geopolymers by nitrogen adsorption method[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(8): 1121–1127.
- [21] ALIGIZAKI K K. Pore structure of cement-based materials: Testing, interpretation and requirements[M]. London: CRC Press, 2004. <https://doi.org/10.1201/9781482271959>
- [22] SHAO N N, LI S, YAN F, et al. An all-in-one strategy for the adsorption of heavy metal ions and photodegradation of organic pollutants using steel slag-derived calcium silicate hydrate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121120.
- [23] 孙滢斐, 张攀, 胡敬平, 等. 地聚物在重金属铅固化中的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(7): 252–258.
- SUN Yingfei, ZHANG Pan, HU Jingping, et al. Research progress of using geopolymers to solidify lead element from lead-containing pollutants[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(7): 252–258.
- [24] ZHANG S H, TANG S H, TANG D Z, et al. Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: Problems and effects[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, 21: 929–939.
- [25] PFEIFER P, AVNIR D. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(7): 3558–3565.
- [26] ZHAN J H, FU B, CHENG Z Y. Macroscopic properties and pore structure fractal characteristics of alkali-activated metakaolin-slag composite cementitious materials[J]. *Polymers*, 2022, 14(23): 5217.
- [27] YANG G H, LI C, XIE W S, et al. Effect of carbide slag and steel slag as alkali activators on the key properties of carbide slag-steel slag-slag-phosphogypsum composite cementitious materials[J]. *Frontiers in Materials*, 2024, 11: 1353004.