

Badania wytrzymałości, struktury porów i przemian fazowych materiału podsadzkowego zawierającego odpady po przeróbce rud żelaza, poddanego działaniu wysokiej temperatury

Experimental study of strength, pore structure and phase evolution characteristics of iron tailings cemented paste backfill under high-temperature

Jianhui Tang^a, Ping Li^{a,*}, Xudong Chen^a, Yin Bai^b

^aCollege of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, No.1 Xi Kang Road, Nanjing 210098, China

^bNanjing Hydraulic Research Institute, State Key Laboratory of Hydrology – Water Resources and Hydraulic Engineering, No.43 Hujuguan, Nanjing 210029, China

*Corresponding author: Ping Li, e-mail: lipings0110@163.com

Streszczenie

Wraz ze zwiększaniem głębokości wydobycia kopalin, temperatura, na którą narażona jest podsadzka stale wzrasta, a więc zwiększa się także ryzyko samozapłonu minerałów zawierających siarkę. Nagłe pożary narażają podsadzkę na działanie wysokich temperatur, co zagraża bezpieczeństwu jej konstrukcji. Z tego względu, aby w pełni określić zmiany właściwości podsadzki, wystawionej na działanie wysokich temperatur, zbadano wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu podsadzek z dodatkiem spoiwa cementowego, po różnym czasie dojrzewania: 7 dni, 28 dni i 60 dni oraz przy trzech stosunkach spoiwo/odpad: 1:6, 1:8 i 1:10, po prażeniu próbek w piecu wysokotemperaturowym, w temperaturze: 100°C, 200°C, 400°C, 600°C i 800°C. Zbadano także zmiany fazowe i strukturę porów w podsadzce po prażeniu w tych temperaturach. Uzyskane wyniki wykazały, że wytrzymałość i struktura porów w podsadzce z dodatkiem odpadów po przeróbce rud żelaza w wysokiej temperaturze zależą od czasu dojrzewania. Wytrzymałość podsadzki dojrzewającej przez 7 dni początkowo rośnie, a następnie maleje ze wzrostem temperatury. Wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu osiągają maksimum odpowiednio w 200°C i 100°C. Bez względu na czas dojrzewania podsadzki, materiał wyprażony w temperaturze przekraczającej 400°C nie ma praktycznie żadnej wytrzymałości na rozciąganie. Cechy te są ściśle powiązane z rozkładem produktów hydratacji spoiwa, przede wszystkim ettringitu i fazy C-S-H.

Słowa kluczowe: odpady po przeróbce rud żelaza; podsadzka cementowa; wysoka temperatura; wytrzymałość; struktura porowatości; rozkład termiczny

Summary

With the deepening of mining depth, the geothermal temperature faced by the pit backfill is getting higher and higher, so the spontaneous combustion probability of sulfur-bearing minerals increases. In addition, sudden fires can expose the backfill to high temperatures, which will endanger the structural safety of the backfill. Therefore, in order to fully understand the mechanical response and pore structure evolution characteristics of backfills under high-temperature loading, the compressive strength and splitting tensile strength of backfills with different ages: 7 days, 28 days and 60 days and cement-tailings ratios: 1:6, 1:8 and 1:10 were tested using high-temperature furnace to simulate different temperature loads: 100, 200, 400, 600 and 800°C. The pore structure characteristics of the backfill after high temperature are analyzed by mercury intrusion porosimetry. To further understand the mechanism of backfill transformation at high temperature, the phase evolution characteristics of iron tailings and cementitious materials are analyzed by X-ray diffractometer and differential thermal/thermogravimetric analyzer. The results show that the strength and pore structure of iron tailings backfill at high temperature are related to the curing age. The strength and most probable pore size of backfill cured at 7 days increased first and then decreased with the increase of temperature. Among them, the compressive strength and splitting tensile strength reached their peak values at 200°C and 100°C, respectively. While after 28 days, the pore size increased with the increase of high temperature, and the strength of backfill decreased continuously with increasing temperature. No matter what age of backfill is, it almost loses its tensile strength after being subjected to a high temperature above 400°C. These

characteristics are closely related to the expansion of mica in iron tailings and the dehydration and decomposition of cementing material hydration products, such as ettringite and C-S-H phase at high temperature.

Keywords: iron tailing; cement paste backfill; high temperature; strength; pore structure; thermal decomposition

1. Wprowadzenie

Odpady wydobywcze powstają podczas przetwarzania kopalin i większość z nich składowana jest na hałdach, tworzących tamy zbiorników osadowych, które nie tylko zajmują dużą powierzchnię, ale również stanowią potencjalne ryzyko przerwania takiej zapory (1-4). W ostatnich latach, podsadzki cementowe [PC] wytwarza się z mieszaniny odpadów wydobywczych, wody i spoiwa cementowego, czasami z dodatkiem żwiru i piasku, a stosuje się je do podsadzki wyrobisk kopalnianych. Taka technologia podsadzki nie tylko stabilizuje teren kopalni, ale także wpływa na poprawę aspektów środowiskowych związanych z zaleganiem odpadów, dlatego jest szeroko stosowana w inżynierii górniczej (5-9).

W procesie wypełniania wyrobisk, wymagania dotyczące wytrzymałości, przepuszczalności i płynności PC, różnią się w zależności od warunków rzeczywistych w miejscu podsadzki (10-12). Z tego względu w celu zaprojektowania podsadzki spełniającej określone wymagania, konieczne jest dokładne poznanie czynników wpływających na te właściwości. Zasadniczo, czynniki te można podzielić na wewnętrzne i zewnętrzne. Czynniki wewnętrzne związane są z różnicami w składzie PC, rozdrobnieniem odpadów po przeróbce rud żelaza (13, 14), a także składem chemicznym (15-16), rodzajem i zawartością spoiwa cementowego w mieszance (17-18) oraz stosunkiem wodno-cementowym (16-17). Czynniki zewnętrzne obejmują głównie stan naprężeń w podsadzce (19-21), czas dojrzewania (20, 22) i temperaturę (23-31). Spośród wymienionych czynników, w przypadku podsadzki cementowej zmiana temperatury jest nieunikniona. Z jednej strony zmienne temperatury dotyczą środowiska, w którym stosowana jest PC (23), a więc temperatury początkowej miejsca wypełniania oraz temperatury otaczającej to miejsce w skale. Z drugiej zaś strony, mamy tu również do czynienia z uwalnianiem ciepła hydratacji cementu (24). Mają one duży wpływ na właściwości podsadzki. Fall i in. (25-26) badali wpływ temperatury dojrzewania w zakresie od 2°C do 50°C na właściwości mechaniczne PC. Wyniki wykazały, że wzrost temperatury dojrzewania ma znaczny wpływ na wytrzymałość, moduł sprężystości i strukturę porów PC, głównie dlatego, że podwyższona temperatura przyspiesza hydratację cementu. Jednak wpływ temperatury na te właściwości jest także związany z rodzajem spoiwa, rodzajem odpadów wydobywczych, a także zawartością siarczanów. Wang i in. (27) badali wpływ temperatury początkowej PC na wytrzymałość i autowysychanie PC. Wyniki wykazały, że jest silna zależność pomiędzy zmianami temperatury w zależności od czasu dojrzewania, hydratacją cementu, auto-

1. Introduction

Tailings are wastes generated during mineral processing, and most of them are stored in the tailings dam, which not only occupies a large amount of land resources but also faces the potential danger of dam break. (1-4). In recent years, cemented paste backfill [CPB] has been formed by mixing tailings, water, and cementing materials, sometimes added to gravel and sand, and applied to the backfilling of mining holes. This backfilling technology not only improves the stability of mining but also greatly reduces the environmental problems caused by tailings discharge, so it is widely used in mining engineering (5-9).

In the filling process, the performance requirements: strength, permeability and fluidity of the CPB vary with the actual situation (10-12). Therefore, in order to design a backfill that meets different needs, it is necessary to have a clear understanding of the factors that affect these properties. In general, these influencing factors can be divided into internal and external factors. The internal factor refers to the difference in the composition of the CPB, the fineness of the iron tailings (13-14) and the chemical composition (15-16), the type and proportion of the cementing material (17-18), the water-to-cement ratio (16-17). External factors include principally the state of stress of the filling body (19-21), curing time (20, 22) and temperature (23-31). Among these factors, the change in temperature is an unavoidable factor for the CPB. On the one hand, the temperature source of the CPB comes from the surrounding environment (23), such as the initial filling temperature and the surrounding rock temperature. On the other hand, the hydration heat is released from the internal cementing material (24). These have a great influence on the properties of backfill. Fall et al. (25-26) studied the evolution of mechanical properties of the CPB from the 2°C to 50°C curing temperature range. The results show that the increase of curing temperature has a significant effect on the strength, elastic modulus and pore structure of the CPB, mainly because the elevated temperature promotes the hydration of the cementing material. However, the effect of temperature on these properties is also related to the type of binder, the type of tailings and the sulfate content. Wang et al. (27) studied the effects of initial filling temperature on the strength and self-drying evolution of the CPB. The results show that there is a strong coupling relationship between temperature-time history, cement hydration, self-drying, and strength. Therefore, one has to further understand the hydration process of the CPB, by establishing a coupled model of temperature-hydration (28-31).

wysychaniem, a wytrzymałością. Z tego powodu konieczne jest lepsze poznanie mechanizmu hydratacji PC poprzez utworzenie skorelowanego modelu temperatura-hydratacja (28-31).

Jednakże, ze względu na zmienne warunki geograficzne, wydobywane minerały i głębokość wyrobisk górniczych, warunki temperaturowe, na które może być narażona PC, są również bardzo zmienne (23, 32-33). Przykładowo, temperatury występujące w przypadku spontanicznego spalania minerałów zawierających siarkę, czy pożaru spowodowanego wybuchem gazu w kopalniach, są poza zakresem temperatur w wyżej wymienionych pracach. W tak ekstremalnych temperaturach PC często towarzyszą przemiany fazowe. Odpowiedź mechaniczna i charakterystyka mikrostruktury tego materiału różni się bardzo znacznie od tych, jakie mają miejsce w przypadku temperatury pokojowej, a mechanizm zmian jest bardziej skomplikowany (32-33). Ponadto, zastosowanie odpadów wydobywczych w produkcji płytek ceramicznych (36) lub jako aktywowany termicznie dodatek do cementu (37), wiąże się z narażeniem na działanie wysokich temperatur. W związku z tym zjawiskiem konieczne jest przeprowadzenie odpowiednich badań, dzięki którym będzie można zrozumieć działanie wysokich temperatur na PC, co ma ogromne znaczenie w zapobieganiu pożarom w kopalniach, w przypadku stosowaniu piasku z odpadów wydobywczych.

W związku z tym przeprowadzono badania właściwości materiałów wygrzewanych w piecu wysokotemperaturowym w pięciu temperaturach: 100°C, 200°C, 400°C, 600°C i 800°C. Zbadano wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu oraz strukturę porów podsadzek o różnych stosunkach spoiwo/odpad oraz czasach dojrzewania. Właściwości odpadów wydobywczych i spoiwa cementowego po prażeniu zbadano także rentgenograficznie i za pomocą DTA/TG, po czym przeprowadzono analizę mikrostruktury i mechanizm przemian fazowych PC pod wpływem wysokich temperatur.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Badane odpady pochodzą z przetwórstwa rud żelaza. Na rysunkach 1 i 2 pokazano kolejno rozkład wielkości ziaren i analizę rentgenowską składu fazowego tych odpadów. Ich skład chemiczny podano w tabelicy 1. Z rysunku 1 wynika, że maksymalna wielkość ziaren materiału odpadowego wynosi około 100 μm . Głównymi składnikami mineralnymi są flogopit, willhendersonit i uwodniony glinokrzemian. Wodą zarobową była woda wodociągowa. Mieszaninę granulowanego żużla wielkopieczowego, cementu oraz anhydrytu II w proporcji 70:15:15, zastosowano jako spoiwo cementowe. Powierzchnia właściwa żużla wynosiła 400 m^2/kg . Stosowano cement portlandzki CEM I 42,5. Mielony naturalny anhydryt II zawierał 95,1% bezwodnego siarczanu wapnia, a jego powierzchnia właściwa wynosiła 420 m^2/kg .

However, due to the different geographic conditions, excavation minerals and excavation depth of the mine, the temperature conditions faced by the CPB are also very different (23, 32-33). For example, for the spontaneous decomposition of sulfur-bearing minerals and the fire caused by a gas explosion in mines, these temperatures are beyond the scope of the above-mentioned research. In this extreme temperature, CPB is often accompanied by phase transformation. Its mechanical response and micro-characteristics are quite different from those at room temperature, and its change process is more complicated (32-33). In addition, in the comprehensive utilization of tailings, such as the use of tailings to prepare sintered ceramic plates (36) or to stimulate its activity to prepare cementing materials (37), high-temperature loads will be faced. In view of this phenomenon, it is necessary to carry out relevant experiments to understand the transformation of CPB at high temperatures, which is of great reference significance for mine fire prevention and tailings sand utilization.

Therefore, the behavior of materials at five temperatures: 100, 200, 400, 600 and 800°C were investigated in the high-temperature furnace. The evolution of compressive strength, splitting tensile strength and pore structure of the backfill with different cement-to-tailings [C/T] ratios and curing ages are studied. The thermal characteristics of tailings sand and cementing materials are analyzed by XRD and DTA/TG analyzer, and the microstructure and phase evolution process of CPB at high temperature are further understood.

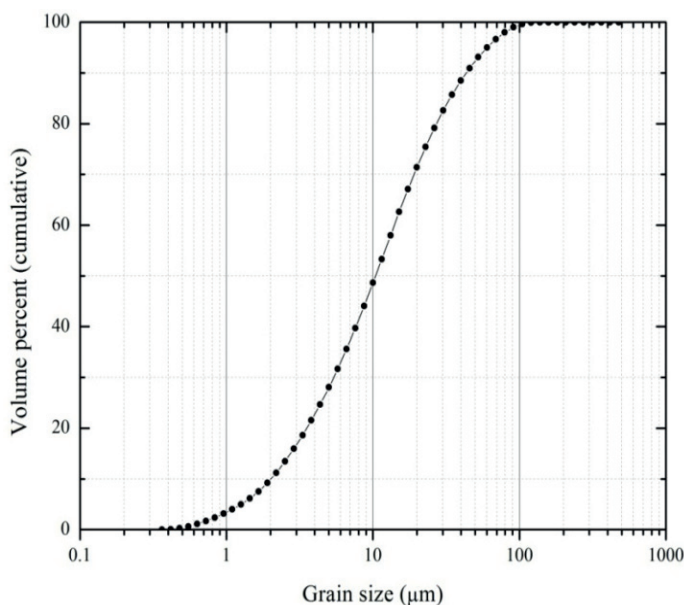
2. Materials and methods

2.1. Materials

The investigated tailings belong to iron ore tailings. Figs. 1 and 2 present particle size distribution and XRD pattern of the iron ore tailings, respectively. The chemical composition of the tailings is shown in Table 1. It can be seen from Fig. 1, that the maximum particle size of tailings is about 100 μm . The main mineral components are phlogopite, willhendersonite, and hydrated aluminum silicate. Tap water was used as a mixing liquid. The cementing material used in the test is a mixture of granulated blast furnace slag, cement, and anhydrite II, the ratio of the three is 70:15:15. The specific surface area of the granulated blast furnace slag is 400 m^2/kg . The cement used is 42.5 ordinary Portland cement. Ground natural anhydrite II was used, in which the content of anhydrous calcium sulfate is 95.1%, and the specific surface area is 420 m^2/kg .

2.2. Methods

The experimental tailings are dry tailings, after dewatering. A total of three binder-to-tailings [C/T] ratios set for the test, were 1:6, 1:8, and 1:10, respectively. The dry tailings, water, and the binder were mixed according to the design ratio and stirred rapidly by hand mixer for 60 s. The ratio of water to dry tailings was 45:55. Then, the uniformly stirred CPB samples were poured into a 70.7 mm test mold, sealed with a plastic wrap, and placed in a curing room at a



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren odpadu z przetwórstwa rud żelaza

Fig. 1. Particle size distribution of iron tailings

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY BADANYCH MATERIAŁÓW

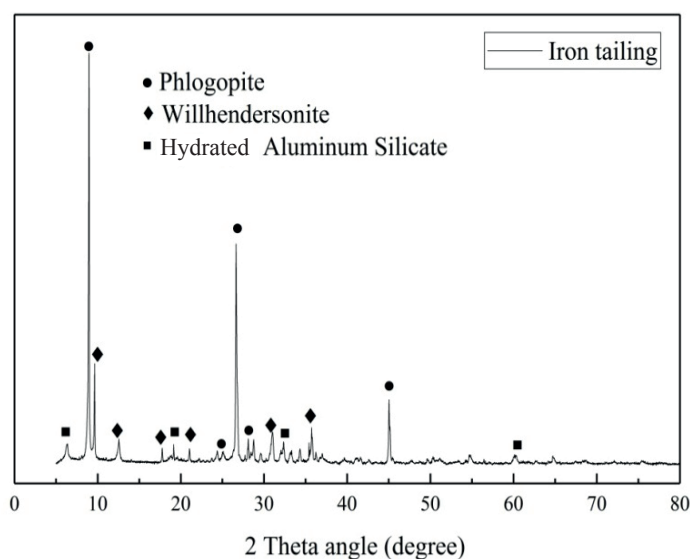
THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE INVESTIGATED MATERIAL

Tlenki/Oxides	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₃	LOI
Odpad / Iron tailings	33.05	16.14	14.44	9.53	8.01	2.85	2.35	0.753	11.62
Żużel / Slag	39.38	8.42	0.45	32.03	15.46	0.02	0.36	1.14	0.84
Anhydryt / Anhydrite	0.65	1.21	0.34	40.68	0.15	0.03	0.23	54.43	1.01

2.2. Program badań

Zastosowano suche odpady wydobywcze, które wcześniej poddano odwadnianiu. Przygotowano próbki o trzech różnych stosunkach spoiwo-odpad [s/o], a mianowicie 1:6, 1:8 i 1:10. Suchy odpad, spoiwo oraz wodę w ustalonych proporcjach mieszano szybko przez 60 sekund, za pomocą ręcznego miksera. Stosunek wody do suchego odpadu wynosił 45:55. Dokładnie zmieszane próbki PC umieszczono następnie w formach sześciennych o boku 70,7 mm, szczelnie zafoliowano i przechowywano w pomieszczeniu laboratoryjnym w temperaturze 20°C i wilgotności względnej przekraczającej 95%. Próbki PC dojrzewały przez 7, 28 i 60 dni.

Próbki po odpowiednim czasie dojrzewania wygrzewano w piecu elektrycznym. Zastosowano następujące temperatury prażenia: 100, 200, 400, 600 i 800°C. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10°C/min. Próbki wygrzewano w maksymalnej temperaturze przez 2h. Po zakończeniu prażenia próbki chłodzono do temperatury pokojowej, po czym badano właściwości mechaniczne. Wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu badano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej typu serwo. Podczas badania obciążenie przykładano z szybkością 200 N/s w przypadku wytrzymałości



Rys. 2. Dyfraktogram odpadu z przetwórstwa rud żelaza

Fig. 2. XRD pattern of iron tailings

temperature of 20°C and a relative humidity of more than 95%. The CPB specimens were cured for 7, 28 and 60 days, respectively.

The CPB samples, maintained to the prescribed age, were removed and heated in an electric heated furnace. The heating temperatures were 100, 200, 400, 600 and 800°C respectively. The temperature rise rate was 10°C/min. The CPB samples were heated at peak temperature for 2 h. After the heating was completed, the samples were cooled to room temperature, for mechanical test. Compressive strength and splitting tensile strength of CPB were tested by electro-hydraulic servo universal testing machine. The loading rate of compressive strength and splitting tensile strength were 200 N/s and 20 N/s, respectively.

2.3. Sample analysis

At the end of the high-temperature test, about 3 g of the material from the center of the samples with a C/T ratio of 1:6 was subjected to pores structure analysis, and the test was carried out using a Quantachrome Autoscan 33 automatic mercury intrusion meter. The samples were dried in a vacuum oven at 60°C to constant weight before the test.

na ściskanie i 20 N/s w przypadku wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu.

2.3. Wykonane analizy

Po zakończeniu pomiarów wytrzymałości, około 3 g materiału, ze środka próbek o stosunku s/o wynoszącym 1:6, poddano badaniu struktury porów za pomocą automatycznego porozymetru rtęciowego Quantachrome Autoscan. Próbkę przed badaniem suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C, aż do osiągnięcia stałej masy.

Skład fazowy spoiwa cementowego oznaczono na dyfraktometrze rentgenowskim Rigaku SmartLab (3). Zakres kątowy wynosił 5°-80° 2θ, krok pomiarowy 0,02°, a prędkość pomiaru 10°/min. Termiczną analizę DSC/TG odpadów i spoiwa cementowego przeprowadzono za pomocą aparatu Netzsch STA449 z szybkością wzrostu temperatury 10°C/min.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wytrzymałość na ściskanie

Na rysunku 3 pokazano wpływ temperatury na wytrzymałość na ściskanie podsadzki po różnym czasie dojrzewania. Jak pokazano na rysunku 2a, przy wzroście temperatury od 20°C do 200°C, wytrzymałość na ściskanie podsadzki po 7 dniach twardnienia stopniowo rośnie. Po prażeniu próbek w 200°C wytrzymałość na ściskanie podsadzek o stosunku s/o 1:6, 1:8 i 1:10 wrasta odpowiednio o 8,3%, 28,2%, i 43,8%. Wzrost temperatury z 200°C do 400°C powoduje nagły spadek wytrzymałości na ściskanie. W 800°C wytrzymałość na ściskanie PC o stosunku s/o 1:6, 1:8 i 1:10 ulega zmniejszeniu odpowiednio o 11,2%, 17,6% i 10,1%, w porównaniu do próbek w 20°C. Wzrost wytrzymałości na ściskanie podsadzki w 200°C może być spowodowany odparowaniem wody wolnej i odwodnieniem niektórych produktów hydratacji. Cheng i in. (38) stwierdzili, że zawartość wilgoci w betonie ma duży wpływ na jego wytrzymałość w temperaturach od 20 do 200°C. Ponieważ podsadzka jest materiałem o dużej zawartości wody, zwykle jej stosunek wodno-cementowy przekracza 5 (25). Woda nadmiarowa zmniejsza gęstość produktów żelowych, zmniejszając naprężenie powierzchniowe cząstek żelu i tym samym wpływa niekorzystnie na wytrzymałość (39). W temperaturze 200°C, gdy woda wolna wyparowuje z podsadzki, a część produktów hydratacji [np. żel C-S-H] ulega dehydratacji, twardnienie żelu i wzrost napięcia powierzchniowego pomiędzy cząstkami żelu przyczyniają się do wzrostu wytrzymałości podsadzki. Inną przyczyną wzrostu wytrzymałości może być przyspieszenie hydratacji spoiwa cementowego, ze wzrostem temperatury. W związku z tym, że spadek wilgotności podsadzki przebiega od powierzchni do wnętrza materiału, to narastanie temperatury w materiale także wymaga czasu (23). Spoiwo cementowe w PC po 7 dniach dojrzewania nie zhydratowało całkowicie, a dalsza hydratacja przebiegła podczas procesu prażenia. Natomiast w temperaturach przekraczających 200°C wytrzymałość PC maleje. Może to być spowodowane następującymi czynnikami.

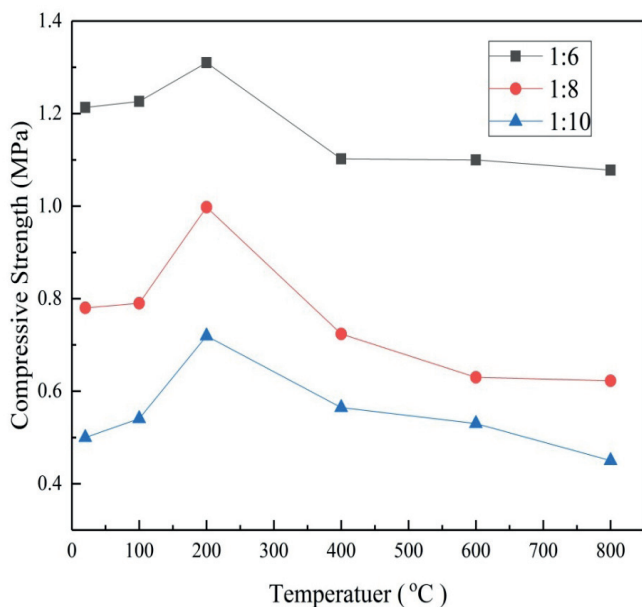
The phase composition of the cementing material was analyzed by Rigaku SmartLab (3) XRD analyzer. The scanning range was 5°-80° 2 theta, the step was 0.02°, and the scanning speed was 10°/min. The thermal analysis of tailings and cementing materials were carried out with Netzsch STA449 DTA/TG] analyzer, at a heating rate of 10°C/min.

3. Results and discussions

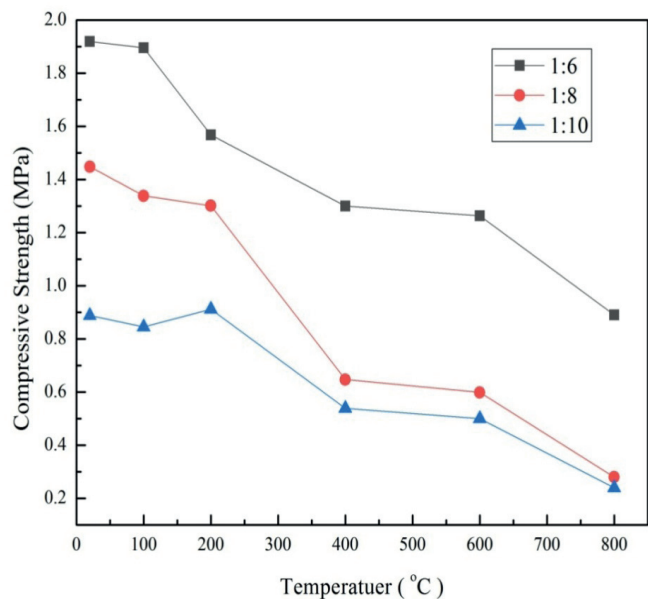
3.1. Compressive strength

Fig. 3 shows the influence of temperature on the compressive strength of the backfill at different curing ages. As shown in Fig. 2a, when the temperature rises from 20°C to 200°C, the compressive strength after 7 days of the backfill was gradually increasing. At 200°C, the compressive strength of the backfills with the C/T ratios of 1:6, 1:8 and 1:10 increases by 8.3%, 28.2%, and 43.8%, respectively. Once the temperature rises from 200°C to 400°C, the compressive strength suddenly decreases. At 800°C, the compressive strength of the CPB with the C/T ratio of 1:6, 1:8 and 1:10 are attenuated by 11.2%, 17.6% and 10.1% compared with that at 20°C, respectively. The increase of compressive strength of backfill at 200°C may be due to the evaporation of free water and probably the dehydration of some hydration products. Cheng et al. (38) thought that the moisture content in concrete has an important effect on its strength from 20 to 200°C. As a material with high water content, the backfill has a water-cement ratio of usually above 5 (25). Excessive water content softens the gel of the gelling material, weakens the surface bound between the gel particles, and is detrimental to the strength development (39). At 200°C, as the free water of the backfill evaporates and the partially hydrated phases such as C-S-H gel, is dehydrating, the hardening of the gel and the increase in the surface bound between the gel particles is probably influencing on increase of the strength of the backfill. Another reason for the increase in strength may be that an increase in temperature promotes hydration of the cementitious material. Since the loss of moisture in the backfill is a process proceeding from the surface to the inside of the specimen, the temperature conduction also takes time (23). The cementing material of the CPB at 7 days was not hydrated completely, and further hydration occurred, during the heating process. However, at the temperature above 200°C, the strength of the CPB is decreasing. This may be probably caused by the following aspects. Firstly, the thermal decomposition of the hydration product causes the deterioration of hydrated cement matrix [see Section 3.4]. Secondly, the evaporation of capillary pore water makes the pore structure of CPB coarser and increases the number of large pores [see chapter 3.3]. Thirdly, the thermal expansion of the tailings and the shrinkage of the hydration product form many cracks [see Section 3.2].

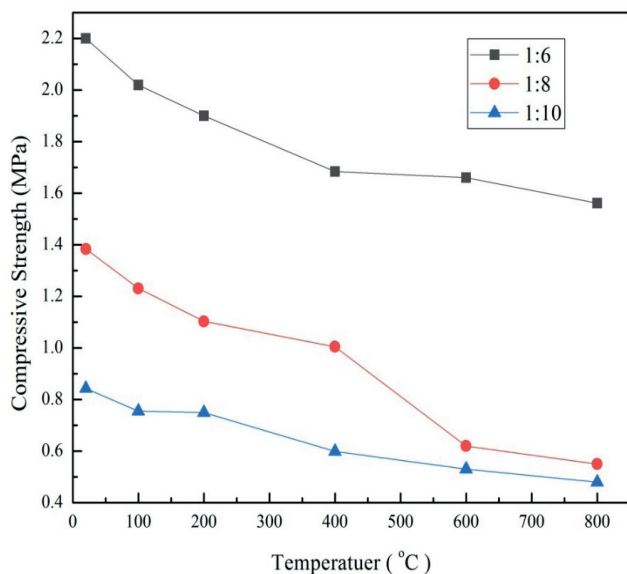
At 28 days and 60 days [Fig. 3b and 3c], as a whole, the strength of the CPB shows a downward trend with increasing temperature, but there is a distinct feature compared with 7 days. The compressive strength of the CPB at 200°C don't increase compared to 20°C, but decreases in varying degrees. For example, the compressive



a) 7 dni / 7 days



b) 28 dni / 28 days



c) 60 dni / 60 days

Rys. 3. Zmiany wytrzymałości na ściskanie podsadzki po różnych czasach dojrzewania, w zależności od temperatury prażenia

Fig. 3. Compressive strength of backfill with temperature cured at different ages

Po pierwsze, rozkład termiczny produktów hydratacji powoduje zniszczenie zhydratyzowanej matrycy cementowej. Po drugie, odparowanie wody z porów kapilarnych powoduje, że zwiększa się upakowanie struktury porowatości i wzrasta ilość dużych porów [punkt 3.3]. Po trzecie, na skutek ekspansji termicznej odpadu i skurczu produktów hydratacji powstaje wiele spękań [punkt 3.2].

Zarówno po 28 jak i po 60 dniach twardnienia [rysunki 3b i 3c] wytrzymałość PC wykazuje tendencję spadkową wraz ze wzrostem temperatury, jednak można tu zauważyć charakterystyczną cechę w porównaniu do próbek po 7 dniach twardnienia. Wytrzymałość na ściskanie podsadzki po prażeniu w 200°C nie

strength after 28 days with a C/T ratio of 1:6 at 200°C decrease by 18.4% compared with normal temperature. This may be probably caused by the decomposition of C-S-H phase of the cementing material in the CPB formed after 28 days. Hydration is continuing after this period, when the binder contains blastfurnace slag, especially when the temperature rises. Fig. 4 is the XRD pattern of the cementing materials with a water-to-cement [w/c] ratio of 0.5 cured for 7 days and 28 days. It can be clearly seen that the intensity of ettringite peak in sample hydrating for 28 days is significantly higher than for material after 7 days. The research shows that ettringite has an important influence on the strength of cementitious materials (40-41). It is generally known that ettringite is formed the acicular crystal containing 32 water molecules, which dehydration temperature is depending of the liquid phase composition, principally of the sodium content (42). When ettringite is heated above 80°C, it gradually changes to an amorphous material, and the dehydrated ettringite crystal undergoes distortion and shrinkage deformation (42-43), which will adversely affect the strength of the CPB. The specific dehydration temperature and mass loss are described in detail in section 3.4.

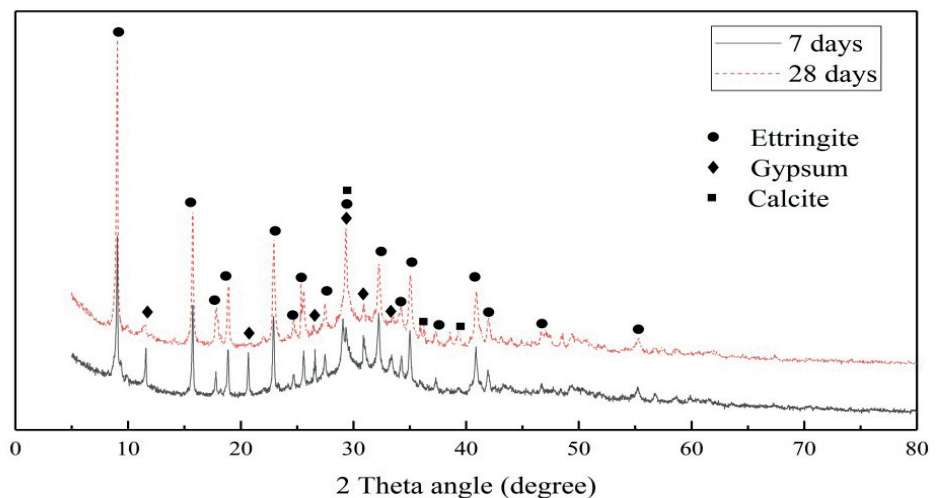
It can be seen from Fig. 3 that the strength of backfills with different C/T ratios has the same change rule at different ages. Of course, the higher the C/T ratio, the higher the strength. This indicates that more content of binder is beneficial to enhance the fire resistance of backfill. Further, comparing Fig. 3a and 3b, the compressive strength of the backfill with a C/T ratio of 1:6 curing at 28 days is 0.89 MPa at 800°C, which is attenuated by 53.6% compared with the normal temperature. Under the same conditions, the backfill at 60 days has a compressive strength of 1.56 MPa, which is 29.1% lower than at 20°C. It can be stated that the 60 days CPB has a stronger resistant to fire than after 28 days. Other C/T ratios give the same result. This suggests that the longer consolidation time is helpful in improving the thermal stability of backfill.

wzrasta w porównaniu do 20°C, lecz maleje ze zmienną intensywnością. Na przykład wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach twardnienia próbek PC o stosunku s/o wynoszącym 1:6, prażonych w 200°C maleje o 18,4% w porównaniu do próbek niewygrzewanych. Może być to spowodowane znacznym stopniem zhydratowania spoiwa cementowego w PC, po 28 dniach twardnienia, a produkty hydratacji są już uformowane. Kontynuacja procesu hydratacji przebiega znacznie wolniej po tym czasie, nawet jeśli temperatura wzrasta. Na rysunku 4 pokazano rentgenogram zhydratowanego spoiwa cementowego o stosunku wodno-cementowym [w/c] wynoszącym 0,5 po 7 i 28 dniach twardnienia. Widać wyraźnie, że intensywność refleksów ettringitu w próbce dojrzewającej 28 dni jest znacznie większa w porównaniu do materiału dojrzewającego 7 dni. Ettringit ma znaczny wpływ na wytrzymałość spoiw cementowych (40-41). Uważa się, że ettringit występuje w formie iglastych kryształów zawierających 32 cząsteczki wody, a ich dehydratacja następuje w różnych temperaturach ze względu na różne stany wody związanej (42). Podgrzanie ettringitu do temperatury wyższej od 80°C powoduje jego stopniową przemianę w monosiarżan, a odwodnione kryształy ettringitu ulegają odkształceniu i deformacji, na skutek skurczu (42-43), co niekorzystnie wpływa na wytrzymałość PC.

Na podstawie rysunku 3 można stwierdzić, że wytrzymałość podszadek o różnym stosunku s/o zmienia się w podobny sposób po danym czasie dojrzewania. Oczywiście przy większym stosunku s/o wytrzymałość wzrasta. Oznacza to, że dodanie większej ilości spoiwa jest korzystne z punktu widzenia poprawy odporności ogniowej podszadzki. Ponadto, porównując rysunki 3a i 3b można zauważyć, że wytrzymałość na ściskanie podszadzki o stosunku s/o wynoszącym 1:6, po 28 dniach dojrzewania wynosi 0,89 MPa w temperaturze 800°C, co jest wynikiem mniejszym o 53,6% w porównaniu do próbek niewygrzewanych. W tych samych warunkach wytrzymałość na ściskanie podszadzki po 60 dniach twardnienia wynosiła 1,56 MPa, co jest wartością o 29% mniejszą, w porównaniu do temperatury 20°C. Wynika z tego, że próbki PC po 60 dniach twardnienia mają lepszą odporność ogniową niż próbki po 28 dniach twardnienia. Tę samą zależność stwierdzono w przypadku innych stosunków s/o. Świadczy to o poprawie trwałości termicznej podszadzki, z dłuższym czasem dojrzewania.

3.2. Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu

Poza wytrzymałością na ściskanie i wytrzymałością na rozciąganie jest jeszcze inna ważna właściwość podszadzki. Są to mikrodefekty w PC, przede wszystkim rysy i pęcherzyki powietrzne. Kiedy PC jest w stanie naprężeń, te mikrodefekty prowadzą do powstawania dużych spękań. Badanie wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu można zastosować jako wskaźnik odporności na



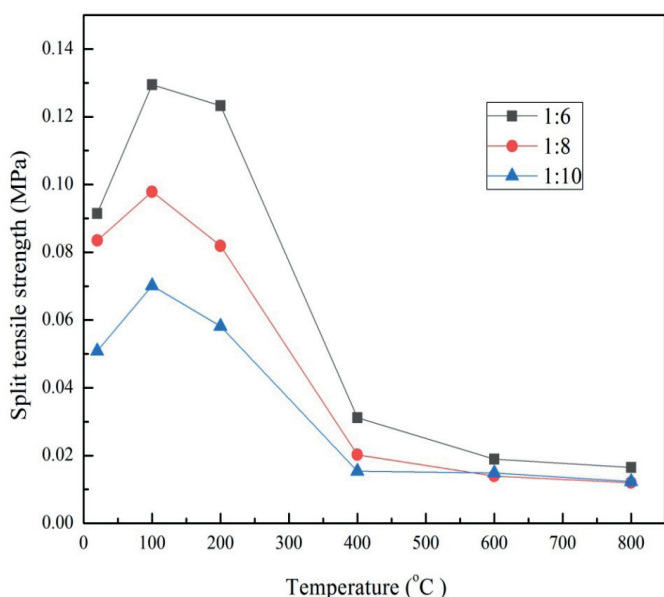
Rys. 4. Dyfraktogram zaczynu ze spoiwa cementowego o stosunku w/c = 0,5

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of cementing material with a w/c of 0.5

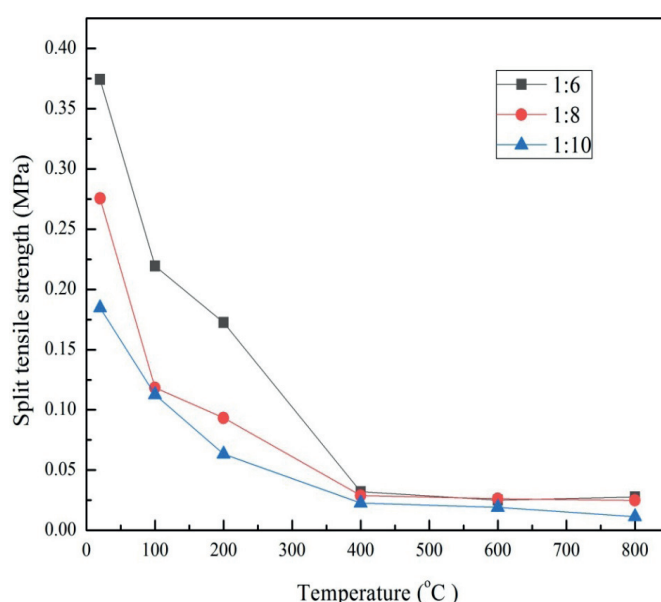
3.2. Splitting tensile strength

Apart from compressive strength, tensile strength is another important mechanical property of the backfill. There are micro-cracks in the CPB, and also cracks, caused by air bubbles. When the CPB is in tension state, these micro-defects will lead to the large tension cracks. Splitting tensile strength can be used as an indicator to resist the tensile capacity of the backfill. Fig. 5 shows the splitting tensile strength of the CPB with different C/T ratios at different ages, as a function of annealing temperature.

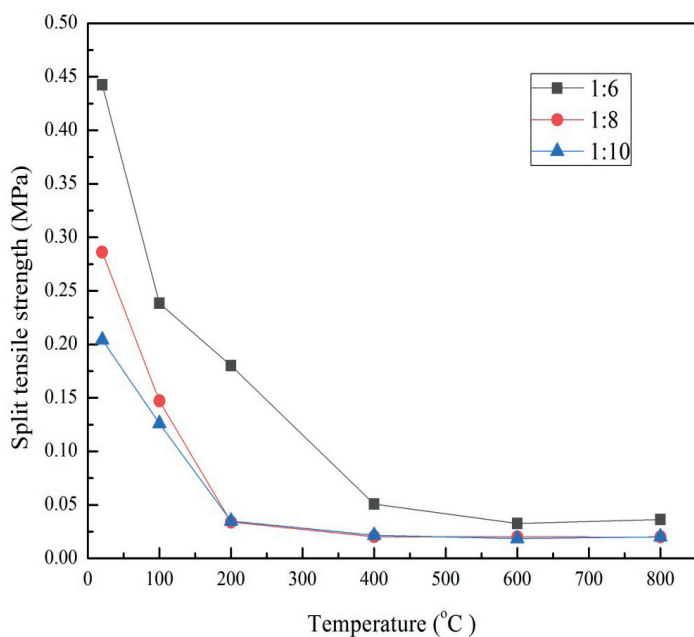
At 7 days [Fig. 5a], the splitting tensile strength of CPB can be divided into 3 stages with the increase of temperature. In the first stage, when the temperature reaches 100°C, the splitting tensile strength of the CPB reaches its peak value. The splitting tensile strength of the backfills with C/T ratios of 1:6, 1:8 and 1:10 increase by 41.8%, 18.1%, and 40.0%, respectively. In the second stage, the splitting tensile strength of the CPB decreases significantly from 100°C to 400°C. At 400°C, the splitting tensile strength of the CPB with each C/T ratio is lower than that of normal temperature. In the third stage, from 400°C to 800°C, the splitting tensile strength of CPB still decreases with the increase of temperature, but the change range is very small, and the splitting tensile strength basically maintains between 12 and 20 kPa. The reason for the increase of splitting tensile strength is consistent with that of the compressive strength. On the one hand, the increase of temperature promotes the hydration of cementitious material at an early age. On the other hand, the evaporation of free water promotes the hardening of the gel and causes the surface of the CPB to harden. Comparing with the peak value of compressive strength at 200°C, the splitting tensile strength decreases at 200°C. In fact, this is related to the different damage mechanism of the CPB under tension and compression. In the case of compression failure, the CPB generally passes through four stages of the micro-crack closure phase, linear elastic phase, micro-crack expansion phase and crack penetration failure (44). However, the tensile failure of



a) 7 dni / 7 days



b) 28 dni / 28 days



c) 60 dni / 60 days

Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu podsadzki po różnym czasie dojrzewania w funkcji temperatury prażenia

Fig. 5. Splitting tensile strength of backfill with temperature cured at different ages

rozciąganie podsadzki. Na rysunku 5 pokazano wyniki wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu PC o różnym stosunku s/o i różnym czasie dojrzewania, w funkcji temperatury prażenia.

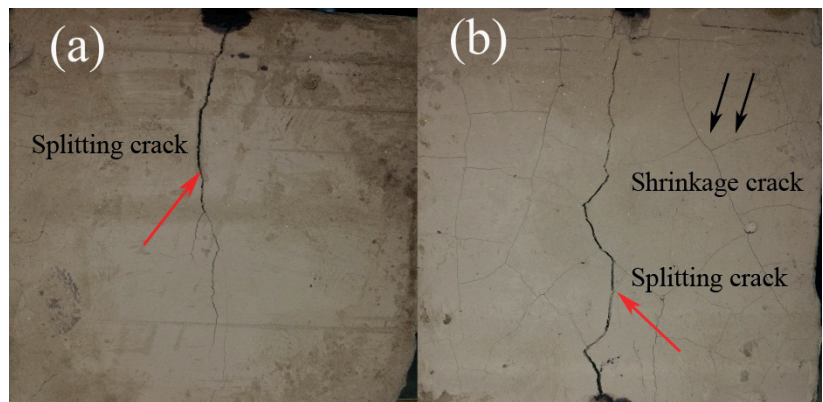
Po 7 dniach twardnienia [rysunek 5a] przebieg krzywych wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu PC wraz ze wzrostem temperatury można podzielić na 3 etapy. W pierwszym etapie, gdy temperatura dojdzie do 100°C, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu osiąga maksymalną wartość. Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu podsadzki o stosunkach s/o

the CPB first occurs at the weak bonding interface, such as some micro-cracks, pores and other initial defects, and then the accumulation of cracks leads to the failure of the filling body (45). At high temperature, capillary tension is formed due to evaporation of water, and shrinkage cracks are formed on the surface of CPB. Fig. 6 presents a crack extension surface diagram of the 7 days CPB at 100°C and 200°C. Comparison of Figs. 6a and 6b, it can be clearly seen that the surface of the CPB is covered with reticulated cracks at 200°C, and the splitting cracks run through the central reticulated cracks. While at 100°C, no mesh cracks appeared on the surface of the CPB. The occurrence of these fractures is due to the surface tension, caused by the evaporation of free water. The higher the temperature, the faster are the cracks development (46). Because of the appearance of surface cracks, the CPB after 200°C will expand along the existing cracks when it is tensioned, and the splitting tensile strength value will be reduced accordingly. After 400°C, because of the decomposition of hydration products, there are many cracks in the tailings, so that the CPB cannot bear the tension force, so the splitting tensile strength is maintained at a very low range.

After 28 days [Figs. 5b and 5c], compared with the splitting tensile strength of 7 days [Fig. 5a], the change of splitting tensile strength of the backfills at 28 days and 60 days under high-temperature load is quite different. It can be seen that under 400°C, the splitting tensile strength of the CPB with different C/T ratios decrease continuously with increasing temperature, but does not reach its peak at 100 °C. In fact, a network of shrinkage cracks was observed on the surface of the 28 days CPB at 100 °C. This may be because the 28 days CPB contains more hydration products [ettringite] and less free water than the 7 days CPB. Therefore, at 100°C, the amount of ettringite dehydrated is larger, and surface cracks appear earlier, which also causes the tensile strength to decrease. However, the effect of temperature on the tensile strength of the CPB is no longer obvious after 400°C, which is consistent with that

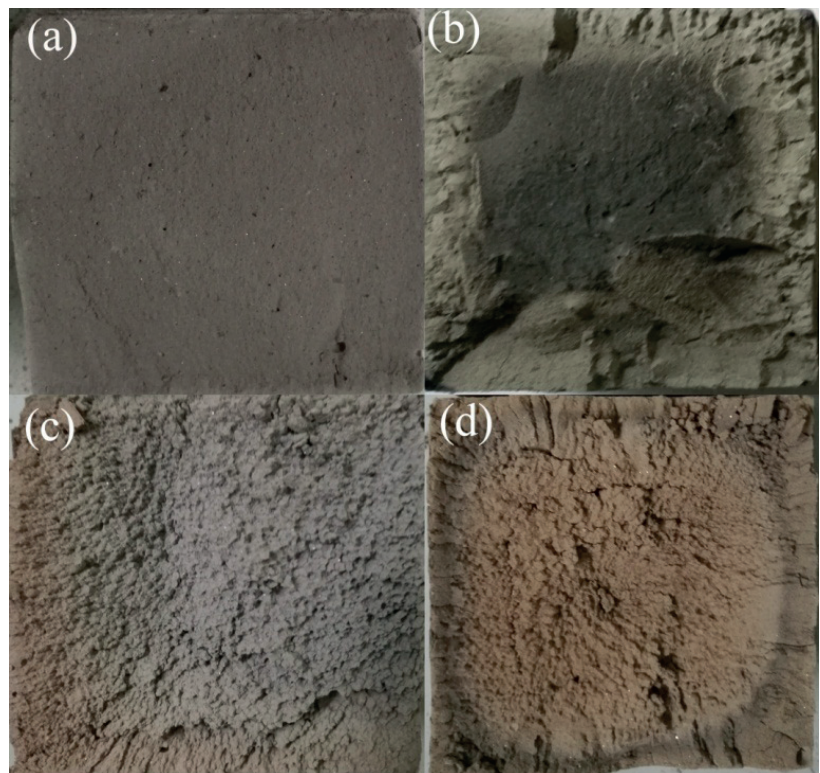
wynoszących 1:6, 1:8 i 1:10 wzrasta o odpowiednio o 41,8%, 18,1% i 40,0%. W drugim etapie wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu PC znacznie maleje w zakresie temperatur od 100°C do 400°C. Po prażeniu w 400°C wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu PC w przypadku wszystkich stosunków s/o jest mniejsza, w porównaniu do wytrzymałości osiągniętej przez próbki niewygrzewane. W trzecim etapie, w temperaturach od 400°C do 800°C, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu PC wciąż maleje ze wzrostem temperatury. Jednak spadek ten jest bardzo mały, a wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu utrzymuje się w zakresie od 12 kPa do 20 kPa. Przyczyna wzrostu wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu jest taka sama jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Z jednej strony wzrost temperatury przyspiesza hydratację spoiwa cementowego we wczesnych okresach. Z drugiej zaś strony, odparowanie wody wolnej przyspiesza twardnienie żeluz i powoduje twardnienie powierzchni PC. Porównując do maksymalnej wartości wytrzymałości na ściskanie w 200°C, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu maleje w tej temperaturze. Jest to związane z innymi mechanizmami mającymi niekorzystny wpływ na PC, podczas rozciągania i ściskania. W przypadku ściskania PC, proces niszczenia zachodzi w czterech etapach, do których zalicza się fazę zamykania mikrorys, fazę liniowego odkształcenia sprężystego, fazę propagacji mikrospękań oraz fazę całkowitego zniszczenia, na skutek rozchodzenia się spękań w głąb materiału (44). Natomiast zniszczenie na skutek rozciągania PC w początkowym etapie, obejmuje rejon występowania słabych wiązań, takie jak niektóre mikrorysy, pory i inne pierwotne defekty, a następnie propagację spękań, która prowadzi do zniszczenia materiału podsadzkowego (45). W wysokich temperaturach powstają naprężenia w kapilarach na skutek odparowania wody, a w wyniku skurczu na powierzchni PC tworzą się rysy. Na rysunku 6 pokazano porównanie spękań powierzchniowych na próbkach PC po 7 dniach, wygrzewanych w temperaturze 100°C i 200°C. Z porównania rysunków 6a i 6b wynika, że powierzchnia próbki PC po wygrzewaniu w 200°C pokryta jest rysami siatkowymi, a spękania, na skutek rozłupywania, biegną przez środek pomiędzy nimi. Tymczasem po prażeniu w temperaturze 100°C, na powierzchni PC nie stwierdzono rys siatkowych. Występowanie tego rodzaju spękań jest spowodowane naprężeniami powierzchniowymi, na skutek odparowania wody wolnej. Im wyższa temperatura, tym szybsza propagacja rys (46). Z uwagi na występowanie rys powierzchniowych, w PC narażonej na działanie temperatur przekraczającej 200°C, będą się one zwiększać na skutek rozciągania, a tym samym wartość wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu będzie odpowiednio mniejsza. Po przekroczeniu 400°C, na skutek rozkładu produktów hydratacji, w odpadzie powstaje wiele spękań, a PC nie

of 7 days CPB. The above test shows that 400°C is the threshold temperature from the point of view of the tensile strength evolution. It cannot be forgotten that at this temperature calcium hydroxide is decomposed. This may be additionally due to the decomposition of ettringite, the main crystalline product of cementing materials, which makes cementing materials to decrease its binding ability. In addition, because of the evaporation of capillary pore water, the pore size of CPB enlarges and gradually expands into large cracks, which is also an important reason for the CPB to lose its tensile capacity [see section 3.3]. Fig. 7 is an internal view of the CPB with a C/T ratio of 1:6 cured for 28 days at different temperature. It can be clearly seen from Figs. 7a and 7b, in the range of 20°C - 200°C, the CPB gradually loses moisture from the surface layer



Rys. 6. Porównanie spękań powierzchniowych w próbkach podsadzki po 7 dniach twardnienia, wygrzewanych w temperaturze 100°C (a) i 200°C (b)

Fig. 6. Crack extension surface diagram of the 7 days backfill at 100°C (a) and 200°C (b)



Rys. 7. Widok wnętrza próbek podsadzki dojrzewających 28 dni i wygrzewanych w (a) 20°C, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 800°C

Fig. 7. Internal view of the backfill at 28 days (a) 20°C, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 800°C

jest już w stanie przenosić naprężenia, co powoduje bardzo małą wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu.

Zmiany wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu ze wzrostem temperatury, po 28 dniach i 60 dniach dojrzewania [rysunki 5b i 5c] mają zupełnie inny przebieg niż w przypadku wyników po 7 dniach dojrzewania [rysunek 5a]. Można zauważyć, że w temperaturze mniejszej od 400°C, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu PC o różnym stosunku s/o, maleje w sposób ciągły wraz ze wzrostem temperatury i nie osiąga maksimum w 100°C, jak w przypadku próbek po 7 dniach twardnienia. Na powierzchni próbek PC po 28 dniach, wygrzewanych w 100°C stwierdzono siatkę spękań powstałych w wyniku skurczu. Mogą być one spowodowane większą zawartością produktów hydratacji w PC po 28 dniach twardnienia, a mniejszą wody wolnej, niż w PC po 7 dniach. Z tego względu po prażeniu w 100°C ilość ettringitu, który uległ dehydratacji jest w tym przypadku większa, a rysy powierzchniowe pojawiają się wcześniej, co również powoduje spadek wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu. Natomiast wpływ temperatury na wytrzymałość na rozciąganie PC nie jest już widoczny po obróbce w 400°C, także dla próbek PC po 7 dniach twardnienia. Powyższe badania wykazały, że 400°C jest temperaturą progową, z punktu widzenia zmian wytrzymałości na rozciąganie, w funkcji temperatury. Może być to spowodowane prawdopodobnie rozkładem fazy C-S-H, jednego z głównych produktów hydratacji spoiw cementowych, co powoduje, że spoiwo traci właściwości wiążące. Dodatkowo, z powodu odparowania wody w porach kapilarnych, pory w PC zwiększają swoje wymiary i stopniowo tworzą większe spękania, co również jest ważną przyczyną utraty wytrzymałości na rozciąganie PC [patrz punkt 3.3]. Na rysunku 7 pokazano wewnątrz próbek PC o stosunku s/o wynoszącym 1:6 po 28 dniach dojrzewania i prażonych w różnych temperaturach. Na rysunkach 7a i 7b widać wyraźnie, że w zakresie temperatur od 20°C do 200°C, PC traci stopniowo wilgoć z warstw powierzchniowych, a proces ten przesunął się do wnętrza materiału, ale w tym czasie nie obserwuje się makroskopowych spękań wewnątrz PC. Gdy temperatura przekroczy 400°C, można już wyraźnie zauważyć spękania makroskopowe. Dlatego też PC nie jest w stanie dalej przenosić naprężenia, a wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu jest bardzo mała.

3.3. Struktura porów

Na rysunku 8 pokazano rozkład wielkości porów próbki PC wygrzewanej w różnych temperaturach i o stosunku s/o 1:6, uzyskany za pomocą porozymetrii rtęciowej. Opisując strukturę porów w spoiwach cementowych za pomocą porozymetrii rtęciowej, powszechnie stosowanymi parametrami są średni promień porów, najbardziej prawdopodobny promień porów i klasyfikacja wielkości porów (47-48). Najbardziej prawdopodobny promień porów to promień odpowiadający maksimum w rozkładzie wielkości porów, a także promień porów o największym prawdopodobieństwie występowania (47). Najbardziej prawdopodobną wielkość porów, odczytaną z rysunku 8, pokazano na rysunku 9. Ogólnie można stwierdzić, że najbardziej prawdopodobna wielkość porów PC po 7 dniach twardnienia zmniejszyła się z 257 nm do 168 nm,

to the inside, but no macroscopic cracks appear inside the CPB at this time. When the temperature is above 400°C, the macroscopic cracks in the CPB can be clearly seen. So the CPB cannot bear the tension, and the splitting tensile strength is maintained at a very low values.

3.3. Pore structure

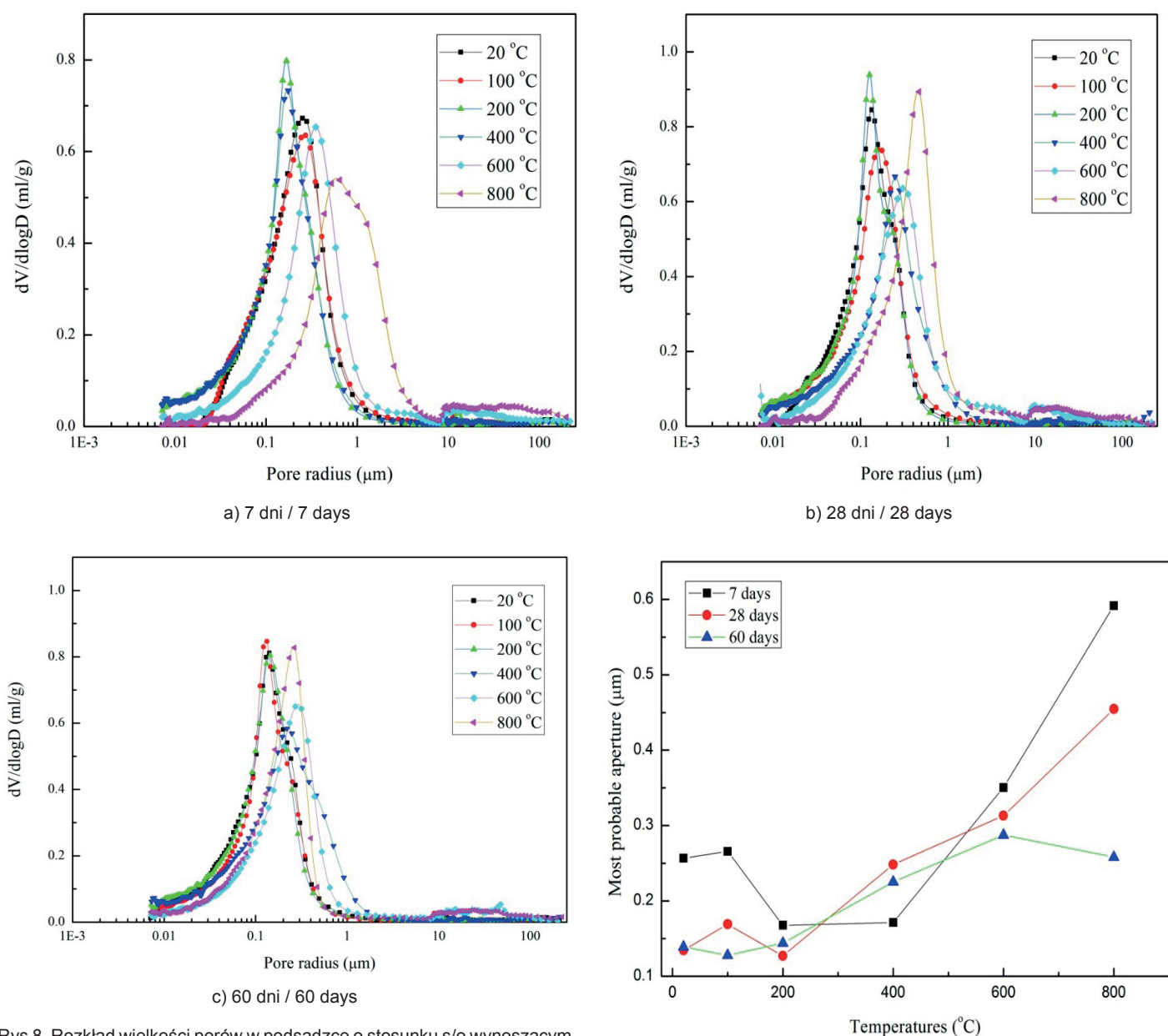
Fig. 8 shows the pore size distribution of CPB at different temperatures with a C/T ratio of 1:6, obtained by mercury intrusion porosimetry [MIP]. When describing the pores structure of cementing materials by MIP, the commonly used parameters are average pore radius, the most probable pore radius and pore size classification. (47-48). The most probable pore radius is the radius corresponding to the highest peak in the pores sizes distribution and is also the pore radius with the highest probability of occurrence (47). The most probable pore size obtained from Fig. 8 is shown in Fig. 9. On the whole, the most probable pores size of CPB at 7 days decreased from 257 nm to 168 nm in the range of 20 to 200°C. The decrease of pore size verifies the conjecture of further hydration of cementing material at the early age. After 200°C, the most probable pore size increased with the increase of temperature and reached 592 nm at 800°C. At 28 days and 60 days, the most probable pore size of the CPB in the range of 20 to 200°C fluctuates, but the overall change is not significant. This may be because the hydration of cementitious materials is basically completed. The temperature has little effect on the hydration of CPB within this temperature range, so the pore size changes are low. However, when the temperature is higher than 200°C, the temperature has a significant effect on the pores structure, and the most probable pore radius increases with increasing temperature. It is observed in Fig. 9 that the most probable pore radius of the 60 days CPB at 800°C is lower than that at 600°C, which may be due to measurement errors or inappropriate sampling.

In order to obtain a more intuitive relationship between pore size distribution and temperature, the measured pore volume was divided into three size ranges: mesopores [5-50 nm], middle capillary pores [50-100 nm] and large capillary pores [> 100 nm] (49). The porosity classification obtained is shown in Fig. 10. It can be seen that the main pore size distribution of the CPB is the large capillary pores with a radius larger than 100 nm. At 7 days [Fig. 10a], the proportion of large capillary pore decreases and the number of mesopores increases from 20 to 200°C. When the temperature is raised from 200 to 800°C, the number of large capillary pores increases, and the proportion of mesopores and medium capillary pores, gradually decreases. At 800°C, the share of large capillary pores in the CPB has reached 95%. After 28 days [Figs. 10b and 10c], the proportion of three kinds of pores in the CPB varies little from 20 to 200°C, but the number of large capillary pores increases with the increase of temperature after 200°C. In contrast, the ratio of mesopores to middle capillary pores decreases. When the temperature rises to 800°C, the number of large capillary pores of CPB at 28 days and 60 days can reach 91.5% and 84.5%, respectively. It can be seen that the longer the curing age of the CPB is, the relatively low number of large capillary

w zakresie temperatur od 20°C do 200°C. Zmniejszenie wielkości porów potwierdza hipotezę o postępie hydratacji spoiwa w początkowym okresie. Powyżej 200°C najbardziej prawdopodobna wielkość porów rośnie ze wzrostem temperatury i osiąga 592 nm w 800°C. Po 28 i 60 dniach twardnienia najbardziej prawdopodobna wielkość porów w PC w zakresie od 20°C do 200°C zmienia się, jednak zmiana ta nie jest znacząca. Może to być spowodowane znacznym spowolnieniem hydratacji spoiwa, która w zasadzie jest zakończona. Temperatura ma niewielki wpływ na hydratację PC w tym zakresie temperaturowym, zatem wielkość porów niewiele się zmienia. Jednakże, przy wzroście temperatury przekraczającej 200°C, ma ona znaczny wpływ na strukturę porów, a najbardziej prawdopodobny promień porów rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Na podstawie rysunku 9 można stwierdzić, że najbardziej prawdopodobny promień porów PC po 60 dniach dojrzewania, prażonego w 800°C, jest mniejszy od tego, który uzyskano po

pores is at 800°C, which indicates that the CPB is more resistant to high temperatures. This is consistent with the aforementioned behavior of compressive strength.

For cementing materials, the smaller the internal pores size, the larger the proportion, which means that the inner material is cemented more closely and the strength is higher (50). This is also true for backfill (51). At 7 days, the most probable pore size and large capillary pores proportion of the backfill decrease first and then increase with the increase of temperature, and the strength of the backfill also increases first and then decreases. For the CPB after 28 days, the most probable pore size and the proportion of large capillary pores increase with the increase of temperature and the strength of the CPB decreases gradually. However, the variation of pore size of CPB is related to the thermal characteristics of tailings and cementing materials at high temperature.

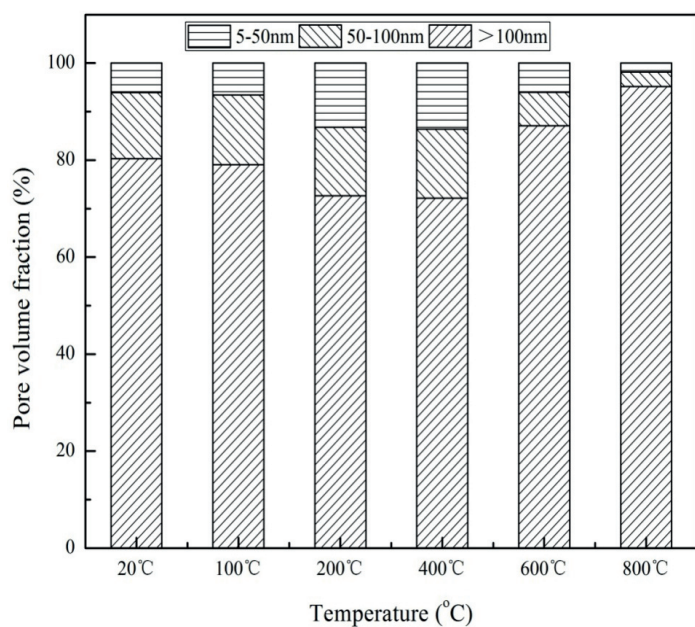


Rys 8. Rozkład wielkości porów w podsadźce o stosunku s/o wynoszącym 1:6 po różnym czasie dojrzewania

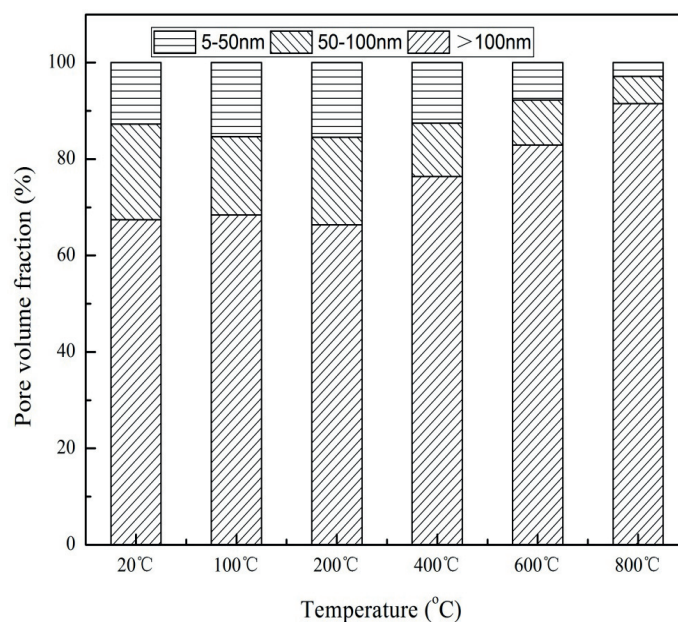
Fig. 8. Pore size distribution of backfill with a C/T ratio of 1:6 after different curing time

Rys. 9. Najbardziej prawdopodobne wielkości porów w podsadźce o stosunku s/o wynoszącym 1:6 po różnym czasie dojrzewania

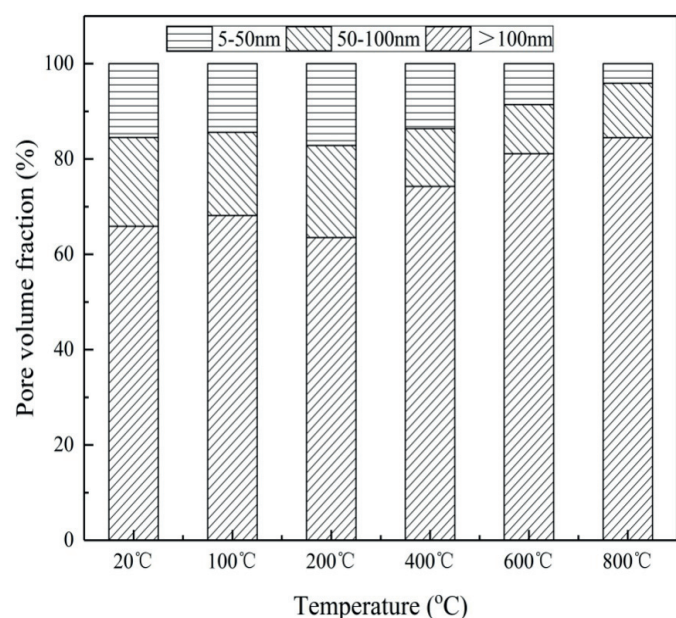
Fig. 9. The most probable aperture of backfill with a C/T ratio of 1:6 at different ages



a) 7 dni / 7 days



b) 28 dni / 28 days



60 dni / 60 days

Rys. 10. Rozkład objętości porów w podsadźce wraz z klasyfikacją porów
Fig. 10. Pore volume distribution of backfill with pore classification

prażeniu w 600°C, co może wynikać z błędów pomiaru lub nieodpowiedniego pobierania próbek.

W celu określenia bardziej intuicyjnej zależności pomiędzy rozkładem wielkości porów a temperaturą, zmierzone objętości porów podzielono na trzy zakresy pod względem wielkości: mezopory [5-50 nm], średnie kapilary [50-100 nm] oraz duże kapilary [> 100 nm] (49). Klasyfikację porów pokazano na rysunku 10. Można stwierdzić, że w rozkładzie wielkości porów w PC dominują duże pory kapilarne, o promieniu większym od 100 nm. W próbkach po 7 dniach twardnienia [rysunek 10a] zawartość dużych porów kapilarnych maleje, a ilość mezoporów rośnie, w zakresie od 20°C do 200°C. Wzrost temperatury od 200°C do 800°C powoduje, że

3.4. Phase transformation of backfill during heating

For CPB, the change of strength and pores structure with temperature is closely related to the material composition. Hydration process, followed by the thermal decomposition of various components at high temperature, is the internal causes of changes of the strength and pores structure of the CPB, investigated in the present study. Figs. 11 and 12 show the TG and DSC curves of tailings and cementitious materials. From these diagrams, the phase changes of the material during the gradual heating can be traced. From Fig. 11 it can be seen that for iron tailings, the mass loss up to 400°C is about 1%, which is mainly the residual moisture. When the temperature is higher than 400°C, the mass loss of tailings is continuously increasing and the mass loss is 11.2% at 800°C. It is known from the Fig. 2, that the main mineral components of tailings are phlogopite, zeolite and aluminosilicate minerals. Among them, phlogopite expands when heated at around 400°C (52). Comparing with Fig. 7, it is also shown that the reason for the formation of many cracks in the CPB contains the thermal expansion of the tailings, when the temperature is above 400°C. At the same time, it is found on the DSC curve that there are two distinct exothermic peaks at 480°C and 545°C. This may be the crystalline transition of mica in tailings or the oxidation of low-valent Fe element to high-valent state, releasing heat. It can be seen from Fig. 7 that the CPB above 400°C exhibits a red state, which also confirms the oxidation of Fe in the iron tailings (53). There is an obvious endothermic peak between 700 and 800 °C, which indicates the decomposition of aluminosilicate hydrate.

Based on the results of thermal analysis results, it is verified that the variation of the strength and pore size of the CPB with temperature is closely related to the thermal effect of tailings and cementing materials. When the temperature is raised from 20°C to 200°C, the strength of the CPB at 7 days is increased, the number of mesopores is increased, and the number of large capillary pores

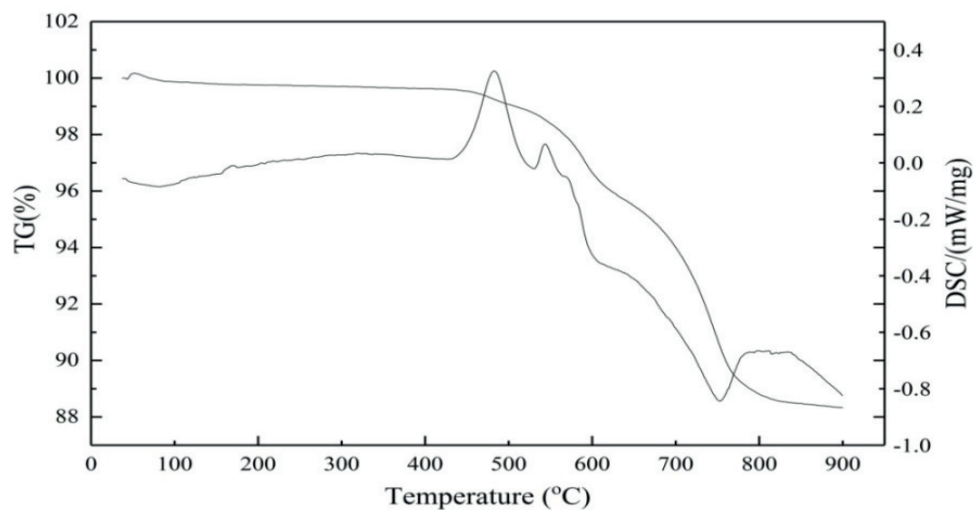
zawartość dużych porów kapilarnych wzrasta, a ilość mezoporów i średnich porów kapilarnych stopniowo maleje. W 800°C zawartość dużych porów kapilarnych w PC osiąga 95%. Po 28 dniach twardnienia [rysunki 10b i 10c], udział tych trzech rodzajów porów występujących w PC, zmienia się nieznacznie w zakresie temperatur od 20°C do 200°C. Jednak zawartość dużych porów kapilarnych wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, w przypadku temperatur przekraczających 200°C. Natomiast stosunek mezoporów do średnich porów kapilarnych maleje.

Gdy temperatura wzrasta do 800°C, zawartość dużych porów kapilarnych w PC po 28 i 60 dniach twardnienia osiąga odpowiednio 91,5% oraz 84,5%. Można zauważyć, że dłuższy czas dojrzewania PC, powoduje zmniejszenie zawartości dużych porów kapilarnych w temperaturze 800°C, co wskazuje na większą odporność tego PC na działanie wysokich temperatur. Jest to spójne w wyżej opisanymi wynikami wytrzymałości na ściskanie.

Natomiast można stwierdzić w przypadku spoiwa, że im mniejszy rozmiar porów wewnętrznych, tym większy ich udział, co oznacza, że materiał wewnętrzny jest ściślej upakowany, a w efekcie jego wytrzymałość jest większa (50). Jest to prawdziwe również dla podsadzek (51). Po 7 dniach twardnienia najbardziej prawdopodobna wielkość porów oraz zawartość dużych porów kapilarnych w podsadzce najpierw maleje, a następnie rośnie ze wzrostem temperatury, przy czym wytrzymałość podsadzki również najpierw rośnie, a potem maleje. W przypadku PC po 28 dniach twardnienia najbardziej prawdopodobna wielkość porów oraz zawartość dużych porów kapilarnych rośnie ze wzrostem temperatury, a wytrzymałość PC stopniowo maleje. Jednak zmiana wielkości porów w PC jest związana z właściwościami termicznymi odpadów wydobywczych i spoiwa cementowego, poddanych działaniu wysokich temperatur.

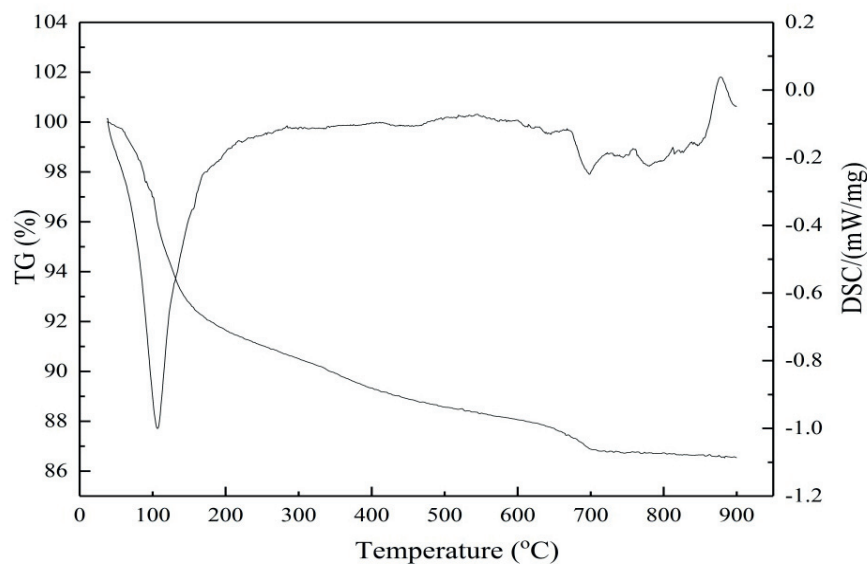
3.4. Przemiany fazowe zachodzące w podsadzce pod wpływem temperatury

W przypadku PC, zmiany wytrzymałości i struktury porów w zależności od temperatury, są ściśle związane ze składem materiału. Pro-

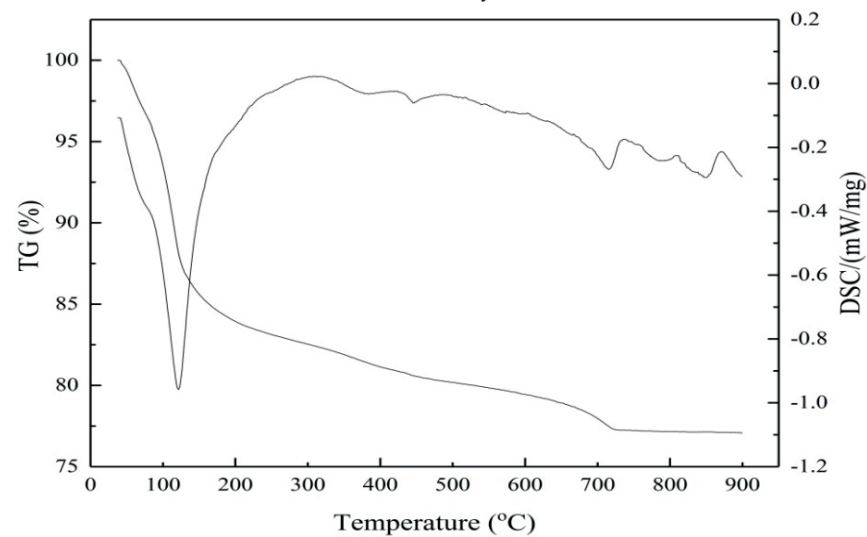


Rys. 11. Krzywe TG i DSC odpadu z przeróbki rud żelaza

Fig. 11. TG and DSC curves of iron tailings



7 dni / 7 days



28 dni / 28 days

Rys. 12. Krzywe TG i DSC zaczynu ze spoiwa cementowego o stosunku w/c 0,5

Fig. 12. TG and DSC curves of cementitious materials with w/c ratio of 0.5

ces hydratacji, po którym następuje rozkład termiczny różnych składników w wysokiej temperaturze, jest wewnętrzną przyczyną zmian wytrzymałości i struktury porów PC, poddanej badaniom. Na rysunkach 11 i 12 pokazano krzywe uzyskane za pomocą termogravimetrii [TG] oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej [DSC] odpadów wydobywczych i spoiwa. Na wykresach tych można prześledzić zmiany fazowe materiału podczas stopniowego zwiększania temperatury. Z rysunku 11 wynika, że w przypadku odpadu spadek masy do temperatury 400°C wynosi około 1%, co stanowi głównie wilgoć resztkową. W temperaturze przekraczającej 400°C spadek masy odpadu stale rośnie, a jego wartość w temperaturze 800°C osiąga 11,2%. Z rysunku 2 wynika, że głównymi fazami mineralnymi w odpadzie jest flogopit, zeolit i uwodniony glinokrzemian. Flogopit ulega ekspansji w temperaturze około 400°C (52). Z rysunku 7, wynika również, że przyczyną powstawania wielu spękań w PC jest rozszerzalność cieplna odpadów, gdy temperatura przekracza niż 400°C. W tym samym czasie na krzywej DSC występują dwa wyraźne efekty egzotermiczne w 480°C i 545°C. Może to być związane z przemianą fazową miki w odpadzie lub utlenianiem żelaza do wyższego stopnia utlenienia, wraz z uwolnieniem ciepła. Na podstawie rysunku 7 można stwierdzić, że próbka PC w temperaturze przekraczającej 400°C przybiera barwę czerwonawą, co także potwierdza utlenianie żelaza w odpadzie (53). Widoczny jest także efekt endotermiczny między 700°C a 800°C, który wskazuje na rozkład uwodnionego glinokrzemianu.

Na podstawie wyników analizy termicznej sprawdzono, czy zmiany wytrzymałości i wielkości porów w PC ze wzrostem temperatury są ściśle związane z efektem termicznym odpadu i spoiwa. Gdy temperatura wzrasta z 20°C do 200°C, wytrzymałość PC po 7 dniach twardnienia rośnie, zawartość mezoporów również rośnie, a zawartość dużych porów kapilarnych maleje. W tym zakresie temperatur pogorszenie jakości PC jest spowodowane głównie dehydratacją wody wolnej i części produktów hydratacji, podczas gdy odpad nie ulega rozpadowi. Zmniejszenie wielkości porów może być spowodowane wyparowaniem wody, jednak w PC nie odparowała ona całkowicie w 200°C [rysunek 7b], co pozwala na dalszą hydratację spoiwa i tym samym wypełnianie porów wewnętrznych, a dzięki temu wzrost wytrzymałości PC. W temperaturze przekraczającej 200°C wytrzymałość PC maleje, a wielkość porów rośnie. W tym czasie woda wolna w PC właściwie wyparowała, a dehydratacja żeluz C-S-H i ettringitu w zaczynie ze spoiwa cementowego, spowodowała wzrost wielkości porów w PC. Ekspansja termiczna miki w odpadzie oraz rozkład składników spoiwa powodują niekontrolowane odkształcenia PC, co powoduje pojawienie się spękań wewnątrz tego materiału, a jego wytrzymałość maleje.

W przypadku PC dojrzewającego przez 28 i 60 dni wysoka temperatura ma niekorzystny wpływ na przyrost wytrzymałości, a wytrzymałość maleje z jej wzrostem. Odnośnie do struktury porów najbardziej prawdopodobna ich wielkość rośnie ze wzrostem temperatury. Na skutek długiego okresu dojrzewania, spoiwo w zasadzie uległo całkowitej hydratacji, a zawartość ettringitu

is decreased. In this temperature range, the quality loss of CPB is mainly due to the dehydration of free water and the low part of the hydration product, while the tailings have not been decomposed. The reduction in pores size may be due to the fact that the water in the CPB did not completely evaporate at 200°C [Fig. 7b], which allows the cementitious material to further hydrate, thereby filling the internal pores, and thus increasing the strength of the CPB. At the temperature above 200°C, the strength of the CPB is attenuated and the pores size is increased. At this condition, the free water in the CPB is substantially evaporated, and the endothermic dehydration of the C-S-H gel and the ettringite in the cementitious material make the pores of the CPB to become larger. The thermal expansion of mica in the tailings and the decomposition of the cementing material make the deformation of the CPB uncoordinated so that cracks appear inside, and the strength is also decreased.

For the CPB cured 28 days and 60 days, high temperature has a negative effect on the development of strength, and the strength decreases with increasing temperature. For the pores structure, the most probable pores size increases with the increase of temperature. Because of the long hydration, the cementing materials have been basically hydrated, and the content of ettringite has increased. At this time, the increase of temperature has a little effect on hydration, and the dehydration of ettringite causes its decomposition and some transformation of monosulphate, which is decreasing the strength of the CPB. Above 400 °C, the tailings and cement hydrates continue to decompose, the size of the large pores of the CPB increases, and the strength also decreases.

For the tensile strength of materials, the accumulation and development of microscopic cracks have a great influence on the tensile strength. When the temperature is raised from 20°C to 100°C, the splitting tensile strength of CPB at 7 days is increased. Subsequently, the splitting tensile strength is rapidly reduced when the temperature reaches 400°C. Above 400 °C, the tensile strength is basically unchanged. The increase of splitting tensile strength at 100°C is due to the evaporation of the surface water and further hydration of the cementing material, which promote the tensile strength of the CPB. While at 200°C and above, the surface water of the CPB is largely lost, and the surface is cracked, due to shrinkage stress. Under the action of tension, the cracks accumulate and form a penetrating crack, so the splitting tensile strength decreases continuously. Above 400°C, due to the thermal expansion of the tailings and the dehydration shrinkage of the hydration products, many micro-cracks have been generated inside the CPB, which cannot withstand the tensile stress, so the splitting tensile strength is basically unchanged. After 28 days, the splitting tensile strength of the CPB is decreased with increasing temperature. This is because the more hydrates are formed in the CPB at 28 days than after 7 days. Therefore, the dehydration content of hydration products of CPB at 100°C is higher, and the surface is more prone to crack, so the splitting tensile strength at 100°C is lower than that at room temperature.

znacznie wzrosła. Po tym okresie wzrost temperatury ma niewielki wpływ na hydratację, a dehydratacja ettringitu prowadzi do jego przemiany w monosiarżan lub w formę amorficzną, co zmniejsza wytrzymałość PC. W temperaturze wyższej od 400°C odpad i spoiwo ulegają dalszemu rozkładowi, wymiary dużych porów w PC rosną, a wytrzymałość maleje.

Ogromny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie ma zwiększanie ilości mikrorys i ich propagacja. Gdy temperatura wzrasta z 20°C do 100°C, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu PC po 7 dniach twardnienia także rośnie. Następnie wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu gwałtownie maleje, gdy temperatura osiąga 400°C. W temperaturze przekraczającej 400°C wytrzymałość na rozciąganie jest właściwie znikoma i nie ulega zmianom. Wzrost wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu PC w temperaturze 100°C jest spowodowany odparowaniem wody powierzchniowej i dalszą hydratacją spoiwa cementowego. Natomiast w temperaturze 200°C oraz wyższej, woda powierzchniowa w PC wyparowała już w dużym stopniu, a powierzchnia jest spękana, na skutek skurczu wywołanego naprężeniami. Obciążenie powoduje akumulację rys i powstawanie spękań propagujących w głąb materiału, więc wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu stale maleje. W temperaturze przekraczającej 400°C, na skutek rozszerzalności cieplnej odpadu oraz skurczu wywołanego dehydratacją produktów hydratacji, wewnątrz PC powstaje wiele mikrorys, w wyniku czego materiał nie jest w stanie przenosić naprężeń rozciągających i wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu jest właściwie znikoma. Po 28 dniach twardnienia wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu PC, maleje ze wzrostem temperatury. Jest to spowodowane większą ilością ettringitu w PC po 28 dniach twardnienia, w porównaniu do PC po 7 dniach. W związku z tym stopień dehydratacji hydratów w PC w temperaturze 100°C jest większy, a powierzchnia jest bardziej podatna na pęknięcie, co powoduje, że wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu w 100°C jest mniejsza w porównaniu do temperatury pokojowej.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń opisano zmiany wytrzymałości na ściskanie i wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu PC, pod wpływem wysokiej temperatury. Zbadano strukturę porów w PC i skład produktów hydratacji spoiwa cementowego. Na podstawie uzyskanych wyników można wysunąć następujące wnioski:

- Wytrzymałość i struktura porów podsadzki zawierającej odpad z przeróbki rud żelaza, wystawionej na działanie wysokich temperatur, zależą od czasu dojrzewania. Wytrzymałość na ściskanie PC po 7 dniach twardnienia osiąga maksimum w temperaturze 200°C, po czym maleje. Po 28 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie PC stopniowo maleje ze wzrostem temperatury. Im dłuższy jest czas dojrzewania PC, tym większa jest jego zdolność do przenoszenia obciążeń, wywołanych wysoką temperaturą.

4. Conclusion

In this paper, the evolution of compressive strength and splitting tensile strength of CPB under high temperatures was determined by experimental research. The pore structure of CPB, hydration products of cementing materials and thermal analysis characteristics were analyzed. The following conclusions can be drawn of experimental results:

- The strength and pore structure of iron tailings bearing backfill at high temperature are related to the curing age. The compressive strength of the CPB at 7 days reaches its peak at 200°C and then decreases. After 28 days, the compressive strength of the CPB gradually decreases with increasing temperature. The longer the curing period of CPB, the stronger its ability to withstand high-temperature loads.
- The splitting tensile strength of the CPB at 7 days reaches its peak at 100°C and decreases rapidly from 100°C to 400°C. Above 400°C, the CPB almost loses tensile strength.
- The most probable pores sizes of the CPB at 7 days decrease in the range of 20 to 200°C, and increase when the temperature is higher than 400°C. After 28 days, the most probable pores size of the CPB increases with the increase of annealing temperature.
- The strength and pores structure of backfill increases or decreases with the increase of temperature, which is related to the thermal decomposition of hydration products chiefly of cementing materials.

The conclusions obtained from the above experiments are of guiding significance for the utilization of tailings. For example, when the problem of high temperature is encountered in the process of backfilling [spontaneous combustion of sulfur-bearing minerals and gas explosion] attention should be paid that the temperature should not exceed 400°C to avoid the decomposition of tailings and the deterioration of material.

Acknowledgements

The research is based upon the work supported by the National Natural Science Foundation of China [Grant No. 41977240], National Key Research and Development Plan of China [Grant No. 2016YFC0401609] and Fundamental Research Funds for the Central Universities [Grant No. B200202090].

- Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu PC po 7 dniach dojrzewania osiąga maksimum w temperaturze 100°C, po czym nagle spada w zakresie temperatur 100°C do 400°C. W temperaturze wyższej od 400°C PC praktycznie zupełnie traci wytrzymałość na rozciąganie.
- Najbardziej prawdopodobna wielkość porów w PC dojrzewającym przez 7 dni maleje w zakresie temperatur od 20°C do 200°C, a rośnie, gdy temperatura przekroczy 400°C. Po 28 dniach twardnienia najbardziej prawdopodobna wielkość porów w PC rośnie ze wzrostem temperatury prażenia.
- Wytrzymałość i wielkość porów w podsadźce rośnie lub maleje ze wzrostem temperatury, co jest związane z rozkładem termicznym produktów hydratacji odpadu i spoiwa cementowego.

Wnioski uzyskane z powyższych badań mają kluczowe znaczenie w przypadku wykorzystania odpadów wydobywczych. Na przykład, gdy w procesie podsadzki napotyka się problem związany z wysoką temperaturą – spontaniczne spalanie minerałów zawierających siarkę, lub wybuch gazu, należy zwrócić na to uwagę, a temperatura nie powinna przekraczać 400°C, aby uniknąć rozkładu termicznego odpadu i zniszczenia materiału.

Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach prac wspieranych przez Narodową Fundację Nauk Przyrodniczych Chin [Grant No. 41977240], Kluczowy Plan Badań i Rozwoju Chin [Grant nr 2016YFC0401609] oraz Funduszu Nauk Przyrodniczych dla Uniwersytetów Centralnych [Grant No. B200202090].

Literatura / References

1. M. Rico, G. Benito, A. R. Salgueiro, A. Díez-Herrero, H. G. Pereira, Reported tailings dam failures: A review of the European incidents in the worldwide context, *J. Hazard. Mater.* **152**, 846-852 (2008).
2. C. Xiong, W. Li, L. Jiang, W. Wang, Q. Guo, Use of grounded iron ore tailings (GIOTs) and BaCO₃ to improve sulfate resistance of pastes, *Constr. Build. Mater.* **150**, 66-76 (2017).
3. R. S. Sharma, T. S. Al-Busaidi, Groundwater pollution due to a tailings dam, *Eng. Geol.* **60**, 235-244 (2001).
4. S. Azam, Q. Li, Tailings dam failures: a review of the last one hundred years, *Geotech. News.* **28**, 50-54 (2010).
5. T. Belem, M. Benzaazoua, Design and application of underground mine paste backfill technology, *Geotech. Geol. Eng.* **26** (2), 147-174 (2008).
6. F. W. Brackebusch, Basics of paste backfill systems, *Min. Eng. J.* **46** (10) 1175-1178 (1994).
7. M. Fall, M. Benzaazoua, E. G. Saa, Mix proportioning of underground cemented tailings backfill, *Tunn. Undergr. Sp. Tech.* **23** (1), 80-90 (2008).
8. S. Zhang, X. Xue, X. Liu, P. Duan, H. Yang, T. Jiang, R. Liu, Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources, *J. Min. Sci.* **42**(4), 403-408 (2006).
9. B. Ercikdi, F. Cihangir, A. Kesimal, H. Deveci, İ. Alp, Utilization of water-reducing admixtures in cemented paste backfill of sulphide-rich mill tailings, *J. Hazard. Mater.* **179** (1-3), 940-946 (2010).
10. R. J. Mitchell, R. S. Olsen, J. D. Smith, Model studies on cemented tailings used in mine backfill, *Can. Geotech. J.* **19** (1), 14-28 (1982).
11. L. M. Amaratunga, D. N. Yaschyshyn, Development of a high modulus paste fill using fine gold mill tailings, *Geotech. Geol. Eng.* **15** (3), 205-219 (1997).
12. M. Fall, M. Benzaazoua, Modeling the effect of sulphate on strength development of paste backfill and binder mixture optimization, *Cem. Concr. Res.* **35**, 301-314 (2005).
13. X. Ke, H. Hou, M. Zhou, Y. Wang, X. Zhou, Effect of particle gradation on properties of fresh and hardened cemented paste backfill, *Constr. Build. Mater.* **96**, 378-382 (2015).
14. M. Fall, M. Benzaazoua, S. Ouellet, Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill, *Miner. Eng.* **18** (1), 41-44 (2005).
15. M. Benzaazoua, T. Belem, B. Bussière, Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill, *Cem. Concr. Res.* **32** (7), 1133-1144 (2002).
16. A. Kesimal, E. Yilmaz, B. Ercikdi, İ. Alp, H. Deveci, Effect of properties of tailings and binder on the short- and long-term strength and stability of cemented paste backfill, *Mater. Lett.* **59** (28), 3703-3709 (2005).
17. M. Benzaazoua, M. Fall, T. Belem, A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill, *Miner. Eng.* **17** (2), 141-152 (2004).
18. A. Kesimal, E. Yilmaz, B. Ercikdi, Evaluation of paste backfill mixtures consisting of sulphide-rich mill tailings and varying cement contents, *Cem. Concr. Res.* **34** (10), 1817-1822 (2004).
19. E. Yilmaz, T. Belem, M. Benzaazoua, Effects of curing and stress conditions on hydromechanical, geotechnical and geochemical properties of cemented paste backfill, *Eng. Geol.* **168**, 23-37 (2014).
20. S. Huang, K. Xia, L. Qiao, Dynamic tests of cemented paste backfill: effects of strain rate, curing time, and cement content on compressive strength, *J. Mater. Sci.* **46** (15), 5165-5170 (2011).
21. E. Yilmaz, M. Benzaazoua, T. Belem, B. Bussière, Effect of curing under pressure on compressive strength development of cemented paste backfill, *Miner. Eng.* **22** (9), 772-785 (2012).
22. E. Yilmaz, T. Belem, B. Bussière, M. Mbonimpa, M. Benzaazoua, Curing time effect on consolidation behaviour of cemented paste backfill containing different cement types and contents, *Constr. Build. Mater.* **75**, 99-111 (2015).
23. J. C. Célestin, M. Fall, Thermal conductivity of cemented paste backfill material and factors affecting it, *Int. J. Surf. Min., Reclam. Environ.* **23** (4), 17 (2009).
24. O. Nasir, Fall, M, Modeling the heat development in hydrating CPB structures, *Comput. Geotech.* **36** (7), 1207-1218 (2009).
25. M. Fall, J.C. Célestin, M. Pokharel, M. Touré, A contribution to understanding the effects of curing temperature on the mechanical properties of mine cemented tailings backfill, *Eng. Geol.* **114** (3), 397-413 (2010).
26. M. Fall, M. Pokharel, Coupled effects of sulphate and temperature on the strength development of cemented tailings backfills: Portland cement-paste backfill, *Cem. Concr. Compos.* **32** (10), 819-828 (2010).
27. Y. Wang, M. Fall, A. Wu, Initial temperature-dependence of strength development and self-desiccation in cemented paste backfill that contains sodium silicate, *Cem. Concr. Compos.* **67**, 101-110 (2016).
28. O. Nasir, M. Fall, Coupling binder hydration, temperature and compressive strength development of underground cemented paste backfill at early ages, *Tunn. Undergr. Sp. Tech.* **25** (1), 9-20 (2010).
29. W. Di, S. Cai, Coupled effect of cement hydration and temperature on hydraulic behavior of cemented tailings backfill, *J. Cent. South Univ.* **22** (5), 1956-1964 (2015).

30. W. Di, M. Fall, S. J. Cai, Coupling temperature, cement hydration and rheological behaviour of fresh cemented paste backfill, *Miner. Eng.* **42** (2), 76-87 (2013).
31. A. Ghirian, M. Fall, Coupled thermo-hydro-mechanical-chemical behaviour of cemented paste backfill in column experiments. part II: mechanical, chemical and microstructural processes and characteristics. *Eng. Geol.* **170** (1), 11-23 (2014).
32. Z. Aldhafeeri, M. Fall, M. Pokharel, Z. Pouramini, Temperature dependence of the reactivity of cemented paste backfill, *Appl. Geochem.* **72**(September), 10-19 (2016).
33. M. Fall, S. S. Samb. Pore structure of cemented tailings materials under natural or accidental thermal loads, *Mater. Charact.* **59** (5), 598-605 (2008).
34. L. Orejarena, M. Fall, Mechanical response of a mine composite material to extreme heat, *Bull. Eng. Geol. Environ.* **67** (3), 387-396 (2008).
35. M. Fall, S. S. Samb, Effect of high temperature on strength and microstructural properties of cemented paste backfill, *Fire Saf. J.* **44** (4), 642-651 (2009).
36. S. K. Das, S. Kumar, P. Ramachandrarao, Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles, *Waste Manage.* **20** (8), 725-729 (2000).
37. Z. L. Yi, H. H. Sun, X. Q. Wei, C. Li, Iron ore tailings used for the preparation of cementitious material by compound thermal activation, *Int. J. Miner., Metall. Mater.* **16**(3), 355-358 (2009).
38. F. P. Cheng, V. K. R. Kodur, T. C. Wang, Stress-strain curves for high strength concrete at elevated temperatures, *J. Mater. Civ. Eng.* **16**(1), 84-90 (2004).
39. D. R. Lankard, D. L. Birkimer, F. F. Fondfriest, M. J. Synder, Effects of moisture content on the structure properties of Portland cement concrete exposed to temperatures up to 500°F, *Temperature and Concrete*, **SP-25**, American Concrete Institute, Detroit, 59-102 (1971).
40. G. M. Marta, A. G. D. L. Torre, L. R. Laura, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, I. Santacruz, Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, *Cem. Concr. Compos.* **55**, 53-61 (2015).
41. Q. Jueshi, Y. Jincheng, S. Huaqiang, M. Ying, Formation and Function of Ettringite in Cement Hydrates, *J. Chin. Ceram. Soc.* **45** (11), 1569-1581 (2017).
42. G. Damaris, V. A. Oliveira, L. Versiane, Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions, *J. Therm. Anal. Calorim.* **124** (3), 1-11 (2016).
- 42a. Ludvig H. Tätegekeitsbericht des Forschungs Institute der Zementindustrie, 1969-1971, s. 80.
43. Q. Zhou, F. P. Glasser, Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C, *Cem. Concr. Res.* **31** (9), 1333-1339 (2001).
44. J. X. Fu, C. F. Du, W. D. Song, Strength sensitivity and failure mechanism of full tailings cemented backfills, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing.* **36**, 1149-1157 (2014).
45. D. D. Qiang, Y. Z. Liang, T. S. Hui, Y. Y. Liang, Study on damage evolution and constitutive equation of backfill under tensile condition, *Soil. Eng. Found.* **20** (3), 53-55 (2006).
46. D. Shen, J. Jiang, J. Shen, P. Yao, G. Jiang, Influence of curing temperature on autogenous shrinkage and cracking resistance of high-performance concrete at an early age. *Constr. Build. Mater.* **103** (c), 67-76 (2016).
47. X. Chen, S. Wu, J. Zhou, Experimental study and analytical model for pore structure of hydrated cement paste, *Appl. Clay Sci.* **101**, 159-167 (2014).
48. X. Chen, S. Wu, Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar, *Constr. Build. Mater.* **38**, 804-812 (2013).
49. Q. Zeng, K. Li, T. Fen-Chong, P. Dangla, Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash, *Cem. Concr. Res.* **42** (1), 194-204 (2012).
50. X. Chen, S. Wu, J. Zhou, Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar, *Constr. Build. Mater.* **40** (3), 869-874 (2013).
51. E. Yilmaz, T. Belem, B. Bruno, M. Benzaazoua, Relationships between microstructural properties and compressive strength of consolidated and unconsolidated cemented paste backfills, *Cem. Concr. Compos.* **33** (6), 702-715 (2011).
52. F. Tutti, L. S. Dubrovinsky, M. Nygren, High-temperature study and thermal expansion of phlogopite, *Phys. Chem. Miner.* **27** (9), 599-603 (2000).
53. L. R. Bernier, M. Li, High temperature oxidation (heating) of sulfide paste backfill: a mineralogical and chemical perspective, *Mining and the environment conference, Sudbury 2003*.
54. G. F. Peng, S. Y. N. Chan, M. Anson, Chemical kinetics of CSH decomposition in hardened cement paste subjected to elevated temperatures up to 800°C. *Adv. Cem. Res.* **13** (2), 47-52 (2001).
55. G. F. Peng, Z. S. Huang, Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures, *Constr. Build. Mater.* **22** (4), 593-599 (2008).