基于正交实验的废石-磷尾砂充填材料配比优化研究

宋俊杰1,张卫中1,王孟来2,何勤理2,康钦容1

(1. 武汉工程大学资源与安全工程学院,湖北 武汉 43000; 2. 云南磷化集团有限公司,云南 昆明 65000)

摘要:为改善磷矿山固废物的赋存问题,采用正交实验法,开展了废石、磷尾砂充填配比研究。基于 SPSS 多元非线性回归分析,研究充填体单轴抗压强度、泌水率及坍落度的影响因素,确定较优配比并开展半工业实验进行可靠性分析。实验结果表明:当废石尾砂比为6:4 时,充填性能达到较优;当充填料浆的质量浓度为78%、水泥掺量为280 kg/m³ 时,充填体泌水率达到较优并满足高流态的泵送要求,符合矿山充填工艺要求。

关键词:废石;磷尾砂;充填强度;泌水率;坍落度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.010

中图分类号: TD95 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)06-0055-06

磷资源作为我国重要的战略储备资源,不仅是生产磷肥的主要原料,也是磷化工产品的重要组成部分,具有不可代替的地位^[1]。我国具有十分丰富的磷资源储备,当前全国已发现的磷矿产地多达 500 多处,其中重要的磷矿赋矿层位多达 20余个^[2]。据《2019中国矿产资源报告》^[3]统计显示,截至到 2018年底,全国磷矿资源已查明规模高达 252.82 亿t,相比于 2014年增加了 38.3 亿t。然而,随着磷矿山的陆续开采,矿山固废物的产出也越来越多。矿山固废物的产生不仅对环境造成了极大影响,而且产生了大量的地表堆积问题,严重影响了磷化工产业的发展^[4]。因此,研究如何减少矿山固废物产量,提高资源利用和高价值综合利用尤为重要。

本文以昆明某磷矿废石、磷尾砂等矿山固废物 为研究对象,基于其物理化学性质,在实验室内开 展废石-尾砂 3 因素 3 水平正交实验,基于 SPSS 进行非线性回归预测,探究充填料浆的质量浓度、废石尾砂比、水泥掺量对充填体抗压强度、泌水率及坍落度的影响规律,最终确定适合该矿山的较优配比方案,并以较优方案进行半工业实验。

1 充填配比实验

1.1 实验材料

本实验所采用的材料主要有废石、磷尾砂、水泥和水。废石取自该矿露天采场矿体下盘剥离废石,以白云岩为主,磷尾砂选自该矿浮选场,水泥选用 R42.5 普通硅酸盐水泥,水为实验室用水。基于化学元素标定法并采用 X 衍射对磷尾砂进行矿物组成分析,结果见表 1;测定废石和尾砂的堆积密度、密度、密实度、孔隙率等物理参数,结果见表 2。

表 1 尾砂矿物组分结果/%

Table 1 Main chemical composition of tailings

	Table 1 Main element composition of turings						
P_2O_5	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO_2	Fe_2O_3	其他
14.48	6.76	37.68	1.94	10.18	16.37	1.01	11.58

收稿日期: 2020-11-23

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51804222); 武汉工程大学人才专项经费资助项目(K201727, K201736); 湖北省中央引导地方科技发展专项(2017ZYYD007); 武汉工程大学第十一届研究生教育创新基金(CX2019095)

作者简介: 宋俊杰(1996-), 男,硕士研究生,主要研究方向为磷矿资源综合利用研究。

通信作者: 康钦容(1980-), 女,博士,副教授,主要从事采矿技术和矿山安全方面的教学和科研工作。

表 2 废石、尾砂基本物理参数

 Table 2
 Basic physical parameters of waste rock and tallings

 样品
 堆积密度/(t·m³)
 密度/(t·m³)
 密实度/%
 孔隙率/%

 废石
 1.750
 2.754
 63.55
 36.45

 尾砂
 1.328
 2.841
 46.77
 53.23

1.2 正交实验设计

通过总结前人研究成果[5-7],本实验采用三因素三水平正交实验(见表 3) $L_9(3^4)$ 进行方案设计。为寻找合适的充填抗压强度及良好的流动特性,实验以料浆质量浓度 A(%)、废石尾砂比B、水泥掺量 C(kg/m³)主要因素进行研究,每个因素取 3 个水平值。实验方案见表 4。为满足充填工艺及效果要求,选用充填体抗压强度、泌水率、坍落度作为本次实验考查指标。以 R_{7d} 表示 7 d 单轴抗压强度, R_{28d} 表示 28 d 单轴抗压强度。

表 3 因素与水平 Table 3 Factors and levels

1, 77		因素	
水平	A	В	C
1	72	5:5	220
2	75	6:4	250
3	78	7:3	280

表 4 废石尾砂充填实验正交设计

Table 4 Orthogonal design of filling test of waste rock and tailings

tannigs					
实验组号	实验方案	A	В	С	
1	A1B1C1	72	5:5	220	
2	A1B2C2	72	6:4	250	
3	A1B3C3	72	7:3	280	
4	A2B1C2	75	5:5	250	
5	A2B2C3	75	6:4	280	
6	A2B3C1	75	7:3	220	
7	A3B1C3	78	5:5	280	
8	A3B2C1	78	6:4	220	
9	A3B3C2	78	7:3	250	

1.3 实验过程

取实验所需废石、磷尾砂、水泥放置 100 °C 的烘干箱中烘干至恒重,按照表 4,将废石、尾砂、水泥和水按一定比例混合搅拌至均匀,向 120~mm 的容器中倒入一定高度 h_0 的混合料浆,通过在容器边缘涂少量的凡士林后加盖来避免水分蒸发对实验的影响。分别测定 3~h 离析水高度 h_1 和 24~h 水泥浆膨胀面高度和 h_2 ,计算其泌水率

((h₁-h₂)/h₀)。将剩余的混合料浆进行坍落度实验,然后将剩余的料浆装入 100 mm×100 mm×100 mm×100 mm 钢制模具中制作试件,每组配比制作 9 个试件,静置 24 h 后脱模。将试件放置在标准养护箱中按温度 28℃、湿度 85% 养护 7 d、28 d。按照《水泥胶结强度检验方法》(GB/T 17671-1999) 对试件进行单轴抗压强度实验,取平均值作为最后结果(实验结果见表 5)。

表 5 正交实验结果 Table 5 Orthogonal experiment results

实验方案	单轴抗压强度		泌水率/%	塌落度/cm
头 型刀柔	7 d	28 d	化小平/70	場合/文/CIII
A1B1C1	1.52	3.05	5.13	29.6
A1B2C2	2.47	4.77	4.68	29.1
A1B3C3	2.79	5.37	3.56	29.8
A2B1C2	2.22	4.32	1.25	28.9
A2B2C3	3.58	6.61	2.37	28.4
A2B3C1	2.22	4.38	5.14	29.2
A3B1C3	3.27	6.14	0.54	26.7
A3B2C1	2.88	5.50	1.28	28.2
A3B3C2	3.31	6.33	1.59	27.7
-				

2 实验结果与分析

2.1 单轴抗压强度实验结果分析

单轴抗压强度能够直观的反映胶结充填体的 质量特征,是评价胶结充填体稳定性的重要参数 之一。根据矿山要求,本次实验充填体力学特性 需满足 R_{7d} 大于 1.4 MPa 且 R_{28d} 大于 2.0 MPa。 由表5可知,所有方案均符合矿山要求。充填体 7d、28d平均抗压强度随3因素变化趋势见图1。 由图 1 可知, 7 d、28 d 平均抗压强度随废石尾砂 比的增大均呈先增大后减小的趋势,随料浆浓度 和水泥掺量的增大均呈线性增长的趋势。其中平均 抗压强度随水泥掺量增大的变化幅度最大,7d和 28 d 平均抗压强度分别增加了 1 MPa 和 1.73 MPa。 由表 6 结果可知,选取 A2B2C3 (即当料浆浓度为 75%、废石尾砂比为 6:4 及水泥掺量为 280 kg/m³) 时,充填体力学性能达到较优。由极差R的大小 可知,各因素的对胶结充填体的单轴抗压强度的 敏感顺序为 C>A>B。

2.2 泌水率实验结果分析

泌水率可以体现充填料浆保水特征,其大小 对料浆在运输过程中流动性的影响较大;若泌水

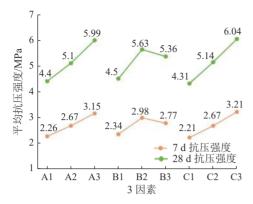


图 1 平均抗压强度随 3 因素变化趋势

Fig.1 Average compressive strength varies with 3 factors

表 6 7 d、28 d 平均抗压强度结果分析

Table 6 Analysis of 7 d and 28 d average compressive strength

+12.45	7 d平均	匀抗压强质	度/MPa	7 d平均	均抗压强质	度/MPa
指标	A	В	C	A	В	C
\mathbf{k}_1	2.26	2.34	2.21	4.40	4.50	4.31
\mathbf{k}_2	2.67	2.98	2.67	5.10	5.63	5.14
k_3	3.15	2.77	3.21	5.99	5.36	6.04
极差R	0.89	0.64	1	1.59	0.86	1.73

率过大,则充填料浆的和易性差,这会引起输送过程中产生离析现象,导致充填体系不均匀。一般要求静置状态下泌水率应不超过3%^[8]。根据表5可知,9组实验泌水率在0.54%~5.14%之间,其中4、5、7、8、9组实验泌水率满足要求,其余均过大而不满足。平均泌水率随3因素变化趋势见图2,由图2可知,平均泌水率随配比的增大而增大,随料浆浓度和水泥掺量的增大而减小。其中平均泌水率随废石尾砂配比增大的变化幅度为3.32%,远远大于其它因素的影响。这是因为随着料浆质量浓度的增加,充填料浆脱水、凝结的时间变短,并且游离水减少,使水与充填料分离的时间变短,充填料浆的泌水性能就越差。由表7结果可知,选取A3B1C3(即料浆浓度

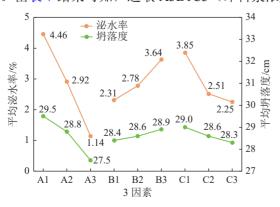


图 2 泌水率、坍落度随 3 因素变化趋势 Fig. 2 Bleeding rate and slump constantvaries with 3 factors

为78%、废石尾砂比为5:5、水泥掺量为280 kg/m³)时,充填体的泌水特性达到较优。由极差R的大小可知,各因素对混合料浆的泌水率的敏感顺序为A>C>B。

表 7 平均泌水率结果分析

Table 7 Analysis of average bleeding rate

			0
指标	A	В	С
k_1	4.46	2.31	3.85
k_2	2.92	2.78	2.51
k_3	1.14	3.64	2.25
极差R	3.32	1.33	1.60

2.3 坍落度实验结果分析

坍落度体现了充填料浆在抵抗自重作用下克服剪切阻力所产生的变形能力,由表8中极差R值可知,各因素对混合料浆的坍落度敏感顺序为A>C>B。表5可知,9组坍落度在26.7~29.6 cm之间,参照混凝土稠度等级划分(见表9),均属于高流态流体,符合该矿泵送条件。平均坍落度随3因素变化趋势见图2,由图2可知,随各因素的增大,平均坍落度的变化程度较小,表明各因素对坍落度的影响程度较小。

表 8 平均坍落度结果分析

Table 8 Analysis of average slump constant results

指标	A	В	С
k ₁	29.5	28.4	29
k_2	28.8	28.6	28.6
k_3	27.5	28.9	28.3
极差R	2	0.5	0.7

表 9 稠度等级与坍落度范围

Table 9 Consistency grade and slump rang

1 auto 9	Consistency grade and sit	mp range
稠度等级	坍落度/cm	状态
S1	1~4	干硬
S2	5~9	塑性
S3	10~15	半流态
S4	16~21	流态
S5	>21	高流态

3 回归分析及配比优化

3.1 充填强度回归分析

根据表 6 中的实验结果,在 SPSS 中构建多元二次多项式(式 1)分析得到充填体抗压强度的多元线性回归模型[9],结果见式 $(2)\sim(3)$ 。

$$y = a_0 + a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + a_3 x_3^2 + a_4 x_1 + a_5 x_2 + a_6 x_3$$
 (1)

式中 x_1 为料浆质量浓度,%; x_2 为废石尾砂配比; x_3 为水泥掺量, kg/m^3 ; a_k 为回归系数($k=(0\sim6)$)。

7 d 强度回归模型

$$Y_{R7} = 7.77 + 0.0037x_1^2 - 1.15x_2^2 + 4.8x_1^2 \times 10^{-5}x_3^2 - 0.41x_1 + 4.15x_2 - 0.0073x_3 R^2 = 0.984$$
 (2)

28 d 强度回归模型

$$Y_{R28} = 30.83 + 0.01x_1^2 - 1.93x_2^2 + 3.89 \times 10^{-5}x_3^2 - 1.23x_1 + 7.07x_2 + 0.0094x_3 R^2 = 0.988$$
 (3)

3.2 流动特性回归分析

根据表 7、8 中的实验结果,在 SPSS 中构建 多元二次多项式(式 4)分析得到充填体抗压强度、泌水率及坍落度的多元线性回归模型,结果见式(5)~(6)。

$$y = a_0 + a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + a_3 x_3^2 + a_4 x_1 x_2 + a_5 x_1 x_3 + a_6 x_1 x_3$$
 (4)
各参数同上(见式 (1))
泌水率回归模型

$$T = 41.3 + 8.13 \times 10^{-4} x_1^2 + 0.23 x_2^2 + 1.76 \times 10^{-4} x_3^2 - 0.032 x_1 x_2 + 0.0015 x_1 x_3 + 0.0075 x_2 x_3 R^2 = 0.931$$
 (6)

3.3 配比优化分析

相关数学统计参数见表 10, 其中: R 为相关系数: F 为显著性。

表 10 回归方程统计学参数

Table 10 Statistical parameters of regression equation

	· · · · I · · · · · · · · · ·	0 1
	R ²	F
$R_{7 d}$	0.984	370
$R_{28 d}$	0.988	370
泌水率	0.945	150
坍落度	0.931	78

从表 10 中可以看出,R_{7 d}、R_{28 d} 的回归方程相关系数的平方均达 0.98 以上,且显著性系数较高,表明充填强度回归方程拟合程度较高,能较好的表明料浆浓度、废石尾砂比、水泥掺量对不同时期的充填体强度的影响规律。泌水率和坍落度的回归方程相关系数的平方均在 0.95 以下,但泌水率的显著性系数大于坍落度,表明料浆浓度、废石尾砂比、水泥掺量对泌水率的影响规律更为显著。

综上所述,根据正交实验结果可知: 从充填强度来看, A2B2C3 方案与 A3B1C3 方案的充填强度相差不大, 但从泌水率上看, A3B1C3 方案的泌水率远小于 A2B2C3 方案。因此, 选取 A3B1C3 方案不仅满足充填体的充填性能较优, 又能满足

充填体流动特性,适合作为废石尾砂胶结充填体 的较优配比。

4 半工业实验

4.1 实验方案

根据矿山相关资料,以较优配比(A3B1C3)为基础,计算最大充填倍线为 6.54。为验证该配比方案的可靠性^[10],该矿山于 9 月中旬开展半工业实验,设计充填管路充填倍线为 4、5、6 共三个方案。实验方案见表 11。

表 11 半工业实验 Table 11 Pilot-plant test

实验号	废石: 尾砂	料浆浓度/%	水泥掺量/(kg·m ⁻³)	倍线
1	5:5	78	280	4
2	5:5	78	280	5
3	5:5	78	280	6

4.2 实验过程

按照半工业实验方案,在该矿五采区露天边坡处安装漏斗平台,按照充填倍线 4、5、6 开挖了 3 个采场。

在不同的水平距离上分别布置了相同形状的沟槽,用于测试充填体的平整度及强度。平台高度为 5.2 m,底部为弯管连接,实验用充填管为塑胶管道,管径 100 mm,实验平台上的装料漏斗最大容量为 1.5 m³。

按半工业实验方案的配合比分别配制充填料 浆,按不同倍线进行充填实验,从实验过程可以 观察到,充填料浆在满足高浓度条件下,从管道 流出的料浆非常均质,料浆的流平效果较好,流 动过程中料浆无堆积,料浆压头大,说明实验配置 的高浓度料浆在相应倍线下满足自流管输的要求。

4.3 实验结果

待混合料浆充填完成后,测定浆体流速;通过一定时间的脱水、凝结后,对充填体的抗压强度和平整度进行检测。使用贯入仪对充填体的强度进行检测,强度检测时,使用贯入仪于胶结充填体中轴线附近,分段选取5个测点,每个测点相距0.33 m,对每个测点的灌入深度进行检测;同时使用水平仪,测量不同测点的平整度。半工业实验结果见表12。

根据表 12,从流速上看倍线越大流速越小,倍线越大意味着水平流动距离越长,在相同的垂直高度下,料浆需要克服的管道阻力更大,导致料浆在流出过程中流速减小;从抗压强度上看,

胶结体 7 d 充填强度均大于 1.4 MPa,符合该矿要求;从平整度上看,坡度均较小,倍线从 4~6 料浆所形成的坡度均小于 1°,表明充填料浆具有优异的流动性;从能量消耗的角度来看,料浆的重力位能转化为流动过程中所需要的动能和部分摩擦损失,越长的水平段摩擦阻力损失越大,动能越小,所以料浆的流速会随着倍线的增大而减小。

表 12 半工业实验结果

Table 12 Results of pilot-plant test

		<u> </u>	
实验号	流速/(m·s ⁻¹)	7 d充填强度/MPa	平整度/(°)
1	2.83	1.8	0.54
2	2.48	1.8	0.62
3	2.21	1.9	0.51

5 结 论

- (1)通过对充填体力学特性的分析,充填强度随料浆浓度、水泥掺量的增大呈线行增长,随废石尾砂比的增大呈先增大后减小的趋势。充填体的力学性能在配比为 A2B2C3 时达到较优,并且水泥掺量 C 对充填体的抗压强度影响较大,表明混合料浆随水泥掺量越多,充填体越致密,充填强度就越大。
- (2)通过对充填体流动特性分析,各因素对充填体泌水率均有不同程度的影响,其中料浆浓度对泌水率的影响最较大,远大于其余因素对泌水率的影响;随着各因素的变化,坍落度的变化程度较小,但均满足高流态泵送要求。充填体的泌水特性在配比为 A3B1C3 时达到较优。
- (3)通过本次实验得出废石尾砂胶结充填较优配比为 A3B1C3(即 78%的料浆浓度、废石尾砂比 5:5、280 kg/m³的水泥掺量),并通过半工业实验验证该方案在实际应用中的可靠性。研究表明,该配比不仅满足充填强度较优,又能满足料浆的流动特性,适合作为废石尾砂充填的较优配比。不仅能解决地面固废物的堆积问题,也降低了采空区治理成本,具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 赵鑫, 蔡慢弟, 董倩倩, 等. 中低品位磷矿资源高效利用机制与途径研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24(4):1121-1130.

ZHAO X, CAI M D, DONG Q Q, et al. Advances of mechanisms and technology pathway of efficient utilization of medium—low grade phosphate rock resources[J]. Journal of

Plant Nutrition and Fertilizers, 2018, 24(4):1121-1130.

[2] 张汉泉, 周峰, 许鑫, 等. 中国磷矿开发利用现状[J]. 武汉 工程大学学报, 2020, 42(2):159-164.

ZHANG H Q, ZHOU F, XU X, et al. Development and utilization of phosphate ore in China[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2020, 42(2):159-164.

[3] 《中国矿产资源报告 2019》发布 [J]. 地质装备, 2019, 20(6): 3-4.

《 China Mineral Resources Report 2019》 released[J]. Equipment for Geotechnical Engineering, 2019, 20(6): 3-4.

[4] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议[J]. 矿产综合利用, 2019(1):11-15.

WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):11-15. [5] 黄贵臣, 谢冬冬, 韩呈, 等. 基于正交试验的赤铁矿浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(4):63-67.

HUANG G C, XIE D D, HAN C, et al. Experimental study on flotation of hematite based on orthogonal test[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):63-67.

[6] 曹晓凡, 唐亦川, 邓念东, 等. 基于重复正交试验的风积砂膏体充填材料配比[J]. 煤矿安全, 2020, 51(1):1-6.

CAO X F, TANG Y C, DENG N D, et al. Aeolian sand paste filling material ratio based on repeated orthogonal Test[J]. Safety in Coal Mines, 2020, 51(1):1-6.

[7] 李阳阳, 陈得信, 杨晓炳, 等. 基于 BP 神经网络模型充填体粉煤灰基胶凝材料早强激发剂优化研究[J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(12):44-49.

LI Y Y, CHEN D X, YANG X B, et al. Optimization of early strength activator of fly ash based on BP neural network model[J]. Industrial Minerals & Processing, 2018, 47(12):44-49

[8] 赵才智. 煤矿新型膏体充填材料性能及其应用研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2008.

ZHAO C Z. Study on coal mine new paste filling material properties and its application [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2008.

[9] 巴蕾, 韦寒波, 温震江, 等. 废石-铜渣尾砂混合骨料配比优化试验[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(2):31-37.

BA L, WEI H B, WEN Z J, et al. Optimization proportioning test on mixed aggregate of waste rock and copper slag tailings[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(2):31-37

[10] 易先良, 李松, 倪帮荣, 等. 废石胶结充填物料优化配比的工业试验[J]. 化工矿物与加工, 2014, 43(4):37-39.

YI X L, LIU S, NI B R, et al. Pilot tests on optimal ratio of waste rock cemented filling materials[J]. Industrial Minerals & Processing, 2014, 43(4):37-39.

Reasearch on Optimum Mix Proportion Waste Rock-tailings Backfill Materials Based on Orthogonal Tests

Song Junjie¹, Zhang Weizhong¹, Wang Menglai², He Qinli², Kang Qinrong¹ (1.School of Resource & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China; 2.Yunnan Phosphate Chemical Group Co., Ltd., Kunming, Yunnan, China)

Abstract: To improve the problem of solid waste in phosphate mines, the research on the optimum mix ratio for cemented filling experiment of waste rock and phosphorus tailings was studied by orthogonal tests. Research on the influencing factors of uniaxial compressive strength, bleeding rate and slump constant for the filling body which was based on SPSS multivariate nonlinear regression analysis. Determining the optimal ratio and carry out semi-industrial tests to verify reliability. Results show that the filling to achieve optimal performance when the waste rock and tailings ratio is 6:4, mass concentration is 78% and cement ratio is 280 kg/m³ for the filling body, the bleeding rate of filling bodyreaches the optimum and meets the pumping requirements of high fluidity, which meets the requirements of the mine filling process.

Keywords: Waste rock; Phosphorus tailings; Filling strength; Bleeding rate; Slump constant

(上接第54页)

Analysis of Durability and Hydration Characteristics of Metakaolin Concrete

Ning Bo¹, Liu Miaomiao², Wang Wenfei^{2,3}

(1.Shaanxi Railway Engineering Vocational and Technical College College of Surveying, Mapping and Testing, Weinan, Shaanxi, China; 2.Anyang Vocational and Technical College, Anyang, Henan, China; 3.College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: In order to obtain the effects of different amounts of metakaolin on the physical, mechanical properties and hydration characteristics of concrete, basic physical and mechanical tests of metakaolin concrete and concrete hydration performance tests were carried out. The results show that the proper addition of metakaolin instead of concrete cement admixture can better improve the mechanical properties and working performance of concrete. However, with the increasing content of metakaolin, the cement content inside the concrete will decrease and the chemically bound water inside the concrete will decrease. So that the heat and rate of hydration are reduced, and the content of calcium hydroxide generated by the hydration reaction is reduced. By combining the XRD pattern analysis of metakaolin after hydration, it can be known that the peak value of the XRD pattern of ettringite is the most significant when the content of metakaolin is 15%. This is consistent with the content of metakaolin that is obtained in the early stage to achieve the best mechanical properties of concrete.

Keywords: Chemically bound water; Hydration product; Hydration heat release rate; Heat release; XRD pattern