

Research Paper

원료 배합에 따른 칼슘 실리케이트 시멘트 클링커의 성분 및 상 분석

Component and Phase Analysis of Calcium Silicate Cement Clinker by Raw Materials Mix Design

이향선¹ · 송 훈^{2*}

Lee, Hyang-Sun¹ · Song, Hun^{2*}

¹Researcher, Carbon Neutral Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52819, Korea

²Principal Researcher, Carbon Neutral Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52819, Korea

*Corresponding author

Song, Hun

Tel : 82-55-792-2462

E-mail : songhun@kicet.re.kr

Received : February 18, 2022

Revised : April 5, 2022

Accepted : April 12, 2022

ABSTRACT

In the cement industry, in order to reduce CO₂ emissions, technology for raw materials substitution and conversion, technology for improving process efficiency of utilizing low-carbon new heat sources, and technology for collecting and recycling process-generated CO₂ are being developed. In this study, we conducted a basic experiment to contribute to the development of CSC that can store CO₂ as carbonate minerals among process-generated CO₂ capture and recycling technologies. Three types of CSC clinker with different SiO₂/(CaO+SiO₂) molar ratios were prepared with the clinker raw material formulation, and the characteristics of the clinker were analyzed. As a result of analysis and observation of CSC clinker, wollastonite and rankinite were formed. In addition, as a result of the carbonation test of the CSC paste, it was confirmed that calcite was produced as a carbonation product. The lower the SiO₂/(CaO+SiO₂) molar ratio in the CSC clinker chemical composition, the lower the wollastonite production amount, and the higher the rankinite production amount. And the amount of calcite production increased with the progress of carbonation of the CSC paste specimen. It is judged that rankinite is more reactive in mineralizing CO₂ than wollastonite.

Keywords : calcium silicate cement, mineral carbonation, component analysis, phase analysis

1. 서론

1.1 탄산염 광물화

시멘트산업에서 발생하는 온실가스는 국내 산업 부문에서 약 10%를 차지하며 이는 시멘트 소성공정에서 대부분 발생한다. 시멘트 클링커 소성 과정에서 주원료인 석회석 탈탄산 반응에서 57%, 연료 소비에서 30%, 전력 사용으로 13%의 CO₂가 배출되고 있다[1]. 이러한 문제점으로 원료대체 및 전환기술, 저탄소 신열원 활용 공정효율 향상기술, 공정발생 CO₂ 포집 및 재자원화 기술 개발을 통해 CO₂ 배출량 감축을 위해 노력하고 있다[2].

공정 발생 CO₂ 포집 및 재자원화는 화력발전소나 제철소, 시멘트 공장 등에서 발생하는 대규모의 배기가스에서 CO₂를 분리 및 포집하는 기술로, 지중저장과 해양저장, 탄산염 광물화로 크게 세 가지로 나눌 수 있다[3-5]. 그 중 탄산염 광물화는 포집된 CO₂를 광물화시켜 천연자원과 같은 유용한 자원으로 전환하는 방법으로 1990년 Seifritz에 탄산염 광물화를 이용하여 CO₂를 처리하는 연구 이후 많은 연구가 보고되었다[6,7]. 산화마그네슘(MgO)이나 산화칼슘(CaO)과 같은 산화물을 이



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용하여 CO₂와의 화학적 반응을 통해 탄산마그네슘(MgCO₃)과 탄산칼슘(CaCO₃) 같은 광물을 생성한다[8,9]. 이러한 방법으로 광물화된 CO₂는 대기 중으로 방출되지 않으며, 시간이 지나 석회석과 같은 천연 원료로서 사용이 가능하다. 다만, 자연적인 탄산염 광물화는 오랜시간이 걸리는 과정으로 효율적인 탄산염 광물화에 관한 연구가 필요하다[4].

한편, 규산염 광물 중 규회석(이하 Wollastonite, CaSiO₃)와 랭키나이트(이하 Rankinite, Ca₃Si₂O₇)는 석회석과 점토를 주 원료로 사용하는 시멘트 공장에서 합성이 가능한 광물로, 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC) 제조 과정 중 원료 배합과 소성 온도의 변경만으로 제조할 수 있다. 특히, Wollastonite와 Rankinite를 합성하기 위해서는 원료 배합 중 석회석의 투입 비율이 감소하기 때문에, 클링커 소성 중 석회석의 탈탄산 반응으로 배출되는 CO₂ 배출량이 감소한다. 또한, OPC 클링커 소성 온도인 1,450°C보다 낮은 1,250°C에서 클링커 소성을 진행하므로 소성 과정 중 연료 사용으로 발생하는 CO₂ 배출량이 감소한다.

본 연구는 클링커 원료 배합에 따른 칼슘 실리케이트 시멘트(Calcium silicate cement, 이하 CSC) 클링커를 제조하고 클링커와 페이스트의 특성과 주요 생성물인 Wollastonite와 Rankinite에 대해 분석하고자 한다.

1.2 탄산염 광물화의 메커니즘

CSC를 구성하고 있는 주요 생성물인 Wollastonite와 Rankinite는 비수경성 광물로 물과 직접 반응하지 않는다. Wollastonite와 Rankinite가 주변에 존재하는 H₂O에 CO₂가 용해되어 H₂CO₃가 생성되고 H₂CO₃는 이온화가 되어 H⁺와 Ca₃²⁺로 분해되고(식 (1)), H⁺는 Wollastonite(CaSiO₃)와 Rankinite(Ca₃Si₂O₇)로부터 Ca²⁺와 H₄SiO₄의 분리를 유도한다(식 (2), (3)). 그 후 H₄SiO₄는 SiO₂(gel)와 H₂O로 분리되며(식 (4)), 최종적으로 Ca²⁺는 CO₃²⁻와 결합하여 CaCO₃를 생성한다(식 (5)). 아래의 식과 Figure 1은 Wollastonite와 Rankinite의 탄산화 메커니즘을 나타낸 것이다[9-13].

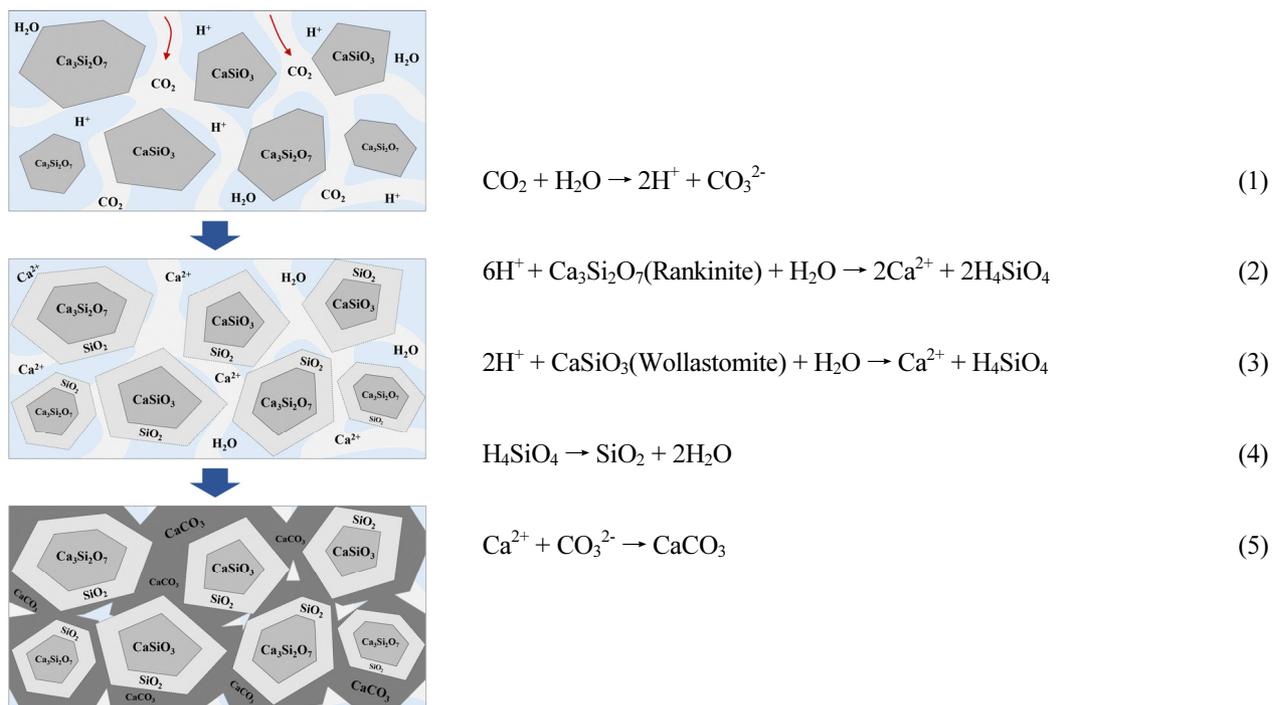


Figure 1. The mechanism of carbonate mineralization[14]

본 연구에서 CSC를 구성하고 있는 Wollastonite와 Rankinite는 LSF(Lime saturation factor), SM(Silica modulus), IM(iron modulus)을 계산하는 OPC와 달리 $SiO_2/(CaO+SiO_2)$ 몰비를 이용하며, Figure 2와 같이 CaO-SiO₂ 상평형도를 통해 확인할 수 있다. CaO-SiO₂ 상평형도를 통해 Wollastonite과 Rankinite는 $SiO_2/(CaO+SiO_2)$ 몰비가 0.33~0.50 범위 내에서 생성된다는 것을 알 수 있다[14].

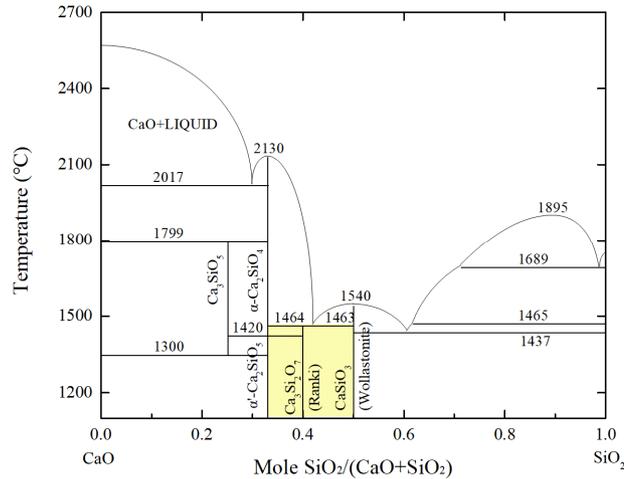


Figure 2. CaO-SiO₂ phase diagram[15]

2. 실험방법

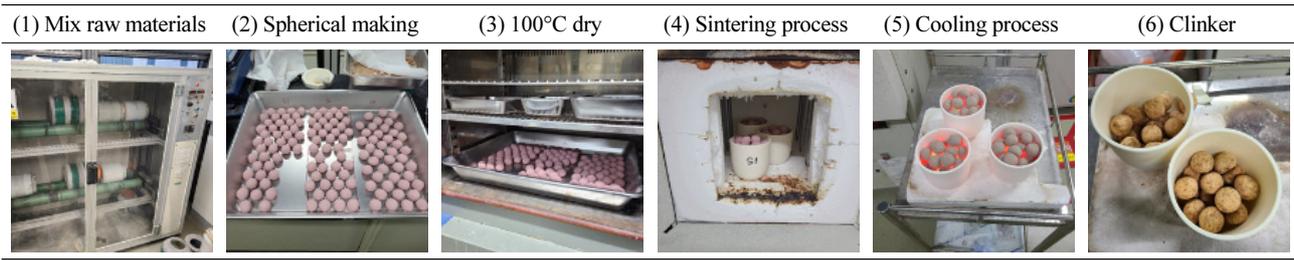
2.1 사용재료

CSC 제조 및 물성 분석을 위해 CaO-SiO₂ 상평형도를 참고하여 클링커 배합을 설계하였다. 클링커 제작을 위한 원료는 D사의 CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃와 Fe₂O₃ 시약을 사용하였다. Al₂O₃와 Fe₂O₃의 경우 추후 CSC 제조에 사용될 석회석과 점토 등의 원료 사용을 고려하여 혼합하였다. 클링커 원료 배합에 따른 CSC 클링커의 주요 생성물 특성 분석을 위해, Table 1과 같이 예상 화학조성을 계산하여 세 가지 배합을 설정하였다. 각 배합은 $SiO_2/(CaO+SiO_2)$ 몰비를 0.47, 0.49, 0.50으로 설정하였으며, 이는 실제 CSC 생산 시 석회석 사용을 최대한 감축시킬 수 있는 배합을 고려하였다. 각 배합에 따라 계량한 원료들은 볼 밀을 이용하여 30분간 혼합하였으며, 혼합된 Raw mix에 25.6%의 혼합수를 첨가하여 25g의 성형체를 제작하였다. 제작한 성형체는 100°C 건조기에 24시간 동안 건조 후 전기로에서 1,250°C에서 45분간 소성하였다. 이후 클링커를 전기로에서 꺼내어 상온에서 냉각시킨 후 분쇄기를 사용하여 미분말 시료를 준비하였다. Table 2는 클링커 제조 과정을 나타낸 것이다.

Table 1. Mix design for raw materials and chemical component of CSC clinker

| Component | Chemical component(mass%) | | | | Mole $\frac{SiO_2}{CaO+SiO_2}$ |
|-----------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | |
| CSC 1 | 45.57 | 5.31 | 1.85 | 47.27 | 0.47 |
| CSC 2 | 46.83 | 5.46 | 1.90 | 45.81 | 0.49 |
| CSC 3 | 48.17 | 5.62 | 1.96 | 44.26 | 0.50 |

Table 2. Process of making CSC clinker



2.2 실험방법

원료 배합에 따른 CSC 클링커의 성분 및 상 분석을 위한 실험방법은 Table 3에 나타내었다. 클링커 원료 배합에 따른 CSC 클링커와 이를 분쇄하여 준비한 시료의 탄산화에 의한 생성물 관찰을 진행하였다. CSC 클링커 생성물 분석을 위해 상기와 같이 제조한 CSC 클링커 미분말을 준비하였다. 또한, 탄산화에 따른 생성물 분석을 위해 분쇄한 CSC 클링커의 분말을 사용하여 W/C=0.50의 시멘트 페이스트를 2mm 두께로 시험편을 제작하였다. 탄산화 조건은 온도 20°C, 상대습도 60%, CO₂ 10% 농도 조건이며 3, 7일간 탄산화하였다.

또한, CSC 클링커 제조를 위한 원료 배합설계에서 예상 화학조성과 실제 제조한 CSC 클링커 화학조성 비교를 위해 XRF를 이용하였다. 제조한 CSC 클링커와 탄산화가 진행된 CSC 페이스트의 생성물 분석을 위해 XRD 분석과 생성물 변화를 정량적으로 관찰하기 위해 리트벨트법을 활용하였다[15]. 생성물의 이미지 관찰은 SEM과 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

Table 3. Experimental plan of CSC

| | Specimen | W/C | Carbonation conditions | Test | |
|-------|-------------|-----|---------------------------------------|-------|----------------------|
| CSC 1 | clinker | - | - | - XRF | - XRD |
| CSC 2 | Carbonation | 0.5 | 20°C, 60% R.H. CO ₂ 10% | - SEM | - Optical microscope |
| CSC 3 | | | | | |

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성분분석

CSC 클링커 제조를 위해 원료 배합설계 시 예상 조성과 제조된 클링커의 화학조성 비교를 위해 XRF를 사용하였고, 측정 결과는 Table 4와 같다. 클링커 제조 배합의 예상 화학조성의 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비는 각각 0.47, 0.49, 0.50이며, 본 연구에서 실제 제조한 클링커의 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비는 0.43, 0.45, 0.47이다. 이는 원료 배합설계 시 예상 조성과 제조된 클링커의 화학조성의 차이가 발생한 것을 알 수 있었고, 클링커 제조 시 사용한 시약의 순도와 제조 과정에서의 오차로 인한 결과로 판단된다. 다만, 제조된 CSC 클링커의 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비는 Wollastonite와 Rankinite가 생성되는 범위 내에 속하며, 클링커 제조 원료 배합설계 시 오차를 고려할 필요성이 있다.

Table 4. Results of XRF analysis of CSC

| Component | Chemical component(mass %) | | | | | $Mole \frac{SiO_2}{CaO+SiO_2}$ (expected value) |
|-----------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|---|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | etc. | |
| CSC 1 | 43.10 | 1.75 | 2.09 | 52.80 | 0.32 | 0.43(0.47) |
| CSC 2 | 44.20 | 2.36 | 2.25 | 50.90 | 0.31 | 0.45(0.49) |
| CSC 3 | 45.80 | 2.89 | 2.28 | 48.70 | 0.32 | 0.47(0.50) |

3.2 생성물 분석

3.2.1 XRD

CSC 클링커 주요 생성물과 분쇄한 CSC 시료를 사용하여 탄산화를 진행한 시험편의 생성물 분석을 위해 XRD 패턴을 분석하였으며, 이를 Figure 3에 나타내었다. 원료 배합에 따른 CSC 클링커 XRD 분석 결과, 주요 생성물인 Wollastonite, Rankinite가 검출되었으며, Quartz(SiO₂) 또한 확인되었다. CSC 클링커의 화학조성에서 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비가 감소할수록 Wollastonite의 피크 강도가 감소하고 Rankinite의 피크 강도가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 상기 CaO-SiO₂ 상평형도와 같은 결과가 도출되었다. 또한, Rankinite의 피크 강도가 증가할수록 Quartz 피크 강도 또한 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비가 감소할수록 혼합 원료들이 Rankinite로 합성되지 못한 미반응 SiO₂ 원료로 판단된다.

탄산화를 진행한 CSC 페이스트 시험편의 XRD 분석 결과, CSC 클링커의 주요 생성물인 Wollastonite와 Rankinite의 피크 강도가 감소하고 탄산화 생성물인 방해석(이하 Calcite, CaCO₃)의 피크 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 클링커 원료 배합에 따른 CSC 페이스트 탄산화 시험편의 XRD 분석 결과 CSC 클링커 화학조성에서 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비가 낮을수록 Calcite의 피크 강도가 증가하는 것으로 보이나 보다 정확한 분석을 위해 생성물 정량화가 필요하다.

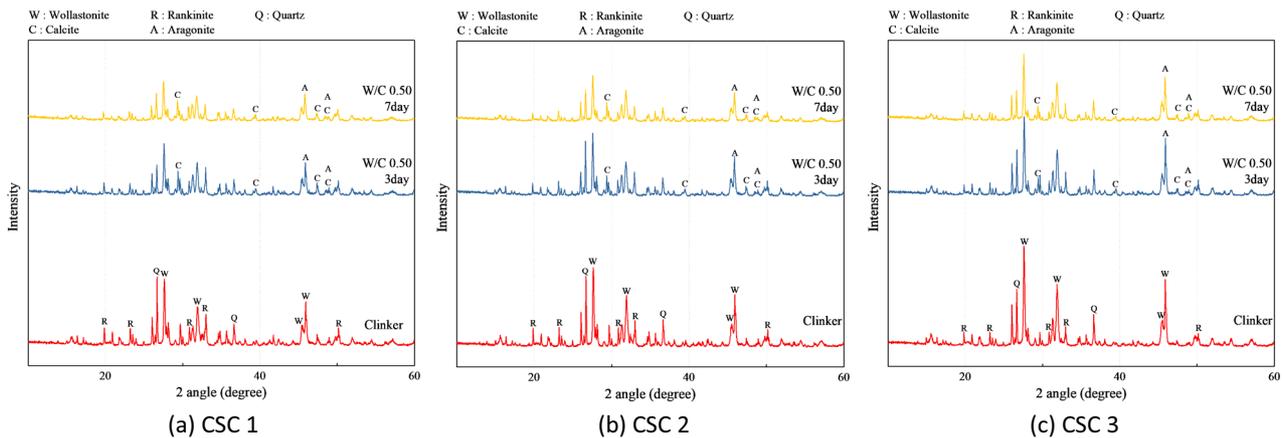


Figure 3. Results of XRD analysis of CSC according to clinker raw material mix design

3.2.2 생성물 정량화

XRD 분석 결과 CSC 클링커 주요 생성물과 분쇄한 CSC 시료를 사용하여 탄산화를 진행한 시험편의 생성물의 변화량 비교를 위해 리트벨트법을 활용하여 정량화 분석을 진행하였고, 이를 Figure 4에 나타내었다. 생성물 정량화 분석 결과 CSC 클링커 화학조성에서 SiO₂/(CaO+SiO₂) 몰비가 낮을수록 Wollastonite의 생성량이 감소하고 Rankinite의 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. CSC 1의 경우 Rankinite 생성 비율이 Wollastonite의 비율보다 높은 것을 알 수 있다. 또한,

SiO₂/(CaO + SiO₂) 몰비가 낮을수록 탄산화 진행에 따라 Calcite 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Rankinite가 Wollastonite보다 CO₂를 광물화하는데 반응성이 높은 것으로 판단된다. 한편, CSC 페이스트 시험편의 탄산화가 진행될수록 Calcite의 양이 증가에 따라 동질이상 광물인 아라고나이트(이하 Aragonite, CaCO₃)의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 탄산화가 진행될수록 불안정 구조를 가진 Aragonite가 Calcite로 전이된 것으로 판단된다.

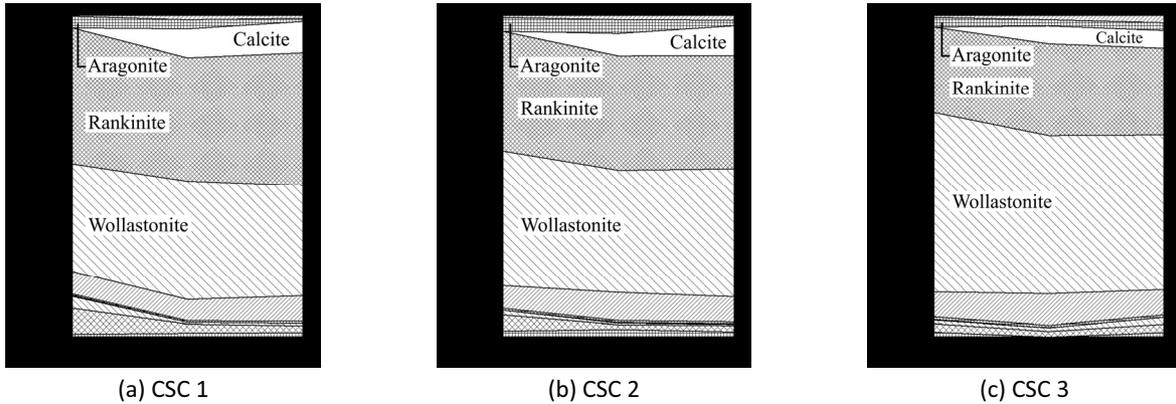


Figure 4. Observation of CSC clinker and carbonated mineral images

3.2.3 생성물 이미지 관찰

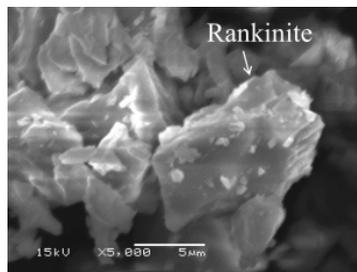
CSC 클링커 생성물과 CSC 페이스트 시험편의 탄산화 생성물 이미지 관찰을 위해 SEM과 광학현미경 관찰을 진행하였고, 관찰 이미지는 Figure 5, 6, 7에 나타내었다. CSC 클링커 주요 생성물 관찰 결과, 주상 결정형태 및 투명한 결을 띠는 Wollastonite(Figure 5)와 불규칙적 형태 및 어두운색을 띠는 Rankinite(Figure 6)가 관찰되었다[13,16]. 또한, CSC 페이스트의 탄산화 생성물 관찰 결과 Calcite(Figure 7a)와 동질이상 광물인 침상형의 Aragonite(Figure 7b)가 관찰되었다.



(a) SEM image



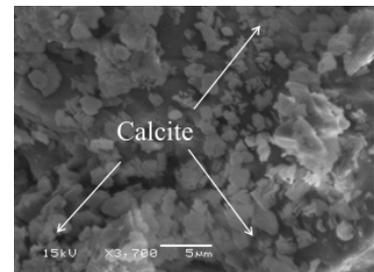
(b) Optical microscope image



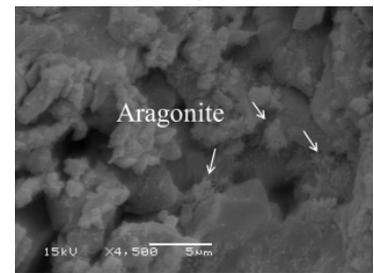
(a) SEM image



(b) Optical microscope image



(a) SEM image of calcite



(b) SEM image of aragonite

Figure 5. Phase analysis of wollastonite

Figure 6. Phase analysis of rankinite

Figure 7. Phase analysis of carbonated minerals

4. 결론

원료 배합에 따른 CSC 클링커 성분 및 상 분석을 위해 CSC 클링커와 분쇄한 CSC 클링커를 사용하여 탄산화를 진행한 페이스트 시험편의 분석 결과는 다음과 같다.

- 1) 원료 배합에 따른 CSC 클링커 XRD 분석 결과, 클링커 주요 생성물인 Wollastonite와 Rankinite가 생성됨을 확인할 수 있다. 또한, CSC 클링커 화학조성에서 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 낮을수록 Wollastonite의 피크 강도가 감소하고 Rankinite의 피크 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 다만, $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 감소할수록 Rankinite로 합성되지 못한 미반응 원료인 SiO_2 량이 증가하는데, 이는 Rankinite 생성 비율이 높은 CSC 클링커 제조 시 클링커 소성성을 높일 방안이 필요하다.
- 2) 원료 배합에 따른 CSC 페이스트의 탄산화 시험편 XRD 분석 결과, $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 낮을수록 탄산화 생성물인 Calcite 생성량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 감소할수록 Wollastonite 보다 Rankinite의 생성량이 증가하고, 또한, Rankinite가 CO_2 를 광물화시키는 반응성이 높다.
- 3) CSC 페이스트 시험편의 탄산화가 진행될수록 탄산화 생성물 중 Aragonite가 감소하고 Calcite의 생성량이 증가한다. 이는 불안정한 구조인 Aragonite가 탄산화가 진행될수록 Calcite로 전이되는 것으로 판단되며, CSC 시험편의 탄산화 생성물 구조가 더욱 안정화된다.
- 4) CSC 클링커 생성물 이미지 관찰 결과 주상 결정형태 및 투명한 결정을 띠는 Wollastonite와 불규칙적 형태 및 어두운색을 띠는 Rankinite가 관찰된다. 또한, CSC 페이스트 탄산화 생성물 이미지 관찰 결과 Calcite와 이와 동질이상 광물인 침상형의 Aragonite가 관찰된다.
- 5) 본 연구의 실험 결과 CSC 기반 페이스트의 탄산염 광물화를 확인할 수 있다. 추후 최적 조건 도출 및 CO_2 고정량의 정량적 분석, 모르타르와 콘크리트 수준의 추가적인 연구를 통해 CSC 기반 시멘트 2차제품을 제조함으로써 CO_2 처리가 가능할 것으로 판단된다.

요약

시멘트산업에서는 CO_2 배출량 감축을 위해 원료대체 및 전환기술, 저탄소 신열원 활용 공정효율 향상기술, 공정발생 CO_2 포집 및 재자원화 기술 개발이 진행되고 있다. 공정발생 CO_2 포집 및 재자원화는 대규모로 배출되는 배기가스에서 CO_2 를 분리 및 포집하는 기술로 지중저장과 해양저장, 탄산염 광물화로 크게 세 가지로 나뉜다. 이에 본 연구에서는 CO_2 를 탄산염광물로 저장할 수 있는 CSC를 개발하고자 기초 실험을 진행하였다. 클링커 원료 배합에서 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 다른 세 가지의 CSC 클링커를 제작하여 클링커의 성분 및 상 분석을 진행하였다. 제조한 CSC 클링커는 Wollastonite와 Rankinite가 생성되었다. 또한, CSC 페이스트 탄산화 시험편은 탄산화 생성물로 Calcite가 생성되었음을 확인할 수 있었다. CSC 클링커와 CSC 탄산화 시험편은 CSC 클링커 화학조성에서 $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ 몰비가 낮을수록 Wollastonite 생성량이 감소하고 Rankinite의 생성량이 증가하였고, CSC 페이스트 시험편의 탄산화 진행에 따라 Calcite 생성량이 증가하였다. 이는 Rankinite가 Wollastonite보다 CO_2 를 광물화하는데 반응성이 높은 것으로 판단된다.

키워드 : 칼슘 실리케이트 시멘트, 광물 탄산화, 성분 분석, 상 분석

Funding

This experiment research had been conducted under the financial support provided by the R&D program (KPP21001) of

KICET and R&D program(Development of calcium silicate cement and cement products, RS-2022-00155521) of KEIT.

ORCID

Hyang-Sun Lee,  <http://orcid.org/0000-0001-8605-0751>

Hun Song,  <http://orcid.org/0000-0002-0498-1964>

References

1. 2050 Carbon Neutral, Participation in Cement Industry! [Internet]. Sejong (Korea): Ministry of Trade, Industry and Energy; 2020 Feb 16. Available from: http://www.motie.go.kr/motie/ne/presse/press2/bbs/bbsView.do?bbs_cd_n=81&bbs_seq_n=163811
2. Carbon Neutral Industry · Energy R&D Strategy [Internet]. Sejong (Korea): Ministry of Trade, Industry and Energy; 2021 Nov 17. Available from: http://www.motie.go.kr/motie/ne/presse/press2/bbs/bbsView.do?bbs_cd_n=81&bbs_seq_n=164863
3. Moon EJ, Kim SJ, Park HG, Choi YC. A study on the cementitious materials as carbon capture materials-micro-structure change by carbonation curing. *Journal of the Korea institute for structural maintenance and inspection*. 2018 Nov;22(6):123-9. <https://doi.org/10.11112/jksmi.2018.22.6.123>
4. Hwang JH, Ji HU, Thao NH. Review of CO₂ undersea storage technology and research on environmental impact technology. *Coastal and Ocean*. 2010 Sep; 3(2):13-27.
5. Kim HM, Nah IW. Brief review on carbon dioxide capture and utilization technology. *Korean Chemical Engineering Research*. 2019 Oct;57(5):589-95. <https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.5.589>
6. Seifritz W. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature*. 1990 Jun;345:486. <https://doi.org/10.1038/345486b0>
7. Kim HS, Chae SH, An JW, Jang YN. CO₂ immobilization technology by mineral carbonation. *The mineralogical Society of Korea. Mineral science and industry*. 2009 Jun;22(1):71-85.
8. Park YJ. Carbon dioxide due to mineral carbonation preservation and utilization. *News & Information for Chemical Engineers*. 2016 Jun;23(3):282-6.
9. Jeong SK. Carbon dioxide mineralization(II) [Internet]. Seoul (Korea): Chemical Engineering and Materials Research Information Center. 2011 Apr; Available from: <https://www.cheric.org/research/ip/ipview.php?code=p201104>
10. Prigiobbe V, Hänchen M, Werner M, Baciocchi R, Mazzotti M. Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*. 2009 Feb;1(1):4885-90. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.318>
11. Huijgen WJJ, Comans RNJ. Carbon dioxide storage by mineral carbonation. United Kingdom: IEA Greenhouse Gas R&D Programme; 2005 Sep 40 p. Report No.:ECN-C--05--022.
12. Svensson K, Neumann A, Menezes FF, Lempp C, Pöllmann H. The conversion of wollastonite to CaCO₃ considering its use for CCS application as cementitious material. *Applied Sciences*. 2018 Feb;8(2):304. <https://doi.org/10.3390/app8020304>
13. Kai W, Liang R, Luqing Y. Excellent carbonation behavior of rankinite prepared by calcining the C-S-H: Potential recycling of waste concrete powders for prefabricated building products. *Materials*. 2018 Aug;11(8):1474. <https://doi.org/10.3390/ma11081474>
14. Eisenhu. ttenleute VD. *Slag Atlas*. 2nd ed. Germany: Stahleisen; 1995. 359 p.
15. Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *Journal of Applied Crystallography*. 1969 Jun; 2(2):65-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
16. Smigelskyte A, Siauciunas R, Wagner M, Urbonas L. Synthesis of rankinite from natural Ca-Si rocks and its hardening in CO₂ atmosphere. *Journal of Materials*. 2019 Dec;49(1):111-9.