

Możliwości otrzymywania niskoemisyjnego klinkieru wollastonitowego oraz właściwości otrzymanych spoiw cementowych

Low-emission wollastonite clinker and its effect on the properties of cementitious binders

Izabela Polniaszek^{1,*}, Frank Winnefeld², Paweł Pichniarczyk^{1,3}, Mikołaj Ostrowski¹

¹Łukasiewicz Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials, Krakow, Poland

²Empa, Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology, Dübendorf, Switzerland

³AGH University of Science and Technology, Faculty of Civil Engineering and Resource Management, Krakow, Poland

*Corresponding author: I.Polniaszek, email: izabela.polniaszek@icimb.lukasiewicz.gov.pl

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań była synteza klinkieru wollastonitowego jako potencjalnego składnika głównego cementu. Klinkier wollastonitowy został wypalony w półprzemysłowym piecu obrotowym o wydajności ok. 50 kg/h w temperaturze 1240°C z wykorzystaniem surowców wtórnych. W zsyntezowanym klinkierze dominowały fazy rankinitu oraz pseudowollastonitu. Obie fazy są podatne na karbonatyzację. Wypalony klinkier poddano procesowi karbonatyzacji bezpośredniej. Produkty tego procesu obejmowały węglan wapnia w różnych formach polimorficznych, a także fazę amorficzną, głównie krzemionkę. Amorficzna krzemionka reaguje jako puzolana w mieszankach z cementem portlandzkim. Zastosowanie klinkieru wollastonitowego prowadzi do obniżenia emisji CO₂ w porównaniu do klinkieru portlandzkiego, co wynika z mniejszego zużycia surowca węglanowego, niższej temperatury syntezy oraz możliwości sekwestracji CO₂.

Słowa kluczowe: klinkier wollastonitowy, sekwestracja CO₂, karbonatyzacja mineralna, technologia CCU, dodatki mineralne

Summary

The aim of the investigation was to synthesise clinker based on wollastonite and carbonate it afterwards to be used as a potential new supplementary cementitious material. The clinker was burned in a semi-industrial rotary kiln with a capacity of approx. 50 kg/h at 1240°C using secondary raw materials. The synthesised clinker was composed mainly of rankinite and pseudowollastonite, which are carbonatable. The burned clinker was treated by direct carbonation in a wet process. The carbonation products included calcium carbonate in various polymorphic forms, as well as an amorphous phase, mainly amorphous silica. The latter can react as a pozzolan in blends with Portland cements. The use of the carbonated clinker as supplementary cementitious material can lead to lower CO₂ emissions compared to plain Portland cement, due to the lower consumption of carbonate-containing raw material, the lower synthesis temperature and the possibility of CO₂ sequestration.

Keywords: wollastonite-based clinker, CO₂ sequestration, mineral carbonation, carbon capture and utilization, supplementary cementitious material

1. Wprowadzenie

Przemysł cementowy jest odpowiedzialny za około 7% antropogenicznej emisji dwutlenku węgla. Wysokoemisyjny klinkier portlandzki jest składnikiem przeważającej większości spoiw budowlanych (1-3). Istnieje zatem potrzeba stosowania alternatywnych spoiw np. spoiw aktywowanych alkalicznie, spoiw wapniowo siarczanoglinianowych, spoiw poddanych karbonatyzacji czy spoiw magnezjowych (4), a także poszukiwanie nowych

1. Introduction

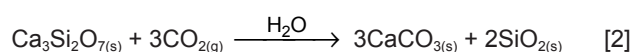
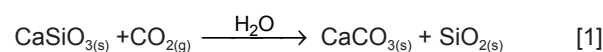
The cement industry is responsible for approximately 7% of anthropogenic carbon dioxide emissions. High-emission Portland clinker is a component of the vast majority of binders (1-3). Consequently, there is an urgent need to use alternative binding materials, such as alkali-activated binders, sulfoaluminate cements, carbonatable calcium silicate cements and magnesia binders (4). Additionally, it is essential to identify new non-clinker components and alternative

nieklinkierowych składników głównych cementu ze względu na ograniczoną dostępność obecnie stosowanych – granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołów lotnych krzemionkowych (5,6). Obecnie jedną z metod możliwie największego obniżenia śladu węglowego produkowanego cementu jest technologia sekwestracji dwutlenku węgla. Jest to: technologia wychwytywania i składowania dwutlenku węgla [CCS, z ang. Carbon Capture and Storage] oraz technologia wychwytywania i utylizacji CO₂ [CCU, z ang. Carbon Capture and Utilization] (7-12). Sposobem utylizacji CO₂ w przemyśle budowlanym jest mineralna karbonatyzacja, czyli proces magazynowania dwutlenku węgla w formie słabo rozpuszczalnych w wodzie, termodynamicznie stabilnych węglanów wapnia i magnezu (12-15). Dzieli się ona na: karbonatyzację bezpośrednią i pośrednią, co przedstawiono na rys. 1. Karbonatyzację bezpośrednią można przeprowadzić dwoma sposobami: poprzez bezpośrednie reakcje gaz-ciało stałe lub w roztworach wodnych. Drugi z wymienionych sposobów jest przedmiotem badań (15), gdyż wykazuje on większą wydajność reakcji niż karbonatyzacja na sucho. Proces ten może być prowadzony różnymi ścieżkami technologicznymi i przy szerokim zakresie warunków procesu m.in. współczynnik w/s, stężenie CO₂, temperatura, ciśnienie, dodatek katalizatorów czy reagentów (11, 13, 16, 17).

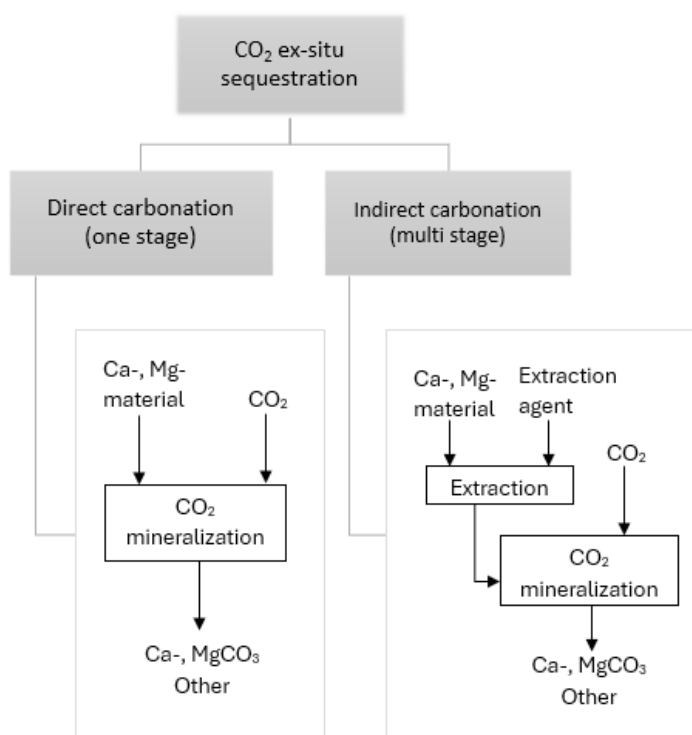
Jednym z materiałów wykazującym lepsze właściwości w układach cementowych po procesie karbonatyzacji jest wollastonit (12,17). Wollastonit [CaSiO₃, CS] to naturalnie występujący krzemian wapnia, obecny jest również w żużlach odpadowych powstających w produkcji żelazokrzemu. Wykorzystywany jest w przemyśle ceramicznym, metalurgicznym czy przy produkcji tworzyw sztucznych i farb (18,19). Wollastonit, wraz z γ-krzemianem dwuwapniowym [γ-Ca₂SiO₃, γ-C₂S] oraz rankinitem [Ca₃Si₂O₇, C₃S₂], należy do gru-

suplementary cementitious materials [SCMs] for cement production due to the limited availability of currently utilized materials, such as granulated blast furnace slag and siliceous fly ash (5,6). Currently, one approach to minimize the carbon footprint of cement is through carbon sequestration technologies. These include carbon capture and storage [CCS] and carbon capture and utilization [CCU] technologies (7-12). A notable method for managing CO₂ emissions in the construction industry is mineral carbonation, which involves the conversion of carbon dioxide into poorly water-soluble, thermodynamically stable calcium and magnesium carbonates (12-15). Mineral carbonation can be categorized into direct and indirect carbonation processes, as illustrated in Fig. 1. Direct carbonation can occur via two primary mechanisms: direct gas-solid reactions or through aqueous solutions. The latter method has been extensively studied due to its superior reaction efficiencies compared to dry carbonation (15). This process can be executed through various pathways and under a wide range of conditions, including water-to-solid [w/s] ratio, CO₂ concentration, temperature, pressure, and the addition of catalysts or reactants (11,13,16,17).

Certain materials, such as wollastonite, exhibit enhanced properties in cementitious compositions after the carbonation process (12,17). Wollastonite [CaSiO₃, CS] is a naturally occurring calcium silicate that is also found in waste slags produced during ferrosilicon manufacturing. It is utilized in various industries, including ceramics, metallurgy, and the production of plastics and paints (18,19). Wollastonite, along with γ-dicalcium silicate [γ-Ca₂SiO₃, γ-C₂S] and rankinite [Ca₃Si₂O₇, C₃S₂], belongs to a group of non-binding silicates in alkaline environments. However, it exhibits binding properties in acidic conditions or after carbonation (17,20-22). Current global reserves of wollastonite are insufficient to support its widespread use in the cement industry (18). Synthesis is the one viable option. Research has demonstrated the potential for utilizing materials containing CS and C₃S₂ in cement systems (17,20,23-25). This material has been referred to as wollastonite-based clinker or CS-clinker. Compared to conventional Portland clinker [OPC], the amount of carbonate raw material required for the production of CS clinker is significantly lower. Additionally, the synthesis temperature for CS clinker is approximately 1250°C, which is about 200°C lower than for OPC. Furthermore, CS clinker has the ability to take up carbon dioxide (23-27). The reactions of the calcium silicates present in CS clinker with carbon dioxide are shown using wollastonite and rankinite as examples [Eqs. 1 and 2]. The application of CS clinker represents a promising strategy for reducing the carbon footprint of produced cements.



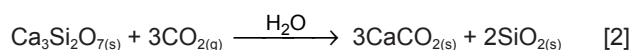
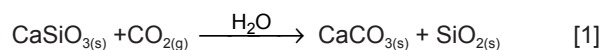
This article focuses on the synthesis and characterization of a low-emission clinker with a low Ca/Si ratio, from secondary raw materials, which has the ability to sequester CO₂. The synthesis method for the produced clinker is described, along with its properties before and after the carbonation process. Additionally, the



Rys. 1. Sposoby karbonatyzacji mineralnej (14).

Fig. 1. Types of mineral carbonation, based on (14).

py krzemianów niewiążących w środowisku zasadowym. Natomiast w środowisku kwasowym lub po karbonatacji wykazuje właściwości wiążące (17, 20-22). Istniejące światowe złoża wollastonitu nie są wystarczające, aby minerał ten mógł zostać wykorzystany w przemyśle cementowym (18), dlatego jedną z możliwości jest jego synteza. Dotychczasowe badania potwierdzają możliwość wykorzystania materiału zawierającego CS i C₃S₂ w układach cementowych (17,20,23-25). Taki materiał określono mianem klinkieru wollastonitowego, bądź CS-klinkierem. W porównaniu z powszechnie stosowanym klinkierem portlandzkim [OPC], ilość surowca węglanowego potrzebnego do produkcji klinkieru wollastonitowego jest mniejsza. Należy również zwrócić uwagę na temperaturę syntezy, która wynosi ok. 1250°C, t.j. ok. 200°C mniej w porównaniu z cementem portlandzkim. Dodatkowo posiada on zdolności sekwestracji dwutlenku węgla (23-27). Reakcje krzemianów wapnia obecnych w klinkierze wollastonitowym z dwutlenkiem węgla pokazano na podstawie wollastonitu i rankinitu [równania 1 i 2]. Zastosowanie klinkieru wollastonitowego wydaje się być dobrym kierunkiem działań dążących do możliwie jak największego obniżenia śladu węglowego produkowanych cementów.



W niniejszym artykule przedstawiono możliwości syntezy i charakterystykę niskoemisyjnego klinkieru o niskim współczynniku Ca/Si z surowców wtórnych, który posiada zdolność sekwestracji CO₂, a także jego właściwości przed i po procesie karbonatacji. Dodatkowo obliczono ślad węglowy badanego klinkieru w porównaniu z powszechnie stosowanym klinkierem portlandzkim. Ponadto w artykule zaprezentowano właściwości mechaniczne spoiw z dodatkiem otrzymanego klinkieru wollastonitowego w różnych kompozycjach surowcowych.

2. Część doświadczalna

2.1. Zastosowane surowce

W celu zmniejszenia śladu węglowego produkowanego klinkieru wollastonitowego wykorzystano 3 surowce odpadowe, oznaczone jako 1,2,3 oraz jeden surowiec naturalny - 4. Surowiec 1 zawiera CaO w formie niewęglanowej. Składy chemiczne użytych surowców przedstawiono w tablicy 1.

Każdy z surowców został rozdrobniony w młynie kulowym na sucho do wielkości ziaren poniżej 90 μm. Po zmieleniu przygotowano zestawy surowcowe w stosunku molowym SiO₂:CaO równym 1:1, w stosunku masowym surowców 1:2:3:4 równym 100:1:58:7. Zestawy te zostały zhomogenizowane w mieszalniku na sucho w czasie 1 godziny i zgranulowane przy zastosowaniu granulatora talerzowego.

Syntezę klinkieru wollastonitowego przeprowadzono w piecu obrotowym o wymiarach Φ 0,38 m x 7 m opalonym olejem opałowym o wydajności 50 kg/h, znajdującym się w Sieć Badawcza

carbon footprint of the investigated clinker is calculated in comparison to that of conventional Portland clinker. Furthermore, the article presents the mechanical properties of binders incorporating wollastonite-based clinker.

2. Experimental part

2.1. Raw materials

In order to reduce the carbon footprint of the wollastonite clinker produced, 3 waste raw materials, named 1,2,3 and one natural raw material, 4, were used. Raw material 1 contains CaO in non-carbonate form. The chemical compositions of the raw materials used are shown in Table 1.

Each raw material was dry ground in a ball mill to a grain size of less than 90 μm before further use. After grinding, batches of raw meal were prepared at a SiO₂:CaO molar ratio of 1:1, at raw materials: 1:2:3:4 weight ratio of 100:1:58:7. These batches were homogenized in a powder mixer over a period of 1 hour and granulated.

The synthesis of wollastonite clinker was carried out in a semi-technical scale rotary kiln of Φ 0.38 m x 7 m with a capacity of approx. 50 kg/h fired with diesel fuel, located at Łukasiewicz - Institute of Ceramics and Building Materials in Krakow (Fig.2). The synthesis temperature was approximately 1250°C at a furnace rotation speed of 1.5 rpm. Approximately 200 kg of finished product was obtained. After cooling, the clinker was ground in a ball mill to a specific surface area of 4750 cm²/g.

2.2. Carbonation of clinkers

The burnt and milled CS clinker was carbonated directly in aqueous solution in a laboratory scale reactor, shown schematically in Fig. 3. 100% CO₂ was fed into the reactor with an aqueous suspension of clinker with a solid/liquid ratio of 0.21 by mass at a pressure of 2 bar. The reactor was open to laboratory conditions during the carbonation process. During the experiment, the suspension was stirred at a constant speed of 350 rpm, so that the gas bubbles were homogeneously distributed in the clinker suspension. The process was controlled by measuring the change in system mass, temperature and pH. When the system mass and pH showed a constant level, the process was considered complete. The pH changes occurring during carbonation are shown in Fig. 4. Once the process was complete, the system was left to complete sedimentation. The process water was decanted from the sediment, which was then put in an oven at 105°C until a constant mass was obtained. The dry material was used directly for testing and was not subjected to further grinding.

2.3. Materials

The synthesized CS clinker before and after carbonation was used in the study. Industrial Portland cement CEM I 52.5 R [PC] according to the PN-EN 197-1:2012 (28) and siliceous fly ash [FA] were used for the binders. The chemical composition of the materials used is shown in Table 2.

Surowiec Raw material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Other	Straty prażenia Loss on ignition
	% by mass									
1	4.18	2.23	0.60	61.41	0.60	0.72	0.00	0.02	3.03	27.20
2	6.94	1.46	55.84	5.39	1.64	0.60	0.25	0.12	4.57	23.19
3	89.06	2.15	2.42	0.25	0.75	0.00	0.09	0.44	3.62	1.22
4	60.22	27.10	0.81	0.14	0.30	0.01	0.04	1.40	0.74	9.24

Łukasiewicz – Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Krakowie [rys. 2]. Temperatura syntezy wynosiła ok. 1250°C przy szybkości obrotowej pieca równej 1,5 obr/min. Uzyskano ok. 200 kg gotowego produktu. Po schłodzeniu klinkier zmielono w młynie kulowym do powierzchni właściwej wg. Blaine wynoszącej 4750 cm²/g.

2.2. Karbonatyzacja klinkieru

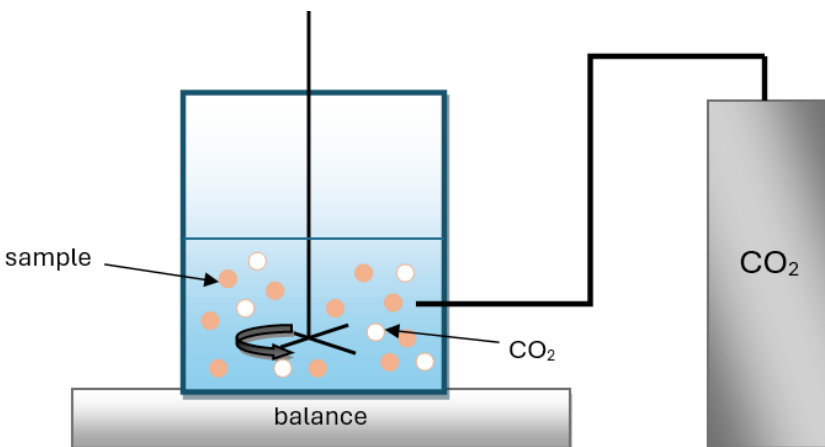
Wypalony i zmielony klinkier wollastonitowy poddano procesowi karbonatyzacji bezpośredniej w roztworze wodnym w reaktorze przedstawionym schematycznie na rys. 3. Do reaktora z zawiesiną wodną klinkieru o współczynniku części stałe/woda równym 0,21 doprowadzano czysty CO₂ pod ciśnieniem 2 barów. Podczas eksperymentu zawiesina była mieszana ze stałą prędkością 350 obr/min, dzięki czemu pęcherzyki gazu były jednorodnie rozmieszczone w zawieszynie klinkieru. Proces kontrolowano pomiarem zmiany masy układu, temperatury oraz pH. Gdy masa układu oraz pH pokazywały stały poziom, proces uznano za zakończony. Zmiany pH zachodzące podczas karbonatyzacji przedstawiono na rys. 4. Po zakończeniu procesu układ pozostawiono w celu całkowitej sedymentacji. Wodę procesową zlano z nad osadu, który następnie umieszczono w



Rys. 2. Piec obrotowy w skali półtechnicznej; wymiary: Φ 0,38 m x 7m; zakres temperatur 800 - 1450°C; wydajność 50 kg/h; prędkość obrotowa pieca: 0.5-4.0 rpm, paliwo: olej opałowy.

Fig. 2. Semi-technical scale rotary kiln: dimensions: Φ 0.38 m x 7 m; temperature range 800 - 1450°C; capacity 50 kg/h; kiln rotation rate: 0.5-4.0 rpm, fuel: diesel.

Binders with the compositions given in Table 3 were prepared and used for compressive strength tests. The tests were conducted on mortars with a binder/sand ratio of 1:3. The water/binder ratio of the investigated mortars was equal to 0.5.



Rys. 3. Schemat stanowiska do karbonatyzacji klinkieru wollastonitowego.

Fig. 3. Schematic diagram of the carbonation station.

2.4. Methods

The loss on ignition [LOI] and chemical composition tests by X-ray fluorescence spectrometry [XRF] were carried out according to (29). Total carbon content was tested according to ISO 10694 (30). Density and Blaine specific surface area were determined according to EN 196-6 (31).

Particle size distribution was analyzed using a Malvern Mastersizer X laser particle size analyzer. Samples were dispersed in isopropanol using ultrasound.

The phase composition of the clinker samples was determined by X-ray diffraction analyses [XRD]. The XRD pattern was recorded using a PANalytical X'PERT PRO diffractometer with CoK α radiation, a divergence

suszarce w 105°C, aż do uzyskania stałej masy. Suchy materiał został bezpośrednio wykorzystany do badań.

2.3. Materiały zastosowane do badań

Do badań zastosowano zsyntezowany klinkier wollastonitowy przed i po procesie karbonatyzacji. Do wykonania zapraw wykorzystano przemysłowy cement portlandzki CEM I 52,5 R [PC] zgodny z wymogami określonymi w normie PN EN 197-1:2012 (28) oraz popiół lotny krzemionkowy [FA]. Skład chemiczny zastosowanych materiałów przedstawiono w tablicy 2.

Do badań wytrzymałości zastosowano spoiwa o składach podanych w tablicy 3. Badania wykonano na zaprawach o stosunku spoiwo:piasek normowy równym 1:3. Współczynnik woda/spoiwo badanych zapraw był równy 0,5.

2.4. Metody badań

Badania strat prażenia [LOI] i składu chemicznego metodą XRF przeprowadzono zgodnie z normą EN 196-2 (29). Zawartość węgla całkowitego zbadano zgodnie z ISO 10694 (30). Gęstość i powierzchnię właściwą wg Blaine oznaczono według normy EN 196-6 (31).

Rozkład wielkości cząstek analizowano za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek Malvern Mastersizer X. Próbki były zdyspergowane w izopropanolu za pomocą ultradźwięków.

Jakościowy skład fazowy próbek klinkieru oznaczono rentgenograficznie metodą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD]. Rentgenogramy rejestrowano przy użyciu dyfraktometru PANalytical X'PERT PRO z promieniowaniem CoK α , szczeliną dywergencyjną 0,5°, detektorem X-Celerator i obrotowym stolikiem. Lampa rentgenowska pracowała przy napięciu 45 kV i 40 mA. Próbki mielono przez 20 min w zawieszynie izopropanolu w młynku McCrone. Sproszkowaną próbkę skanowano w zakresie 5° - 90° 2 theta przez 45 minut. Wielkość kroku wynosiła 0,0167°. Skład fazowy określono ilościowo zgodnie z dopasowaniem Rietvelda przy użyciu oprogramowania X'Pert HighScore v.4.9. Zawartość fazy amorficznej obliczono metodą G-factor z użyciem CaF₂ jako wzorca zewnętrznego (32).

Badania FTIR wykonano na aparacie Bruker Tensor 27. Widma zostały uzyskane poprzez uśrednienie 32 skanów od 400 cm⁻¹ do 4000 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹.

Analizę termiczną TG/DTA wykonano na 50 mg próbkach ogrze-

Tablica 2 / Table 2

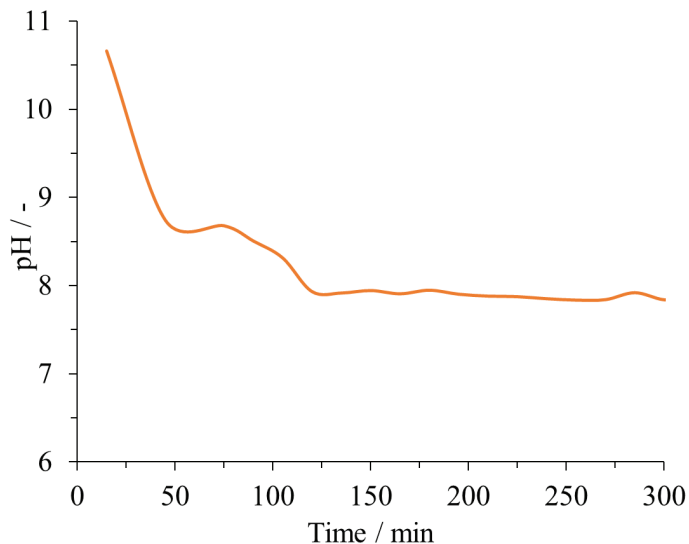
SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU [PC] I POPIOŁU LOTNEGO [FA] UŻYTYCH DO BADAŃ

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT [PC] AND FLY ASH [FA]

Material Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI [*]	Suma / Total	TC ^{**}
	% by mass														
PC	19.72	4.22	3.69	0.01	0.06	0.24	0.25	61.42	0.57	0.42	0.20	2.84	3.06	98.85	0.40
FA	52.96	26.17	6.13	0.02	0.08	1.08	0.43	2.9	2.53	3.29	0.87	0.09	3.06	99.60	2.77

*LOI = straty prażenia / loss on ignition,

**TC = zaw. węgla całkowitego / total carbon



Rys. 4. Zmiana pH wraz z czasem karbonatyzacji.

Fig. 4. Change in pH with time of carbonation.

slit 0,5°, the X-Celerator detector and a rotating sample stage. The X-ray tube was operated at 45 kV and 40 mA. Samples were ground for 20 min in an isopropanol suspension in a McCrone mill. The powdered sample was scanned between 5° and 90° 2 theta for 45 min. The step size was 0.0167°. The quantification was done by Rietveld refinement, using X'Pert HighScore software v.4.9. The amorphous phase was calculated using the G-factor method with CaF₂ as the external standard (32).

FTIR data was collected using a Bruker Tensor 27 device. The spectra were collected by averaging 32 scans from 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹.

TG/DTA thermal analysis was performed on 50 mg samples heated under nitrogen conditions from 30 °C to 980 °C with a temperature increment of 20 K/min on a Mettler-Toledo TGA 2 apparatus.

The compressive strength of the mortars was measured according to EN 196-1 (33) after 2, 7 and 28 days.

3. Results

The results of the chemical composition tests of the obtained wollastonite clinkers: before carbonation [CS] and after carbonation [CSc] are presented in Table 4.

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY SPOIW UŻYTYCH DO BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI [w/c = WODA/CEMENT, w/b = WODA/SPOIWO]

COMPOSITION OF BINDERS USED FOR COMPRESSIVE STRENGTH TESTS [w/c = WATER/CEMENT RATIO, w/b = WATER/BINDER RATIO]

Mieszanka / Mixture	CEM I, g	CS, g	CSc, g	FA, g	w/c, -	w/b, -
PC	100	-	-	-	0.50	0.50
PC-CS	70	30	-	-	0.71	0.50
PC-CSc	70	-	30	-	0.71	0.50
PC-FA	70	-	-	30	0.71	0.50

wanych w atmosferze azotu od 30°C do 980°C z przyrostem temperatury 20 K/min na aparacie Mettler-Toledo TGA 2.

Wytrzymałość na ściskanie zapraw oznaczono zgodnie z normą EN 196-1 (33) po 2, 7 i 28 dniach.

3. Wyniki badań

Wyniki badań składu chemicznego otrzymanych klinkierów wollastonitowych: przed procesem karbonatyzacji [CS] oraz po procesie karbonatyzacji [CSc] przedstawiono w Tab.4.

Nieskarbonatyzowany klinkier wollastonitowy CS ma powierzchnię właściwą wg Blaine równą 4750 cm²/g oraz gęstość równą 2,96 g/cm³. Powierzchnia właściwa klinkieru po procesie karbonatyzacji [CSc] jest podobna [4650 cm²/g] do klinkieru CS, natomiast gęstość – mniejsza - 2,55 g/cm³. Zastosowany cement portlandzki PC cechuje się powierzchnią właściwą wg Blaine równą 4500 cm²/g oraz gęstością równą 3,10 g/cm³. Parametr D50 składu ziarnowego dla klinkieru skarbonatyzowanego wykazuje większą wartość [22 µm dla CSc w porównaniu do 13 µm dla CS – tablica 5]. Maksimum krzywej składu ziarnowego w klinkierze po procesie karbonatyzacji jest przesunięte w stronę większych wartości ziaren [rys. 5].

Skład fazowy badanych klinkierów przedstawiono w tablicy 6. Nieskarbonatyzowany klinkier wollastonitowy składa się przede wszystkim z rankinitu i pseudowollastonitu – głównych faz ulegających karbonatyzacji. Poza tymi fazami, belit, γ – krzemian dwuwapniowy oraz wollastonit również mogą reagować z dwutlenkiem węgla. Melilit jest kolejną główną fazą krystaliczną obecną w klinkierze CS, która nie ma zdolności do reakcji z dwutlenkiem węgla w warunkach procesu karbonatyzacji (17). Dodatkowo w klinkierze przed procesem karbonatyzacji obecny jest kwarc i krystobalit, a także pewne ilości fazy amorficznej. Natomiast głównymi

Non-carbonated wollastonite-based clinker has a Blaine surface area of 4750 cm²/g and a density of 2.96 g/cm³. The specific surface area of the clinker after carbonation is similar [4650 cm²/g] to that of the CS clinker, while the density is lower [2.55 g/cm³]. The Portland cement [PC], used in the study, has a specific surface area of 4500 cm²/g and a density of 3.10 g/cm³. The mean particle size D50 for carbonated clinker shows a higher value [22 µm for CSc compared to 13 µm for CS – Table 5]. The maximum of the particle size distribution curve in the clinker after carbonation is shifted towards larger particle diameters [Fig. 5].

The phase composition of the investigated clinkers is shown in Table 6. The non-carbonated wollastonite clinker consists mainly of rankinite and pseudowollastonite - the main phases that can be carbonated. In addition to these phases, belite, γ-dicalcium silicate and wollastonite present in this sample have the potential to react with carbon dioxide. Melilite is another main crystalline phase present in the CS clinker, which cannot be carbonated under the conditions used in the reactor (17). In addition, quartz and cristobalite are present in the clinker before the carbonation process, as well as some amorphous phase. In contrast, the main phases after carbonation are calcium carbonate, mainly calcite, but also vaterite, and an amorphous phase, rich in amorphous silica, which is consistent with other studies (17, 20, 24-27). In addition, the carbonated clinker consists of melilite, quartz, cristobalite and gypsum. Some amounts of rankinite and pseudowollastonite are also present, which means that the carbonation process has not been fully completed.

On the basis of the FTIR data, changes in the structure and intermolecular interactions of the clinkers: wollastonite-based clinker [CS] and carbonated wollastonite-based clinker [CSc] were observed [Fig. 6]. The main bands for the CS clinker occur in areas: 987, 941, 849 cm⁻¹, which is related to the presence of asymmetric tensile vibrations of Si-O bonds in this material, and which show

Tabela 4 / Table 4

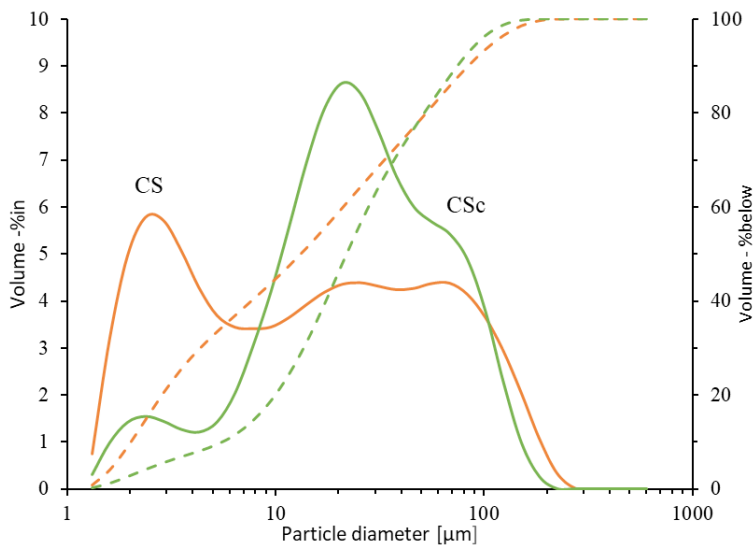
SKŁADY CHEMICZNE KLINKIERÓW WOLLASTONITOWYCH

CHEMICAL COMPOSITION OF CS-CLINKERS

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI [*]	Suma / Total	TC ^{**}
	wt%														
CS	44.44	3.75	2.95	0.404	0.08	0.12	0.06	46.86	0.77	0.27	<0.06	0.05	0.11	98.85	<0.06
CSc	34.06	2.88	2.25	0.283	0.06	0.10	0.05	36.27	0.60	0.20	0.07	0.05	23.06	99.91	5.28

^{*}LOI = straty prażenia / loss on ignition,

^{**}TC = zaw. węgla całkowitego / total carbon



Rys. 5. Skład ziarnowy klinkierów CS i CSc.

Fig. 5. Particle size distribution of CS and CSc clinkers.

fazami klinkieru po procesie karbonatyzacji jest węglan wapnia, przede wszystkim kalcyt, ale również wateryt oraz faza amorficzna, bogata w amorficzną krzemionkę, co jest zgodne z innymi badaniami (17,20,24-27). Oprócz tego klinkier skarbonatyzowany składa się z melilitu, kwarcu, krystobalitu i gipsu. Obecne są również pewne ilości rankinitu oraz pseudowollastonitu, co oznacza, że proces karbonatyzacji nie został zakończony.

Na podstawie badań zanotowano zmiany w strukturze i oddziaływaniach międzycząsteczkowych badanych klinkierów: klinkieru wollastonitowego [CS] oraz skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego [CSc] [rys. 6.]. Główne pasma dla klinkieru wollastonitowego CS występują w obszarach: 987, 941, 849 cm^{-1} , co jest związane z występowaniem w tym materiale asymetrycznych drgań rozciągających wiązań Si-O, a które wykazują dużą absorpcję między 800, a 1200 cm^{-1} (26,27). Pasma przy około 420 i 535 cm^{-1} związane są z drganiami zginającymi wiązań O-Si-O, natomiast pasma przy 655 i 710 cm^{-1} występują ze względu na obecność połączonych tetraedrów krzemotlenowych/krzemianów pierścieniowych tj. pseudowollastonitu (34,35). W przypadku klinkieru skarbonatyzowanego główne pasmo absorpcji występuje przy wyższych liczbach falowych – 1073 cm^{-1} , co jest związane z rozkładem krzemianów i utworzeniem żelu krzemionkowego (26), co jest zgodne z dużą zawartością fazy amorficznej [tablica 6]. Pasma zlokalizowane przy 1405 cm^{-1} jest spowodowane asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań C-O obecnych w CaCO_3 , a pasmo przy 871 cm^{-1} – drganiami zginającymi poza płaszczyznę tych samych wiązań C-O (27,36). Pasma przy 710 cm^{-1} również pochodzi od wiązań obecnych w CaCO_3 (36).

Różnice w składzie fazowym [XRD] oraz wynikach analizy termicznej [TGA] klinkierów przed i po procesie karbonatyzacji przedstawia rys. 7. Rentgenogram potwierdza obecność faz opisanych w tablicy 6. Na podstawie analizy termicznej oraz zawartości węgla całkowitego [tablica 4] obliczono ilość pochłoniętego

high absorption between 800 and 1200 cm^{-1} (26,27). The bands at about 420 and 535 cm^{-1} are associated with bending vibrations of the O-Si-O bonds, while those at 655 and 710 cm^{-1} are due to the presence of combined silicon tetrahedra/ring silicates, i.e. pseudowollastonite (34,35). In the case of CSc clinker, the main absorption band occurs at higher wavenumbers - 1073 cm^{-1} , which is related to the decomposition of silicates and the formation of silica gel (26), consistent with the high content of the amorphous phase [Table 6]. The band located at 1405 cm^{-1} is due to asymmetric stretching vibrations of the C-O bonds present in CaCO_3 , and the band at 871 cm^{-1} is due to out-of-plane bending vibrations of the same C-O bonds (27,36). The band at 710 cm^{-1} also originates from the bonds present in CaCO_3 (36).

The differences in phase composition [XRD] and thermal analysis [TGA] of the clinkers before and after carbonation are shown in Fig. 7. XRD confirms the presence of the phases described in Tab.6. On the basis of the TGA and total carbon content [Table 4], the amount of carbon dioxide absorbed was calculated. The calculated values from both methods were very close and compatible with each other. 1 t of wollastonite clinker stored 191 kg of carbon dioxide in the carbonated clinker.

Table 7 shows approximate calculations of the CO_2 emissions of the tested wollastonite clinkers before [CS] and after [CSc] the carbonation process, compared to Portland clinker. The CaO content of Portland clinker is approximately 65-70 % by mass, resulting in approximately 550 kg of CO_2 being emitted for each ton of clinker produced, as a result of physiochemical process (37,38). Wollastonite clinker [CS] contains approx. 47 % CaO by mass [Table 4], thus emitting approx. 370 kg CO_2 /t clinker. This represents a reduction in CO_2 emissions of about 33% at the raw material decarbonation stage. It should be noted that one of the secondary raw materials used in the production of wollastonite clinker [CS] contains CaO in a form other than CaCO_3 . The addition of 1% CaO by mass in non-carbonated form to the raw material mix is assumed to reduce its emissions by approximately 8 kg CO_2 /t clinker (38). This means that the use of raw material 1 resulted in an additional reduction in CO_2 emissions of approximately 295 kg/t clinker to 75 kg/t clinker. In addition, carbon dioxide sequestration by CS clinker occurred during the carbonation process. However, the drying stage of the material after the carbonation process must be taken into account, which makes the emissions of carbonated CS clinker similar to non-carbonated CS clinker, but still lower than Tablica 5 / Table 5

PARAMETRY ROZKŁADU ZIARNOWEGO KLINKIERÓW CS I CSc; μm
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF CS AND CSc CLINKERS; μm

	Klinkier CS / CS clinker	Klinkier CSc / CSc clinker
D10	2.0	5.5
D50	13.2	21.9
D90	83.7	74.4

dwutlenku węgla. Obliczone wartości na podstawie obu metod były bardzo zbliżone i kompatybilne. 1 tona klinkieru wollastonitowego zmagazynowała 191 kg dwutlenku węgla w klinkierze skarbonatyzowanym.

W tablicy 7 przedstawiono przybliżone wyliczenia emisji CO₂ badanych klinkierów wollastonitowych przed [CS] i po [CSc] procesie karbonatyzacji w porównaniu z klinkierem portlandzkim. Zawartość CaO w klinkierze portlandzkim wynosi ok. 65-70%, przez to podczas jego produkcji emitowane jest, w wyniku emisji procesowej około 550 kg CO₂ na każdą tonę wyprodukowanego klinkieru (37,38). Otrzymany klinkier wollastonitowy [CS] zawiera ok. 47% CaO [tablica 4], w związku z czym podczas jego produkcji emitowane jest ok. 370 kg CO₂/t klinkieru. Oznacza to obniżenie emisji CO₂ o ok. 33% na etapie dekarbonatyzacji surowców. Zaznaczyć należy, że jeden z surowców wtórnych użytych do produkcji klinkieru wollastonitowego [CS] zawiera CaO w formie innej niż CaCO₃. Przyjmuje się, że wprowadzenie 1% CaO w postaci niewęglanowej do zestawu surowcowego powoduje obniżenie jego emisji o ok. 8 kg CO₂/t klinkieru (38). Oznacza to, że zastosowanie surowca 1 spowodowało dodatkowo obniżenie emisji CO₂ o ok. 295 kg/t klinkieru do 75 kg/t klinkieru. Dodatkowo podczas procesu karbonatyzacji nastąpiła sekwestracja dwutlenku węgla przez klinkier wollastonitowy. Należy jednak wziąć pod uwagę etap suszenia materiału po procesie karbonatyzacji, co powoduje, że emisja skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego jest podobna do klinkieru nieskarbonatyzowanego, jednak wciąż niższa od CS klinkieru z surowców naturalnych czy klinkieru portlandzkiego. Produkcja kalcynowanej gliny, obecnie jednego z najbardziej przyszłościowych nieklinkierowych składników głównych cementu,

Tablica 7 / Table 7

PRZYBLIŻONE EMISJE CO₂ KLINKIERÓW CS I CSc W PORÓWNANIU Z KLINKIEREM PORTLANDZKIM
APPROXIMATE CO₂ EMISSIONS OF CS AND CSc CLINKERS COMPARED TO PORTLAND CLINKER

Materiał / Material	Emisja Procesowa Process emission, kg/t clinker	Ograniczenie emisji ze względu na zastosowanie nieskarbonatyzowa- nego CaO / Reduction of CO ₂ emissions due to use of non-carbo- nate CaO, kg/t clinker	Sekwestracja CO ₂ w trakcie kar- bonatyzacji / CO ₂ sequestration in carbonation, kg/t clinker	Emisja CO ₂ wynikająca z suszenia / CO ₂ emissions from drying*, kg/t clinker	Emisja CO ₂ wynikająca ze spalania paliwa / CO ₂ emissions from fuel combustion, kg/t clinker	Całkowita emisja Final emission, kg/t clinker
Klinkier portlandzki / Portland clinker [†]	550	-	-	-	350	900
Klinkier CS z surowców naturalnych CS clinker from natural raw materials	370	-	-	-	200	570
Klinkier CS z surowców odpadowych CS clinker from secondary raw materials	370	295	-	-	200	275
Klinkier CSc z surowców odpadowych CSc clinker from secondary raw materials	370	295	191	123	200	282

[†]przyjęto, że klinkier portlandzki otrzymany jest z surowców naturalnych / assumed that Portland clinker is obtained from natural raw materials

^{**} na podstawie (40) i danych własnych z Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych / based on (40) and the data from Łukasiewicz Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD FAZOWY KLINKIERÓW WOLLASTONITOWYCH
PHASES COMPOSITION OF CS CLINKERS

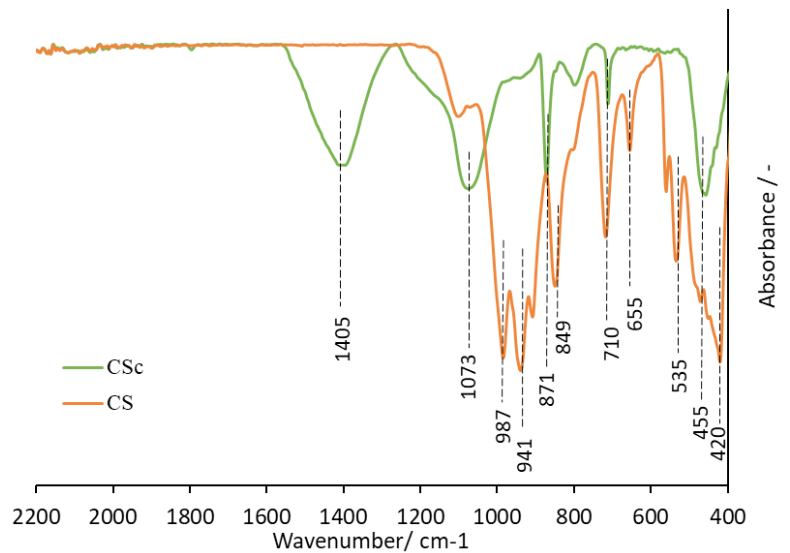
Faza / Phase	Skład fazowy, % masowy Phase composition, % by mass	
	CS	CSc
Kwarc / Quartz	6.1	4.4
Melilit / Melilite	17.5	11.4
Pseudowollastonit / Pseudowollastonite	23.2	2.6
Wollastonit / Wollastonite	0.9	-
Rankinit / Rankinite	38.6	2.1
β – C ₂ S	7.4	-
γ – C ₂ S	1.4	0.5
Kryształit / Cristobalite	1.4	1.2
Gyps / Gypsum	-	0.7
Waternit / Vaterite	-	0.8
Kalcyt / Calcite	-	40.1
Faza amorficzna / Amorphous	3.6	33.2

CS clinker from natural raw materials or Portland clinker. The production of calcined clay, currently one of the most forward-looking SCM, emits, depending on the production method, approximately 330-423 kg CO₂/t material (39). This is higher than wollastonite-based clinker, both before and after the carbonation process.

In the next stage of the study, the wollastonite clinkers were used as SCMs to partial replace Portland cement. A replacement by siliceous fly ash was tested for comparison. The results are shown in Fig. 8. The addition of wollastonite-based clinker both after [CSc]

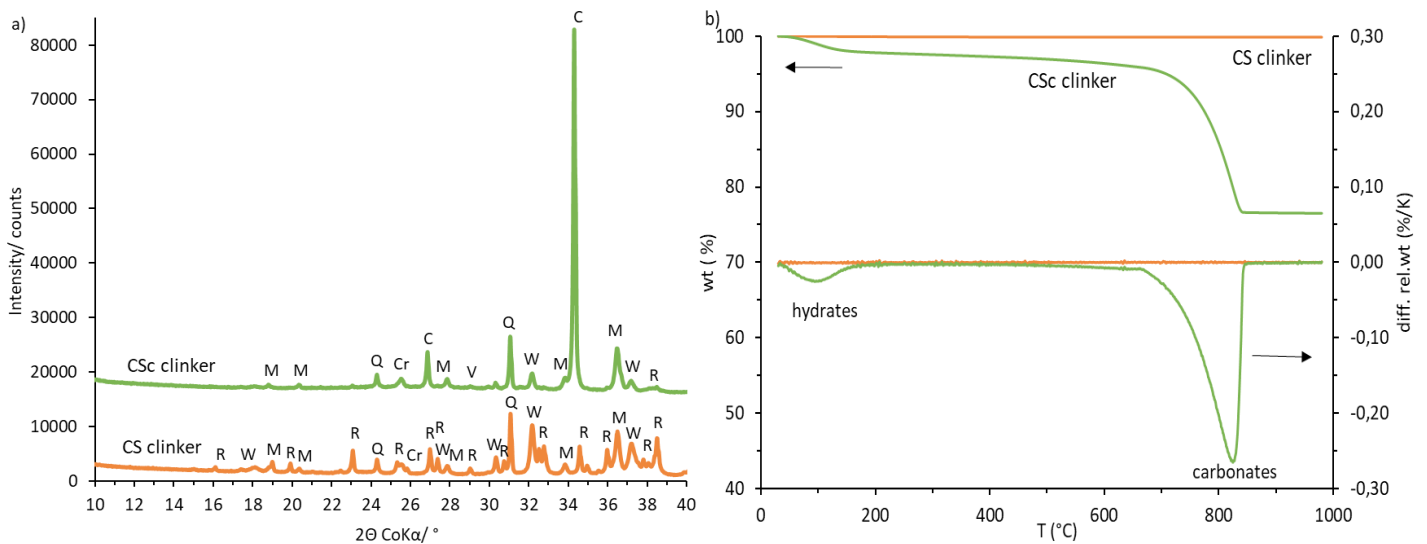
emituje w zależności od metody produkcji ok. 330 - 423 kg CO₂/t materiału (39). Jest to wartość wyższa od klinkieru wollastonitowego, zarówno przed jak i po procesie karbonatyzacji.

W kolejnym etapie badań zastosowano klinkier wollastonitowy jako składnik główny cementu częściowo zastępujący cement portlandzki. Dla porównania zbadano również dodatek popiołu lotnego krzemionkowego zastępującego częściowo cement portlandzki. Wyniki przedstawiono na rys. 8. Dodatek klinkieru wollastonitowego zarówno po [CSc], jak i przed [CS] procesem karbonatyzacji obniża wytrzymałość na ściskanie w każdym terminie w porównaniu z cementem portlandzkim. Już po 7 dniach zauważyć można niewielki wzrost wytrzymałości próbki PC-CSc w porównaniu z PC-CS. Po 28 dniach próbka PC-CSc wykazuje wyższe wytrzymałości od próbki PC-CS, podobne do wytrzymałości otrzymanych w próbce PC-FA.



Rys. 6. Widma FTIR klinkieru przed [CS] i po procesie karbonatyzacji [CSc].

Fig. 6. FTIR spectra of the clinkers before [CS] and after [CSc] carbonation.



Rys. 7. Skład fazowy XRD (a) i analiza termiczna TGA (b) klinkierów CS i CSc; W-wollastonit, R-rankinit, Q-kwarc, C-kalcyt, V- wateryt, Cr- krystobalit, M-melilit.

Fig. 7. XRD phase composition (a) and TGA thermal analysis (b) of CS and CSc clinkers; W-wollastonit, R-rankinit, Q-kwarc, C-kalcyt, V- wateryt, Cr-krystobalit, M-melilite.

4. Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski.

1. Klinkier wollastonitowy, którego głównymi fazami był pseudowollastonit [CaSiO₃, CS] oraz rankinitu [Ca₃Si₂O₇, C₃S₂], został zaprojektowany i wypalony w piecu obrotowym w skali półtechnicznej w temperaturze 1250°C. Materiał otrzymano w z surowców wtórnych.
2. Otrzymany klinkier wollastonitowy został poddany procesowi karbonatyzacji bezpośredniej w zawiesinie wodnej. Produktem tego procesu była faza amorficzna, składająca się przede wszystkim z amorficznego SiO₂ oraz węglan wapnia, w formie zarówno kalcytu, jak i waterytu.

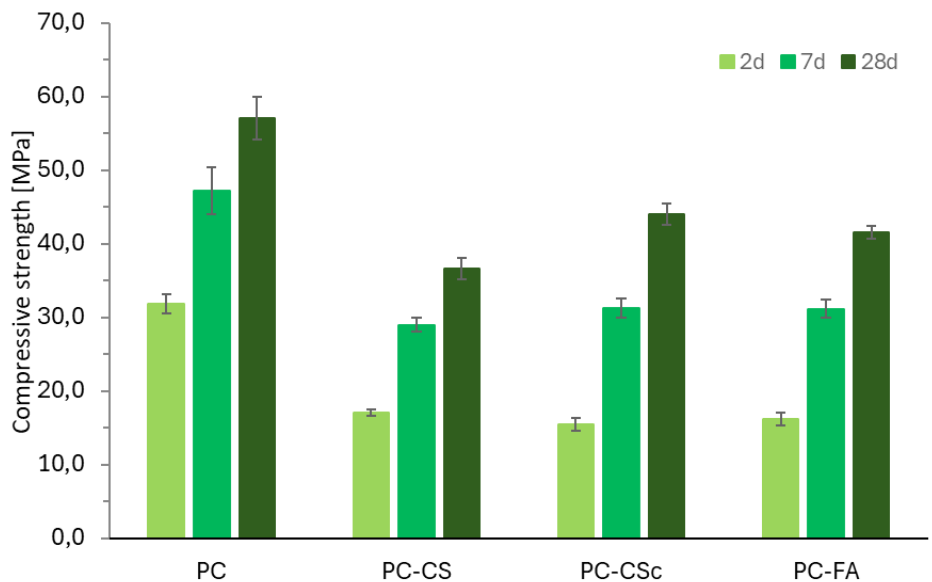
and before [CS] the carbonation process reduces the compressive strength at each time compared to plain Portland cement. Already after 7 days, a slight increase in the strength of the PC-CSc sample compared to the PC-CS can be observed. After 28 days, the PC-CSc sample shows higher strengths than the PC-CS sample, similar to the strengths obtained for the PC-FA sample.

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn from the conducted research.

1. Wollastonite-based clinker, whose main phases were pseudowollastonite [CaSiO₃, CS] and rankinite [Ca₃Si₂O₇, C₃S₂], was designed and burned in a rotary kiln at a semi-technical

- Zarówno klinkier wollastonitowy przed, jak i po procesie karbonatyzacji wykazuje obniżenie emisji CO₂ w porównaniu z klinkierem portlandzkim. 1 tona klinkieru wollastonitowego zmagazynowała 191 kg dwutlenku węgla w skarbonatyzowanym klinkierze. Ślad węglowy klinkierów przed i po procesie karbonatyzacji jest niższy niż kalcykowej gliny, co pokazuje wysoki potencjał ich stosowania jako niskiemisyjnych dodatków mineralnych.
- Obecność amorficznego SiO₂ sugeruje puzolanowe właściwości skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego, dlatego potrzebne są dalsze badania skupiające się na sprawdzeniu jego reaktywności. Cement zawierający 30% skarbonatyzowanego klinkieru wollastonitowego wykazuje podobną wytrzymałość na ściskanie jak cement z 30% dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego. Niesarbonatyzowany klinkier wollastonitowy wykazuje mniejszą wytrzymałość niż skarbonatyzowany ze względu na brak amorficznej krzemionki.
- Skarbonatyzowany klinkier wollastonitowy jest potencjalnym, innowacyjnym dodatkiem mineralnym/składnikiem głównym cementu. Z powodzeniem zademonstrowano produkcję klinkieru w skali 200 kg i jego karbonatyzację. W mieszankach z cementem portlandzkim zapewnia on wytrzymałość co najmniej tego samego rzędu, co popiół lotny.



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 2, 7 i 28d.

Fig. 8. Compressive strength of mortars after 2, 7 and 28d.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Sieci Badawczej Łukasiewicz [Łukasiewicz Research Internship 2024]. Podziękowania dla Sereny Mingione, Siham Mouhtadi, Vincenta Hallet i Alexandru Pîrvan za ich pomoc w laboratorium.

Literatura / References

- International Energy Agency. Technology Roadmap—Low-Carbon Transition in the Cement Industry; International Energy Agency: Paris, France, 2018
- D.M. Petroche, A.D. Ramirez, The environmental profile of clinker, cement, and concrete: a life cycle perspective study based on Ecuadorian data. *Buildings* **12**, 311, (2022). <https://doi.org/10.3390/buildings12030311>
- N. Mohamad, K. Muthusamy, R. Embong, A. Kusbiantoro, M. Hanafi Hashim, Environmental impact of cement production and Solutions: A review. *Mater. Today Proc.* **48**, 741–746, (2022). <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.212>
- E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers. *Cem. Concr. Res.* **114**, 27–39, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>

scale at 1250°C. The material was obtained from secondary raw materials.

- The resulting wollastonite-based clinker was treated by direct carbonation in aqueous suspension. The product of this process was an amorphous phase, which consisted mainly of amorphous SiO₂, and calcium carbonate in the form of calcite and vaterite.
- Both wollastonite-based clinker before and after the carbonation process shows a reduction in CO₂ emissions compared to Portland clinker. 1 t of wollastonite clinker stored 191 kg of carbon dioxide in the carbonated clinker. The carbon footprint of carbonated and non-carbonated CS clinker is lower than calcined clay, which indicates its high potential as an SCM.
- The presence of amorphous SiO₂ suggests pozzolanic properties of carbonated wollastonite-based clinker, so further studies focusing on verifying its reactivity are needed. The addition of 30% carbonated wollastonite-based clinker as cement replacement shows a similar performance of compressive strength than a cement with 30% siliceous fly ash addition. The non-carbonated clinker shows less contribution to strength than the carbonated one due to the lack of amorphous silica.
- Carbonated wollastonite clinker is a potential, novel SCM. The production of the clinker in the 200 kg scale and its carbonation could be successfully demonstrated. In blends with Portland cement it provides a strength contribution at least in the same order as fly ash.

Acknowledgements

Funding of this project was obtained from Łukasiewicz Research Network [Łukasiewicz Research Internship 2024]. Serena Mingione, Siham Mouhtadi, Vincent Hallet and Alexandru Pîrvan [EMPA] are acknowledged for their support in the laboratory.

5. R. Snellings, P. Suraneni, J. Skibsted, Future and emerging supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* **171**, 107199 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107199>
6. M. Wieczorek, P. Pichniarczyk, Properties of cement with the low Portland clinker and the different content of silica fly ash as well as granulated blast furnace slag. *Cem. Wapno Beton* **27**(4), 285-299, (2022). <https://doi.org/10.32047/CWB.2022.27.4.5>
7. CEMBUREAU. Cementing the European Green Deal. Reaching Climate Neutrality along the Cement and Concrete Value Chain by 2050. (2020). Available online: https://cembureau.eu/media/kuxd32gii/cembureau-2050-roadmap_final-version_web.pdf (accessed on 10 September 2024).
8. D. Elzinga, S. Bennett, D. Best, K. Burnard, P. Cazzola, D. D'Ambrosio, J. Dulac, A. Fernandez Pales, C. Hood, M. LaFrance, Energy Technology Perspectives 2015: Mobilising Innovation to Accelerate Climate Action. IEA, (2015). Available online: Energy Technology Perspectives 2015 (accessed on 10 September 2024).
9. McKinsey, Laying the Foundation for a Zero-Carbon Cement Industry. (2020). Available online: <https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/laying-the-foundation-for-zero-carbon-cement> (accessed on 15 September 2024).
10. Global Cement and Concrete Association, Concrete future. The GCCA 2050 Cement and Concrete Industry Roadmap for Net Zero Concrete. (2021). Available online: <https://gccassociation.org/concretefuture/wp-content/uploads/2021/10/GCCA-Concrete-Future-Roadmap.pdf> (accessed on 15 September 2024).
11. M. Zając, J. Skocek, M. Ben Haha, J. Deja, CO₂ mineralization methods in cement and concrete industry. *Energies* **15**(10), 3597, (2022). <https://doi.org/10.3390/en15103597>
12. M. Zając, I. Maruyama, A. Iizuka, J. Skibsted, Enforced carbonation of cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* **174**, (2023). <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107285>
13. B. Jaworska, M. Janaszek, J. Jaworski, Wpływ skarbonatyzowanych popiołów lotnych na wybrane właściwości zapraw cementowych. *Materiały Konferencji Dni Betonu 2023*, 1387-1400, (2023).
14. A. Sanna, M. Uibu, G. Caramanna, R. Kuusik, M.M. Maroto-Valer, A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 8049-8080, (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CS00035H>
15. E.R. Bobicki, Q. Liu, Z. Xu, H. Zeng, Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Prog. Energ. Combust.* **38**, 302-320, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2011.11.002>
16. S.P. Veetil, M. Hitch, Recent developments and challenges of aqueous mineral carbonation: A review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **17**, 4359-4380, (2020). <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02776-z>
17. F. Winnefeld, F. Läng, A. Leemann, Pozzolanic Reaction of Carbonated Wollastonite Clinker, *ACT* **21**, 631-642, (2023). <https://doi.org/10.3151/jact.21.631>
18. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2022: U.S. Geological Survey. (2022). <https://doi.org/10.3133/mcs2022>
19. Wollastonite - Wikipedia, (accessed on 15 September 2024).
20. A. Leemann, F. Winnefeld, B. Münch, F. Lang, Carbonated wollastonite - An effective supplementary cementitious material?. *J. Microsc.* **286**(2), 120-125, (2022). <https://doi.org/10.1111/jmi.13067>
21. B. Xu, B. Lothenbach, F. Winnefeld, Influence of wollastonite on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements. *Cem. Concr. Res.* **131**, 106012, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106012>
22. H. Huang, R. Guo, T. Wang, X. Hu, S. Garcia, M. Fang, Z. Luo, M. Maroto-Valer, Carbonation curing for wollastonite-Portland cementitious materials: CO₂ sequestration potential and feasibility assessment. *J. Clean. Prod.* **211**, 830-841, (2019). [10.1016/j.jclepro.2018.11.215](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.215)
23. V. Atakan, S. Sahu, S. Quinn, X. Hu, N. DeCristofaro, Why CO₂ matters – advances in a new class of cement. *ZKG Intern.* **3**, (2014).
24. S. Sahu, S. Quinn, V. Atakan, N. DeCristofaro, G. Walenta, CO₂ Reducing Cement Based on Calcium Silicates. *International Congress on the Chemistry of Cement 2014*, (2014).
25. S. Sahu, R.C. Meininger, Sustainability and Durability of Solidia Cement Concrete. Based on alternative CO₂-functional cement chemistry. *Concr. Intern.* **42**, 29-34, (2020).
26. M. Cisiński, G. Biava, F. Winnefeld, Ł. Sadowski, M.B. Haha, M. Zając, Carbonated calcium silicates as pozzolanic supplementary cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **443**, 137764, (2024). [10.1016/j.conbuildmat.2024.137764](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137764)
27. W. Ashraf, J. Olek, Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials. *J. Mater. Sci.* **51**, 6173-6191, (2016). <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9909-4>.
28. EN 197-1: Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements
29. EN 196-2: Method of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement
30. ISO 10694: Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)
31. EN 196-6: Methods of testing cement - Part 6: Determination of fineness
32. D. Jansen, C. Stabler, F. Götz-Neunhoeffler, S. Dittrich, J. Neubauer, Does ordinary Portland cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. *Powd. Diff.* **26**(1), 31-38, (2011). [doi:10.1154/1.3549186](https://doi.org/10.1154/1.3549186)
33. EN 196-1: Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength
34. M. Handke, Vibrational Spectra, Force Constants, and Si-O Bond Character in Calcium Silicate Crystal Structure. *J. Appl. Spectr.* **40**(6), 871-877, (1986). [doi:10.1366/0003702864508322](https://doi.org/10.1366/0003702864508322)
35. I.F. Saez Del Bosque, S. Martinez-Ramirez, M.T. Blanco-Varela, FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Constr. Build. Mater.* **52**, 314-323, (2014). [10.1016/j.conbuildmat.2013.10.056](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.056)
36. L. Fernandez-Carrasco, D. Torrens-Martin, L.M. Morales, S. Martinez-Ramirez, Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials. *Infrared Spectroscopy*, 369-382, (2012). <https://doi.org/10.5772/36186>
37. T. Baran, M. Ostrowski, H. Radelczuk, P. Francuz, The methods of Portland cement clinker production assuring low CO₂ emission. *Cem. Wapno Beton* **21**(6), 389-395, (2016).
38. T. Baran, The use of waste and industrial by-products and possibilities of reducing CO₂ emission in the cement industry – industrial trials, *Cem. Wapno Beton* **25**(3), 169-184, (2021). <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.3.1>
39. G. Plusquellec, A. Babaahmadi, E. L'Hopital, U. Mueller, Activated clays as supplementary cementitious material (RISE Report 2021:25). RISE Research Institutes of Sweden, (2021).
40. Wskaźniki emisyjności CO₂, SO₂, NO_x, CO i pyłu całkowitego dla energii elektrycznej na podstawie informacji zawartych w Krajowej bazie o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancji za 2022 rok, Zespół Zarządzania Krajową Bazą KOBiZE (2023), Available online: Ósmy Raport rządowy i Piąty Raport dwuletni w sprawie zmian klimatu (accessed on 15 September 2024).