

Applicability analysis of carbondioxide conversion capture materials produced by desulfurization gypsum for cement admixture

Hye-Jin Yu, Young-Jun Lee, Sung-Kwan Seo[†], Yong-Sik Chu and Woo-Sung Yum

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Carbon Neutral Materials Center, Jinju 52851, Korea

(Received March 17, 2023)

(Revised March 28, 2023)

(Accepted April 7, 2023)

Abstract In this study, microstructure and basic property analysis of DG (Desulfurization gypsum) and CCMs (Carbondioxide conversion capture materials) made by reacting CO₂ with DG were conducted to analyze applicability as a cement admixture. The main crystalline phases of DG were CaO and CaSO₄, and CCMs were CaSO₄, CaCO₃, Ca(OH)₂ and CaSO₄·H₂O. As a result of particle size analysis, the difference in average particle sizes between the two materials was about 7 μm. No major heavy metals were detected in the CCMs, and as a result of TGA, the CO₂ decomposition of CCMs was more than twice as high as that of DG. Therefore, it was judged that CCMs could be used as a cement admixture through optimization of manufacturing conditions. As a results of measuring the strength behavior of DG and CCMs mixture ratios, the long-term strength of CCMs-mixed mortar was higher, and this is due to the filler effect of CaCO₃ in CCMs.

Key words Mineral carbonation, Desulfurization gypsum, Carbondioxide conversion capture materials, Cement admixture

시멘트 혼합재로서 정유사 탈황석고를 활용하여 제조한 탄산화물의 적용성 분석

유혜진, 이영준, 서성관[†], 추용식, 염우성

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터, 진주, 52851

(2023년 3월 17일 접수)

(2023년 3월 28일 심사완료)

(2023년 4월 7일 게재확정)

요약 본 연구에서는 탈황석고(DG)에 이산화탄소를 반응시켜 만든 탄산화물(CCMs)의 시멘트 혼합재로서 적용 가능성 분석을 위해 탈황석고와 탄산화물의 미세구조 및 기초물성 분석을 실시하였다. 탈황석고의 경우 CaO 및 CaSO₄가, 탄산화물의 경우 CaSO₄, CaCO₃, Ca(OH)₂ 및 CaSO₄·H₂O 결정상이 주 결정상으로 나타났으며 입도분석 결과 두 재료의 평균 입자 크기의 차이는 약 7 μm로 나타났다. 또한 탄산화물은 폐기물공정시험기준에 따른 중금속 용출시험 결과 주요 중금속이 불검출되었으며 열중량 분석 결과 탈황석고에 비해 CO₂ 분해가 2배 이상 나타난 것으로 보아 설비 운전 조건 최적화를 통해 건설 소재 원료로 활용 가능할 것이라 판단된다. 탈황석고와 탄산화물의 함량별 강도 거동 측정 결과 탄산화물 혼입 모르타르의 장기강도가 더 높은 것으로 나타났으며 이는 탄산화물에 존재하는 CaCO₃의 충전제 효과 때문인 것으로 나타났다.

1. 서론

급속한 산업발달로 인해 인류의 삶의 질은 매우 향상되었으나, 각종 산업 공정에서 발생하는 폐기물 및 환경오염에 의한 문제가 극심해짐에 따라 이를 해결하기 위한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 또한 전 세계적으로 이산화탄소 배출량 감소에 대한 인식의 증가로 세계적인 탄소 중립에 대한 계획을 수립하고 수행하고 있

으며, 우리나라에서도 2030 국가 온실가스 감축 목표(Nationally Determined Contribution, NDC) 및 2050 장기 저탄소 발전 전략(Long-term low greenhouse gas Emission Development Strategies, LEDES)에 따라 탄소포집·활용·저장 기술(Carbon Capture Utilization and Storage, CCUS)에 대한 개발이 이어지고 있다[1-3]. 그중 광물 탄산화(Mineral Carbonation) 기술은 이산화탄소를 탄산염으로 전환시킴으로써 효과적으로 이산화탄소를 고정하는 기술을 말하며, 최종 산물인 탄산칼슘(CaCO₃) 등의 이산화탄소전환 탄산화물(Carbondioxide conversion Capture Materials, CCMs)은 다양한 산업 분야에 활용

[†]Corresponding author
E-mail: ssk@kicet.re.kr

될 수 있다는 장점이 있다. 또한 콘크리트 주재료인 시멘트 제조 공정에서 전 세계 이산화탄소 배출량의 5~7%가 발생하고 있어[4] 시멘트 사용량을 줄임으로써 탄소 저감 효과를 기대할 수 있어 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용에 따른 시멘트 대체재에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

한편 정유공장에서는 잔사유 열분해 공정(Delayed Coking Unit, DCU)을 통해 경질유분과 석유 코크스가 생산된다. 생산된 석유 코크스는 순환 유동층 연소(Circulating Fluidized Bed Combustion, CFBC) 보일러의 연료 등으로 사용되며, 보일러의 연소온도는 약 800~900°C이다. 아울러 순환 유동층 연소 보일러의 연소 과정에서 석유 코크스에 함유된 황화물이 배출되는데 이를 제거하기 위해 석회석을 투입한다. 투입한 석회석은 탈탄산되어 생석회(CaO)로 전환되고, 전환된 생석회가 석유 코크스 중에 포함된 유황 성분과 반응하여 석고 형태로 배출되는데 이를 탈황석고(Desulfurization Gypsum, DG)라 한다. 정유공장 발생 탈황석고의 주요 결정상은 무수석고(CaSO₄)와 생석회(CaO)이며, 이는 콘크리트용 고로 슬래그 미분말, 슬래그시멘트 제조 시 부원료 등으로 사용되고 있다. 그러나 미반응 생석회(Free CaO)에 의한 급결 현상 발생 등으로 인해 시멘트 혼합재료의 사용이 제한적인 실정이다[5]. 이에 국내 W사에서는 온실가스 저감 및 탈황석고의 활용성 증대를 위해 광물 탄산화 기술을 적용한 탄산화공정설비(5톤/일 규모의 Pilot Plant)를 구축하여 탄산화물을 제조하였다. 제조된 탄산화물은 탈황석고의 미반응 CaO가 CO₂와 반응하여 생성된 CaCO₃ 및 CaSO₄ 결정 등으로 이루어져 있으며, 이때 탄산화물의

탄산화율은 탈황석고의 탄산화율은 52.7% 수준이었다. 따라서 본 연구에서는 탈황석고와 탄산화물의 물리·화학적 특성 분석을 통해 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용 가능성에 대해 검토하고자 하였다. 아울러 탄산화물의 혼합비율을 제어하여 모르타르 강도 특성을 측정 한 후 일반 포트랜드 시멘트(OPC)를 사용한 모르타르의 강도 특성과 비교하여 효율적인 탄산화물 배합을 조사·검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 시멘트 혼합재로서 탈황석고와 탄산화물의 적용성 분석을 위해 국내 H사의 배연탈황 과정에서 부산되는 탈황석고를 사용하였다. 탄산화물의 경우 국내 W사에서 Fig. 1 탄산화물 제조공정도에 나타난 바와 같이 탈황석고에 이산화탄소를 반응시켜 제조한 것을 사용하였다.

탈황석고 및 탄산화물의 기초물성 파악을 위해 화학성분, 결정상, 입도 특성 분석 및 미세구조 관찰을 실시하였다. 화학성분 분석을 위해 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES 8300, Perkin Elmer사, USA)를 이용하였으며, X-선 회절 분석기(XRD, D/MAX-3000, Rigaku사, JAPAN)와 주사전자현미경(SEM, SM300, Topcon사, JAPAN) 및 입도분석기(PSA, LA-950V2, Horiba사 JAPAN)를 이용하여 각 시료의 결정상, 입도 특성 및 미세구조 분석을 실시하였다. 또한 폐기물공정시험기준에 따라 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP-OES, optima 5300DV,

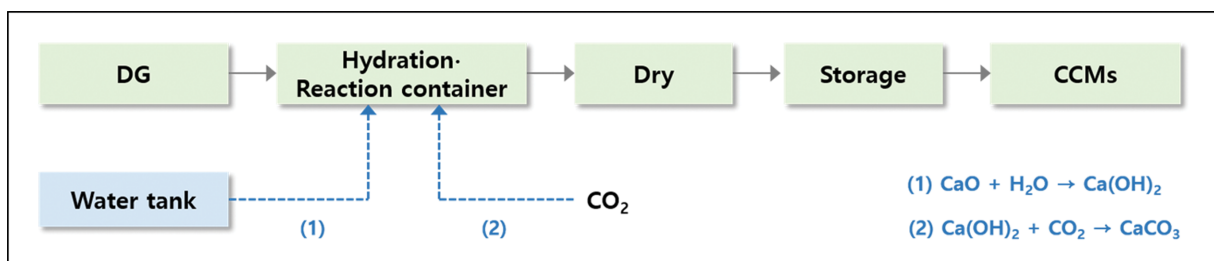


Fig. 1. Schematic diagram of CCMs manufacturing process (W Co., Ltd.).

Table 1
Mixture proportions of mortar containing DG and CCMs

Type	Cement (%)	DG (%)	CCMs (%)	S/C ratio	W/C ratio
OPC	100	-	-		
G-5%	95	5	-		
G-10%	95	10	-		
C-5%	90	-	5	3.0	0.5
C-10%	90	-	10		
C-15%	85	-	15		
C-20%	80	-	20		

Perkin Elmer사, US)를 이용하여 중금속 용출량 분석을 수행하였다.

탈황석고를 사용하여 제조한 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용성을 검토하기 위하여 탄산화물 혼합량을 0%(OPC), 5%, 10%, 15% 및 20%로 제어한 후 제작한 모르타르의 응결시간, 플로우 및 압축강도를 측정하였으며, 탈황석고와 탄산화물의 시멘트 혼합재로서 적용 성능을 비교하기 위해 함량을 각각 5%, 10% 비율로 시멘트와 혼합하여 모르타르 플로우와 압축강도 변화를 분석하였다. 모르타르 제조와 압축강도 시험은 KS L ISO 679(시멘트의 강도 시험방법)에 준하여 실시하였으며 모든 배합에서 물/시멘트(W/C) 비와 잔골재/시멘트(S/C) 비는 일정하게 제어하였고 그 배합을 Table 1에 나타내었다. 모르타르의 응결 시간은 KS L 5108(비카트 침에 의한 수경성 시멘트의 응결 시간 시험 방법)에 준하여 실시하였으며, 플로우는 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1. 탈황석고 및 탄산화물 기초물성 분석

탈황석고와 탄산화물은 각각 국내 H사 및 W사에서 입수하여 사용하였으며, Table 2에서와 같이 주요 화학 성분으로 CaO 및 SO₃ 등이, 미량성분으로 SiO₂ 및 Al₂O₃

등이 검출되었다. 특히 탄산화물의 강열감량은 22.5% 수준으로 탈황석고(10.0%)에 비해 2배 이상 높게 나타났다. 이는 탄산화물 제조를 위해 주입한 CO₂ 가스가 탈황석고의 미반응 CaO와 광물탄산화 반응하여 생성된 CaCO₃ 결정의 열분해에 의한 것으로 판단되었다. 즉, W사 탄산화공정설비에서 탄산화물의 생성이 원활하게 이루어진 결과로 추정되었다.

X선 회절 분석기를 이용한 결정상 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 탈황석고의 경우 CaO 및 CaSO₄의 상이, 탄산화물의 경우 CaCO₃, CaSO₄, Ca(OH)₂, CaSO₄·H₂O 등의 상이 관찰되었다[6-10]. 또한 탈황석고 XRD 패턴에서 나타난 다수의 CaO 및 CaSO₄ 피크는 ICP-OES 분석 결과 나타난 높은 CaO 및 SO₃ 함량을 설명할 수 있는 결과로 판단되었다. 탄산화물에서 관찰되는 CaSO₄·H₂O 피크는 탄산화물에 존재하는 CaSO₄와 H₂O가 반응하여 생성된 결과로 보이며[11], Ca(OH)₂ 피크는 탈황석고의 반건식 광물탄산화 과정 이후 잔류한 미반응 CaO와 H₂O가 결합하여 생성된 것으로 사료된다[12]. 따라서 탈황석고에 존재하는 미반응 CaO의 효율적·경제적 탄산화를 위해 탄산화공정설비의 운전 조건 최적화를 통한 Ca(OH)₂ 및 CaSO₄·H₂O 결정 제어가 필요할 것으로 판단된다.

주사전자현미경을 이용한 미세구조 관찰 결과 탈황석고의 탄산화반응을 통해 CaCO₃가 생성(Fig. 3(b))된 것으로 추정되나, 결정성장이 충분히 이루어지지 않아 탈황석고 대비 비표면적이 증가할 것으로 판단되었다. 특

Table 2
Chemical composition of DG and CCMs (Unit: wt%)

	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	LOI
DG	49.6	31.7	5.06	1.08	0.80	0.52	0.30	0.19	10.0
CCMs	42.9	27.7	4.15	0.78	0.63	0.39	0.24	0.14	22.5

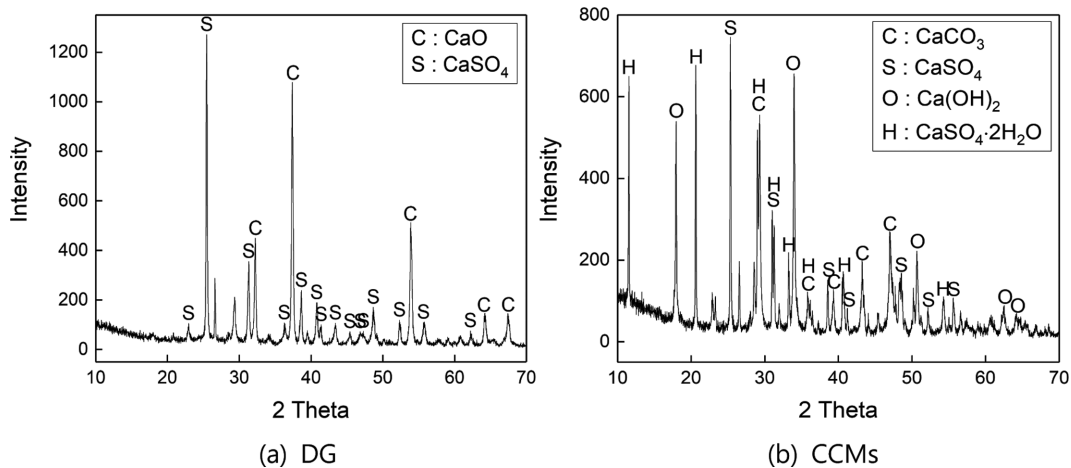


Fig. 2. XRD patterns of DG and CCMs.

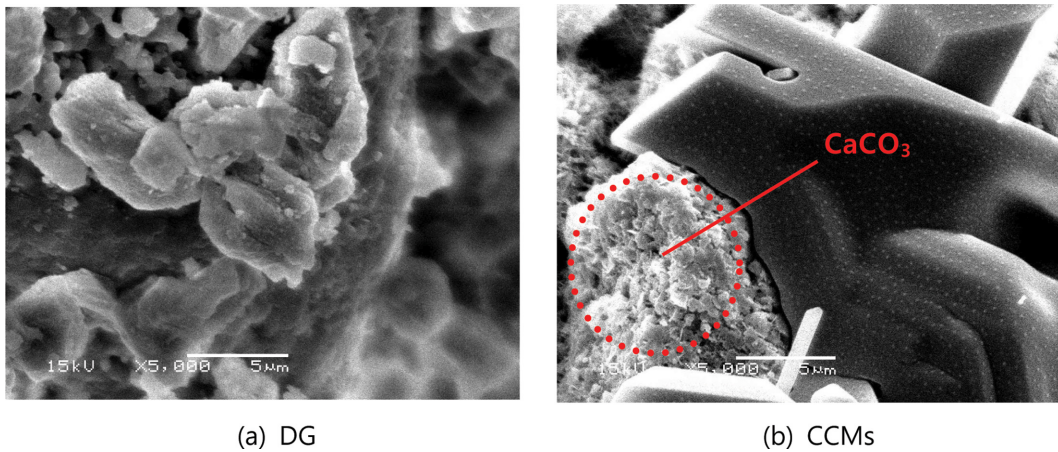


Fig. 3. SEM images of (a) DG and (b) CCMs.

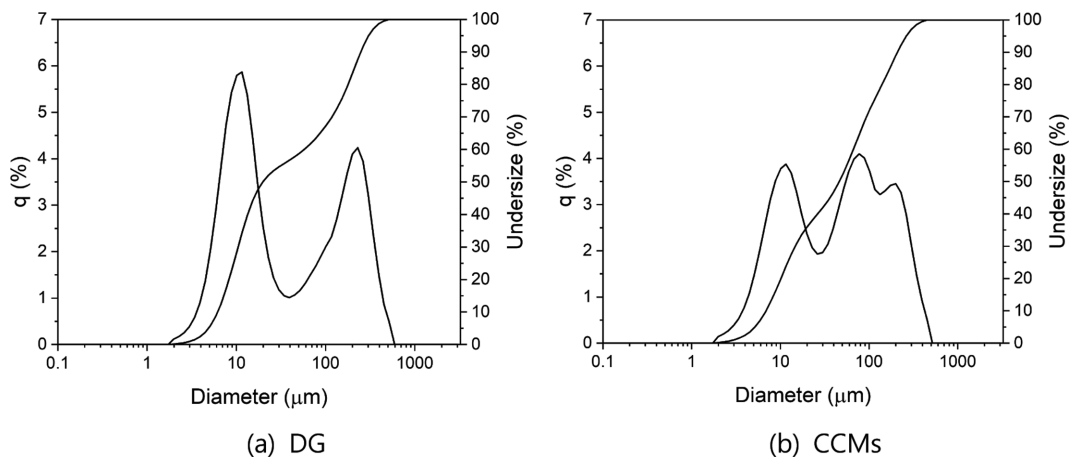


Fig. 4. PSA results of (a) DG and (b) CCMs.

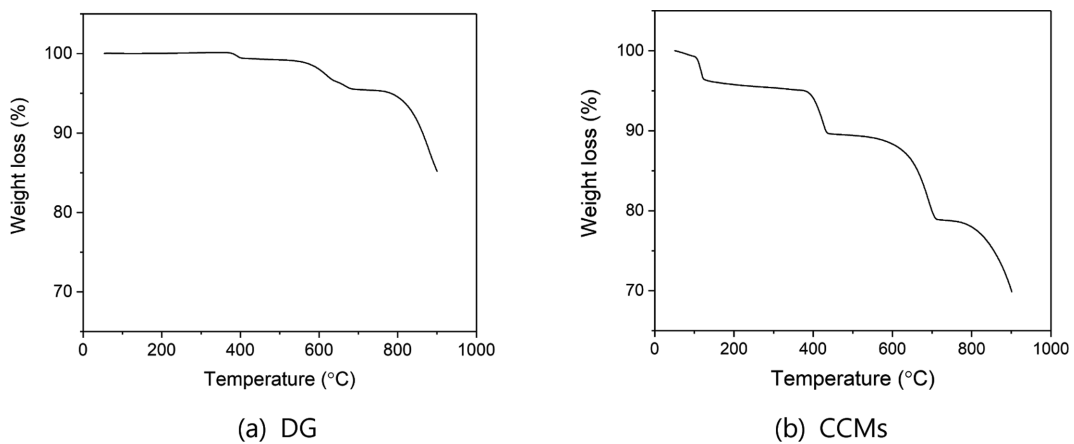


Fig. 5. TGA curve of (a) DG and (b) CCMs.

히 비표면적의 경우 시멘트 혼합재로 적용 시 작업성에 영향을 미칠 수 있는 인자로서, 향후 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용을 위해 고려되어야 할 특성으로 사료되었다.

입도 분석기를 이용한 탈황석고 및 탄산화물의 입도 분석 결과, 시료의 평균 입자 크기는 각각 85 μm, 78

μm로 나타났다. 아울러 입도 분포의 경우 탈황석고는 10 μm 및 230 μm 2그룹으로 분포되어 있으며, 탄산화물은 10 μm, 80 μm 및 200 μm 전후의 3그룹으로 구성되어 있는 것으로 추정되었다(Fig. 4 참조). 각 시료 간 입도 분석 결과의 차이는 탈황석고의 탄산화 반응에 따

Table 3
Result of heavy metal leaching test

	Pb	Cd	Hg	As	Cu	Cr ⁶⁺
DG	ND*	ND	ND	ND	ND	ND
CCMs	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*ND: Non-detected

른 CaCO₃ 결정생성에 기인한 것으로 판단되었다. 그러나 탈황석고 내에 미연소된 Pet-coke 입자가 미량 존재하여 입도 분석 시 시편 채취 방법에 따른 편차가 다소 발생하는 경향을 나타내어 반복 실험을 통한 분석 결과의 신뢰성 확보가 중요할 것으로 사료되었다.

Figure 5에서와 같이 탈황석고 및 탄산화물의 열중량 분석결과 600~800°C 구간에서 탄산화물의 CO₂ 분해가 탈황석고에 비해 2배 이상 발생한 것으로 나타났으며, 이는 탈황석고의 미반응 CaO가 주입된 이산화탄소와 반응하여 CaCO₃ 결정이 생성됨을 확인할 수 있는 결과로 판단되었다[13].

또한 폐기물공정시험기준에 따른 중금속 용출시험 결과 Pb, Cd, Hg, As, Cu 및 Cr⁶⁺ 등의 중금속이 불검출된 것으로 확인되었으며(Table 3), 이는 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용 가능성을 확인할 수 있는 결과로 사료되었다.

상기 실험 결과들을 통해 탄산화공정설비를 이용한 탈황석고의 반건식 탄산화 반응이 원활하게 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, 설비 운전 조건 최적화를 통해 시

멘트 혼합재 등, 건설 소재 원료로 활용 가능할 것이라 판단되었다.

3.2. 혼합 모르타르 특성 분석

탈황석고 및 탄산화물 혼합 시멘트의 물리적 특성을 검토하기 위해 모르타르 응결시간, 플로우 및 압축강도를 측정하였다.

비카트 침을 사용한 탄산화물 함량별 시멘트 응결 시험 결과를 Table 4에 나타내었다. 탄산화물 함량이 증가할수록 모르타르의 응결 시간이 감소하는 경향을 보였으며 특히 탄산화물 15% 이상 혼합 조건에서 초결은 OPC 대비 큰 폭으로 감소하였다. 이는 탄산화물에 존재하고 있는 석고류(CaSO₄, CaSO₄·2H₂O)의 초기 수화 반응성 및 비표면적 증가에 따른 작업성 하락의 결과로 판단되었다. 아울러 KS L 5201에 따른 OPC 응결 기준은 초결 60분 이상, 종결 10시간 이내로, 탄산화물 혼합 조건에서 KS 기준을 충분히 만족하는 것을 확인할 수 있었다.

탄산화물을 시멘트 혼합재로 적용할 경우 모르타르 작업성을 OPC와 비교하기 위해 모르타르 플로우 시험을 실시하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 시험 결과 모든 탄산화물 혼합 조건에서 OPC 대비 플로우 값이 탄산화물 20% 혼합 조건을 제외한 조건에서 10% 이내로 소폭 감소하는 경향을 나타내어 비교적 양호한 작업성을 나타내는 것으로 판단되었다.

OPC, 탈황석고 및 탄산화물 혼합 모르타르의 강도 거

Table 4
Cement setting time of different CCMs mixture ratio

	OPC	C-5 %	C-10 %	C-15 %	C-20 %
Initial setting time (min)	270	260	230	205	190
Final setting time (hr:min)	4:30	4:15	4:15	4:00	3:45

Table 5
Flow values of different CCMs mixture ratio

	OPC	C-5 %	C-10 %	C-15 %	C-20 %
Flow (mm)	209	204	197	196	184
Percentage (%)	100	97.6	94.3	93.8	88.1

Table 6
Flow and compressive strength test values of different DG and CCMs mixture ratio

Type	Flow (mm)	Compressive strength (MPa)			
		1 day	3 days	7 days	28 days
OPC	223	14.8	37.9	47.1	59.2
G-5 %	220	10.9	29.7	44.3	56.2
C-5 %	217	10.7	32.7	44.3	57.5
G-10 %	217	10.6	23.1	30.8	44.0
C-10 %	201	9.0	24.9	33.7	50.1

동 특성을 비교하여 탄산화물의 시멘트 혼합제로서 적용성 평가를 위해 각 재료의 함량별 플로우 및 압축강도 시험을 실시하였으며 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

플로우 시험 결과 탄산화물 혼합 시 탈황석고 대비 작업성이 낮은 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었으나, 압축강도 시험의 결과는 탄산화물 혼합 시 탈황석고 혼합 모르타르 대비 높은 강도 경향을 나타내었다. 압축강도 시험은 재령 1, 3, 7 및 28일에 수행하였으며 OPC 조건에서 압축강도는 재령 일별로 각각 14.8, 37.9, 47.1, 59.2 MPa로 나타났다. 또한 탈황석고 5% 혼합 조건에서는 10.9, 29.7, 44.3, 56.2 MPa, 탄산화물 5% 혼합 조건에서는 10.7, 32.7, 44.3, 57.5 MPa로 측정되었다. 아울러 탈황석고 10% 혼합 조건에서 10.6, 23.1, 30.8, 44.0 MPa, 탄산화물 10% 혼합 조건에서는 9.0, 24.9, 33.7, 50.1 MPa로 측정되었다. 압축강도 시험 결과 같은 비율의 혼합 조건에서 탈황석고 혼합물이 탄산화물 혼합물에 비해 초기 강도는 높게 나타났으며 이는 탈황석고에 존재하는 미반응 CaO의 빠른 수화 속도에 기인하는 것으로 추정되었다. 반면 장기강도는 탄산화물 혼합 시 더 높게 나타났으며 이는 탄산화물의 CaCO₃가 미세공극 내의 충전제 역할을 하여 높은 강도를 보인 것으로 판단되었다[14,15].

탈황석고 및 탄산화물을 혼합한 모든 비율에서 OPC 보다 낮은 플로우 및 압축강도를 나타내었으나 탄산화물 혼입 배합이 탈황석고 대비 물성 발현이 양호한 것으로 나타났으며 탄산화물 5% 혼입 시 가장 OPC에 가까운 강도 거동을 보였다. 즉, 탄산화물은 적용 시멘트 특성에 맞춘 설비 운전 조건 제어를 통해 시멘트 혼합재 등의 건설 소재 원료로 활용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄산화물의 시멘트 혼합재 적용 가능성 검토를 위해 탈황석고에 이산화탄소를 주입하여 탄산화물을 제작하였으며 탈황석고와 탄산화물의 결정성 분석 및 미세구조를 관찰하여 기초물성을 측정하였다. 또한 다른 비율의 탈황석고 및 탄산화물 함량별 강도 거동을 측정하여 OPC와 가장 유사한 특성을 나타내는 배합을 추정하였으며, 상기 분석을 통한 연구 결과는 다음과 같다.

탈황석고의 주 결정상은 CaO 및 CaSO₄이며, 탄산화물의 경우 CaCO₃, CaSO₄, Ca(OH)₂ 및 CaSO₄·H₂O로 나타났다. 탄산화물의 Ca(OH)₂와 CaSO₄·H₂O 상은 탈황석고에 이산화탄소를 주입하는 과정에서 첨가되는 H₂O에 의한 것으로 실증설비 운전 최적화를 통한 결정 제어 가 필요한 것으로 나타났다.

탈황석고와 탄산화물의 평균 입자 크기 차이는 약 7 μm

로 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 열중량 분석 결과 탄산화물의 탈탄산율이 탈황석고 대비 대폭 증가함을 통해 이산화탄소 포집을 확인할 수 있었으며 중금속 용출시험 결과 중금속이 불검출되었으므로 효과적인 광물 탄산화 기술이 적용된 건설 소재 원료로써 사용이 가능할 것으로 판단되었다.

다양한 함량의 탈황석고 및 탄산화물 강도 거동 측정 결과 탄산화물 혼입 모르타르는 탈황석고 혼입 배합 대비 낮은 초기강도와 높은 장기 압축강도를 나타내었으며 이는 탈황석고의 미반응 CaO의 빠른 수화와 탄산화물에 존재하는 CaCO₃의 충전제 효과에 기인한다.

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부의 규제자유특구혁신사업육성 지원에 의한 연구임.

References

- [1] C.W. Hargis, I.A. Chen, M. Devenney, M.J. Fernandez, R.J. Gilliam and R.P. Thatcher, "Calcium carbonate cement: A carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technique", *J. Mater.* 14 (2021) 2709.
- [2] M.G. Lee, D.W. Kang, H.Y. Jo and J.W. Park, "Carbon dioxide utilization with carbonation using industrial waste-desulfurization gypsum and waste concrete", *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 18 (2016) 407.
- [3] M. Zajac, J. Skocek, M. B. Haha and J. Deja, "CO₂ mineralization methods in cement and concrete industry", *Energies.* 15 (2022) 3597.
- [4] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei and A. Bahadori, "Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry", *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 142.
- [5] J.S. Choi, P.S. Jang and Y.J. Jo, "Experimental study on the application of concrete admixture using the EAF reduction slag", *JKAIS* 15 (2014) 6890.
- [6] L. Ma, B. Zhao, H. Shi, F. Sha, C. Liu, H. Du and J. Zhang, "Controllable synthesis of two CaO crystal generations: precursors' synthesis and formation mechanisms", *CrystEngComm.* 19 (2017) 7132.
- [7] A.M. Moncea, A.M. Panait, G. Deák and G. Poteras', "Binder microstructures developed during the hydration process in the system portland cement - calcium aluminate cement - calcium sulfate", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1812 (2016) 71.
- [8] G. Taglieri, V. Daniele, G.D. Re and R. Volpe, "A new and original method to produce Ca(OH)₂ nanoparticles by using an anion exchange resin", *Adv. Nano Res.* 4 (2015) 17.
- [9] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, F. Zenikheri, L. Foughali and A. Cuechi, "Preparation and characterization of membranesupports for microfiltration and ultrafiltration usingkaolin (DD2) and CaCO₃", *Desalination*

- Water Treat. 57 (2016) 5258.
- [10] S.C. Hou and L. Xiang, "Influence of activity of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on hydrothermal formation of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ whiskers", J. Nanomater. 2013 (2013) 2.
- [11] L. Shen, H. Sippola, X. Li, D. Lindber and P. Taskinen, "Thermodynamic modeling of calcium sulfate hydrates in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system from 273.15 to 473.15 K with extension to 548.15 K", J. Chem. Eng. Data. 64 (2019) 2697.
- [12] I. Fujii, M. Higano, J. Jamada and K. Tsuchiya, "Studies of an energy storage system by use of the reversible chemical reaction: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$ ", Sol. Energy 34 (1985) 367.
- [13] S. Lin, T. Kiga, Y. Wang and K. Nakayama, "Energy analysis of CaCO_3 calcination with CO_2 capture", Energy Procedia. 4 (2011) 356.
- [14] M. Ali, M.S. Abdulla and S.A. Saad, "Effect of calcium carbonate replacement on workability and mechanical strength of portland cement concrete", Adv. Mat. Res. 1115 (2015) 137.
- [15] J. Yang, "Effect of Nano- CaCO_3 on concrete compressive strength", IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 371 (2019).