

액상-기상 반응법에 의한 탄산칼슘 미분말의 합성과 형상제어

민경소·최상훈

한양대학교 무기재료공학과

(1991년 1월 14일 접수)

Synthesis and Shape Control of Calcium Carbonate Fine Powders by Liquid-Gas Reaction Method

K.S. Min and S.H. Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang Univ.

(Received January 14, 1991)

요 약

CaO, Ca(OH)₂ 현탁액에 CO₂ gas를 불어 넣어 미립의 탄산칼슘 분말을 합성하고 각 조건에서 형상을 검토하였다. 용매로서 물을 사용한 경우 0.03 μ m 정도의 매우 미세한 calcite 입자들의 응집체를 얻었고, methanol을 사용한 경우 흡인여과의 유무에 따라 얇은 판상의 비정질과 구형의 vaterite를 얻었다. ethanol을 사용한 경우에는 반응이 일어나지 않았지만, ethanol에 ethylene glycol을 첨가하면 구형의 vaterite로 되었다.

ABSTRACT

Calcium carbonate fine powders were synthesized by blowing CO₂ gas in CaO or Ca(OH)₂ suspension, and the shapes of powders obtained were examined for each synthetic condition. When water was used as a solvent, ultrafine calcite powders with the average size of ~0.03 μ m were obtained. When synthesized using methanol as a solvent, amorphous phase and spherical vaterite phase were obtained by suction filtering and non-filtering, respectively. Reaction did not occur in ethanol medium, but spherical vaterite phase was obtained by adding ethylene glycol in ethanol.

1. 서 론

재현성과 신뢰성이 높은 ceramics 제품을 얻기 위해서는 출발원료의 형상제어가 매우 중요하고¹⁾, 현재 이러한 관점에서 출발원료의 제조에 대한 많은 연구가 진행중이다^{2,3)}. 또한 재료에 대한 요구도 다양화 되어졌고, 동시에 고성능화, 고기능화 되고 있으며 사용조건도 극히 가혹하

게 되었고, 또 복합재료를 제조해야 할 필요성이 생기게 되었으며, 그 하나로 무기분체를 강화재로 혼합시켜 각종 유용한 복합재료를 제조하고 있다⁴⁾.

무기분체의 역할은 원 재료의 유용한 특성을 한층 현저히 증가시키는 보강재로서의 역할과, 증량재로서의 역할로 대별할 수 있으며, 복합효과는 입자의 형상, 크기, 입도분포 등에 큰 영향을 받는다. 따라서 입자의 형상, 크

기, 입도분포 등을 각각의 사용목적에 맞게 제어해야 한다.

각종 기능발현에 이용되고 있는 무기분체중 탄산칼슘은 가격이 싸고, 고백색도, 불활성, 불연성 등의 우수한 특성을 가지고 있으므로⁶⁾ 고무, 플라스틱, 도료, 종이, 접착제 등에 무기 filler로서 다량 사용되어져 왔으며, 최근에는 filler 외에 흡착제, 의약품 첨가제, 식품 첨가제와 같은 새로운 기능성 재료로서 기대되어지고 있다⁶⁾.

일반적으로 탄산칼슘을 고분자재료에 배합하면, 복합화에 의한 탄성률, 치수안정성 등은 개선되지만, 인장강도, 충격강도 등의 기계적특성과 유동성의 저하에 따른 성형 가공성이 나빠진다. 이것의 원인은 고분자재료와 탄산칼슘 계면과의 친화성이 결여되어 분산성이 저하하기 때문으로, 이를 위해 탄산칼슘의 표면처리를 하지만 이는 분체자신의 표면에너지를 저하시키는 역효과도 있다⁷⁾. 따라서 표면처리를 하지 않아도 미세한 1차입자의 상태를 유지하는 초미분체(입경 0.02 μ m)입자에 대한 연구와 기존 결정성 탄산칼슘과 다른 특성이 기대되어지는 비정질 탄산칼슘에 대한 연구가 기대되고 있다.

탄산칼슘은 제조법의 차이에 따라 석회석을 직접 분쇄한 중질 탄산칼슘과 화학적 방법에 의해 제조된 경질 탄산칼슘으로 나누어지며⁸⁾, 중질 탄산칼슘은 순도, 형상,

크기, 입도분포 등을 조절하는 것이 어려우나, 경질 탄산칼슘은 합성반응을 조절함에 의해 형상제어가 가능하다. 경질 탄산칼슘분말의 합성방법은 크게 1)Ca²⁺ 및 CO₃²⁻이온을 함유한 용액을 혼합하여 반응시키는 액상 반응법과 2)CaO 및 Ca(OH)₂의 현탁액에 CO₂ gas를 불어넣어 반응시키는 액상-기상반응법의 2가지로 나눌 수 있다.

액상-기상반응법에 대한 기존의 연구를 살펴보면, Miki⁹⁾ 등은 Ca(OH)₂의 현탁액에 CO₂ gas를 불어넣어 결정성 탄산칼슘중에 gel 상 탄산칼슘이 혼재함을 보고했으며, Yamada¹⁰⁾ 등은 비정질 탄산칼슘이 2가지 변화경로를 거쳐 연쇄상 calcite나 판상의 엽기성 탄산칼슘으로 변화한다고 하였다. 이와같이 반응에 대한 기존의 연구는 많이 진행되어 왔으나, 입자의 형상에 관점을 두고 수행된 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 국내에서 풍부하게 존재하는 석회석 자원과 소석회 제조시 발생하는 폐가스를 이용할 수 있는 액상-기상반응법을 선택하여, 용매의 종류와 석회유의 농도, 반응온도, 여과의 여부 등 여러가지 반응조건을 달리 하면서 각 조건에서 탄산칼슘 미분말을 합성하고 그때 입자의 형상, 크기, 입도분포 등을 검토해 체계적인 형상제어 조건을 찾고자 하였다.

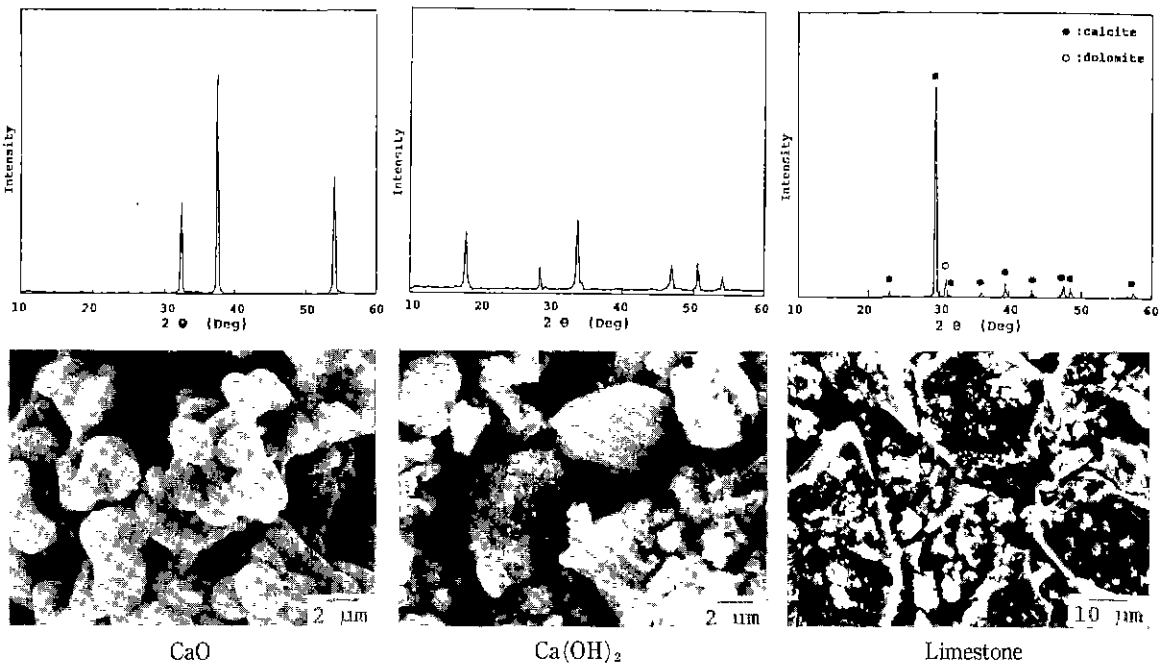


Fig.1. XRD patterns and SEM micrographs of CaO, Ca(OH)₂ and limestone used as starting materials.

2. 실험방법

2.1. 시 료

출발원료로는 CaO와 Ca(OH)₂ (Shinyo Pure Chemical Co. 93%)를 사용하였다. CaO는 CaCO₃ (Kishida Chemicals Co. 99%)를 1000°C에서 12시간 하소하여 탈탄산시켜 사용하였다. 또 천연석회석 원료도 사용하였다.

Fig.1은 출발원료로 사용한 CaO와 Ca(OH)₂ 및 석회석 원료의 X선 회절도와 주사전자 현미경 사진으로 시약의 경우 CaO와 Ca(OH)₂에 다른 물질은 보이지 않았고, 입자의 형상은 일정하지 않았으며, 석회석은 calcite가 주 광물로 dolomite의 흔적이 있는 CaCO₃ 98%이상의 것이다. Table 1은 사용한 석회석의 화학분석 결과이다.

Table 1. Chemical Composition of Limestone (wt%).

Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
42.92	0.78	Tr	0.11	55.13	1.56

2.2. 분말의 제조

CaO 및 Ca(OH)₂ 일정량(2-12g)을 취하여 100ml의 용매로 현탁액을 만들고 CO₂ gas를 500ml/min의 유속으로 불어넣어 합성을 시도하였다.

용매로는 물, methanol 및 ethanol을 사용하였다. 반응종료 후 생성물은 흡인여과(G5 Glass Filter 및 5B Filter Paper 사용)에 의해 고액분리를 행한 후 60°C의 진공건조기 중에서 24시간 건조하였다. 또한 강제적인 고액분리를 행하지 않고 용액 그대로 건조하기도 하였다. 건조가 끝난 즉시 진공 데시케이터에 넣어 보존하였다.

2.3. 특성평가

각 조건하에서 얻어진 분말의 결정상은 분말 X선 회절 분석기로, 생성입자의 크기, 형태, 입도분포, 응집상태 등은 주사형 전자현미경(SEM)으로 분석하였다. 시차 열 분석 및 열중량분석(DT-TGA)으로 열적 특성을 조사하였으며 chelate 적정법으로 CaO를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 석회유의 탄산화 반응과 용매의 종류에 따른 입자의 형상

석회유를 만들기 위해 사용되는 용매의 종류에 따른 입

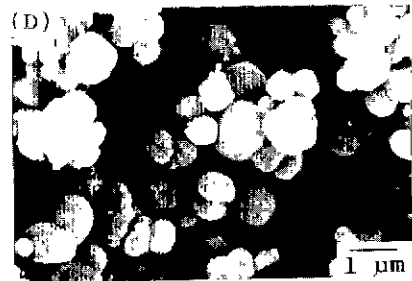
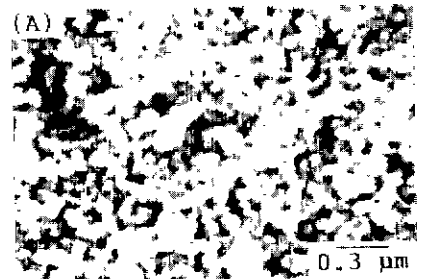
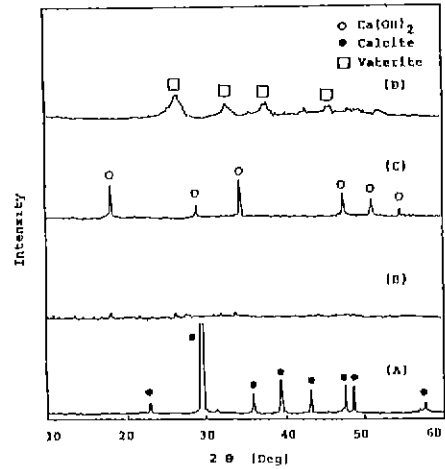
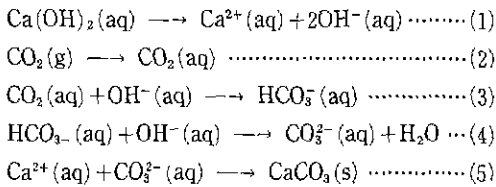


Fig.2. XRD patterns and SEM micrographs of powders synthesized by various solvents. (A) Distilled Water, (B) Methanol, (C) Ethanol, (D) Ethanol+Ethylene glycol(10 vol%).

자의 형상을 검토하기 위해 Ca(OH)₂ 2g 에 용매를 100 ml, CO₂ gas 의 유속을 500ml/min, 반응시간을 60분으로 고정하고 용매로서 물, methanol, ethanol 을 사용하여 실험하였다. Fig. 2는 합성되어진 분말의 X선 회절도와 주사전자 현미경 사진이다. 용매로 물을 사용한 경우는 0.03μm 정도의 매우 미세한 입자로 얻어졌으나 응집이 심했으며 이때의 결정상은 calcite 이었다(A). methanol 을 사용한 경우는 매우 얇은 박판상의 비정질로 되었으나(B), ethanol 을 사용한 경우는 반응이 일어나지 않았다(C)

Juvekar 등¹¹⁾은 석회유의 탄산화 과정을 아래의 5단계로 구분하고 있다.



이들 각 반응에 있어서 물질이동 저항은 (a) gas 境膜 을 통하는 저항, (b) 氣液 界面側의 液境膜 을 통하는 저항, (c) 固液 界面側의 液境膜 을 통하는 저항의 3가지가 있고, (a)의 저항은 작다고 생각되며, 또 (3), (4), (5)의 화학반응은 빠르기 때문에 전체반응의 율속단계는 (1) 液境膜 을 통하는 수산화칼슘의 용해반응이나, (2) 탄산가스의 흡수반응에 영향을 받는다.

따라서 반응상태는 사용된 용매에 대한 Ca(OH)₂와 CO₂ gas 의 용해상태에 따라 좌우된다고 할 수 있다. 20°C

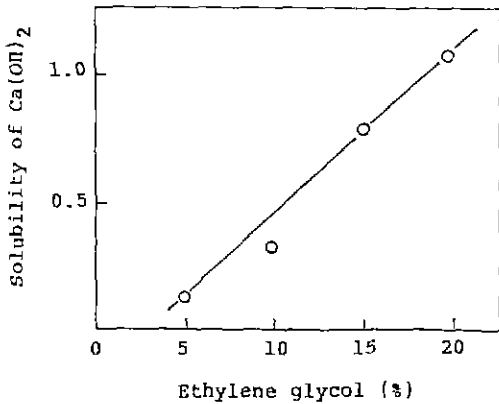


Fig. 3. Solubility of Ca(OH)₂ as a function of ethylene glycol added (CO₂ gas : 500ml/min, 10min).

에서 용매 1ml 에 대한 CO₂ gas 의 용해량을 보면 물에서 0.9ml, methanol에서 3.51ml, ethanol에서 2.80ml 로¹²⁾ ethanol 중에서의 CO₂ gas 용해량은 물에서의 약 3배 정도되지만 ethanol 사용시 반응이 일어나지 않는 것은 Ca(OH)₂가 ethanol 에 불용이기 때문이다.

Fig. 3은 ethanol 을 100ml로 하고 ethylene glycol 을 5-20% 치환 첨가하여 CO₂ gas 를 500ml/min 의 유속으로 10분간 불어넣은 후 여과하고 그 여액을 chelate 적정법으로 직접하여 Ca(OH)₂의 용해도를 구한 것으로 ethylene glycol 을 첨가함에 따라 Ca(OH)₂의 용해도가 증가하고, 반응이 일어났다. 이때 합성된 분말은 구형의 vaterite 이었다(D). 그러나 ethylene glycol 의 첨가에 따라 반응용액의 점성이 커져 흡입여과가 불가능하고 건조한 후에 다시 ethylene glycol 을 제거해야 하는 등의 어려움이 있었다.

이하 연구에서는 증류가 용이하여 재사용이 가능한 methanol 을 용매로 사용하여 실험을 행하였다.

3.2. CaO, Ca(OH)₂-CH₃OH-CO₂계에서의 탄산화 습 분말합성

3.2.1. 반응용액의 온도측정에 의한 반응의 예측

탄산화반응은 발열반응이므로 반응용액의 온도를 측정하여 반응상태를 예측하는 것이 가능하다⁶⁾. Fig. 4는 CaO 및 Ca(OH)₂ 6g, methanol 100ml, CO₂ gas 의 유속을

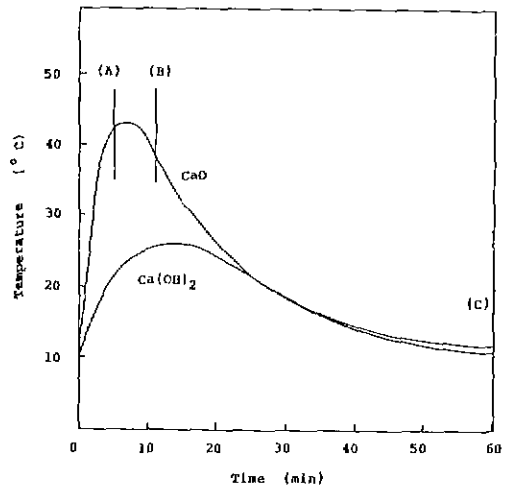


Fig. 4. Change in temperature of suspension during carbonation reaction in CaO, Ca(OH)₂-CH₃OH-CO₂ system.

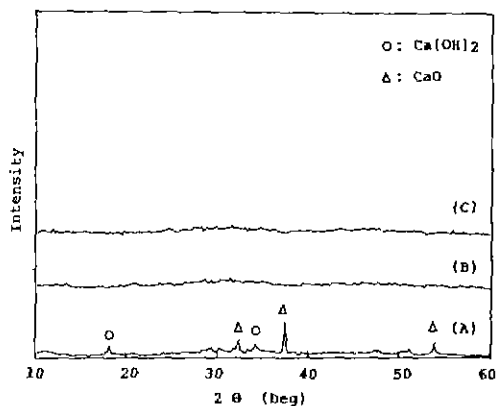


Fig. 5. XRD patterns of powders synthesized during various reaction times in CaO-CH₃OH-CO₂ system. (a) 5min, (b) 12min, (c) 60min.

500ml/min로 하고, 반응시간의 경과에 따른 반응용액의 온도를 측정한 것이다. CaO의 경우 초기의 급격한 온도 증가는 CaO의 수화 및 탄산화에 의한 발열이다. 최고온도 도달 후 CO₂ gas의 흡수에 의한 methanol의 기화열 발생으로 온도는 급격히 감소하며 현탁액의 점성은 증가하였다. CaO의 경우 최고온도를 전후하여, 즉 반응시간을 (A)5분, (B)12분, (C)60분으로 했을 때 얻어진 각각의 분말에 대한 X선 회절도를 Fig.5에 나타냈다. 반응시간 5분에서는 미반응 CaO와 CaO의 수화에 의해 생긴 Ca(OH)₂ peak가 보이나 반응시간 12분, 60분에서는 미반응 CaO와 Ca(OH)₂ peak가 보이지 않고 비정질로 나타난 것으로 보아 최고온도 부근에서 반응이 종료함을 알 수 있었다. Ca(OH)₂의 경우에는 CaO의 경우보다 반응용액의 온도가 낮고 최고온도 도달시간이 조금 늦다. 따라서 Ca(OH)₂보다는 CaO가 반응이 빠름을 예측할 수 있다.

3.2.2. CaO 및 Ca(OH)₂의 양에 따른 영향

분말합성에 미치는 CaO와 Ca(OH)₂의 양에 따른 영향을 나타낸 것이 Fig.6과 Fig.7이다. Fig.6은 methanol을 100ml, CO₂ gas의 유속을 500ml/min, 반응시간을 60분으로 고정시키고 CaO의 양을 2-12g으로 변화시키면서 반응시킨 경우이다. CaO의 양이 증가함에 따라 반응용액의 점성이 점점 커져, CaO의 양을 12g으로 하였을 경우 50분경에 완전히 gel화 하였다. 따라서 CaO의 양이 적은 경우는 흡인여과가 가능하였으나 CaO의 양이 많은 경우

(8g 이상)에서는 반응용액의 점성이 커 용액 그대로 진공 건조 하였다. CaO 6g의 경우는 흡인여과와 용액 그대로 건조하는 것을 병행하였다. 12g까지 미반응 CaO의 peak는 보이지 않고 있으며, 흡인여과한 경우는 비정질로, 용액 그대로 건조한 시료에서는 약간의 vaterite가 보이고 있다. Fig.7은 같은 조건하에서 Ca(OH)₂의 양을 2-8g으로 변화시키면서 실험을 행한 결과로 모두 흡인여과한 것이다. 6g까지는 비정질로 나타났고 8g에서는 미반응 Ca(OH)₂ peak가 나타난 것으로 보아 Ca(OH)₂의 경우

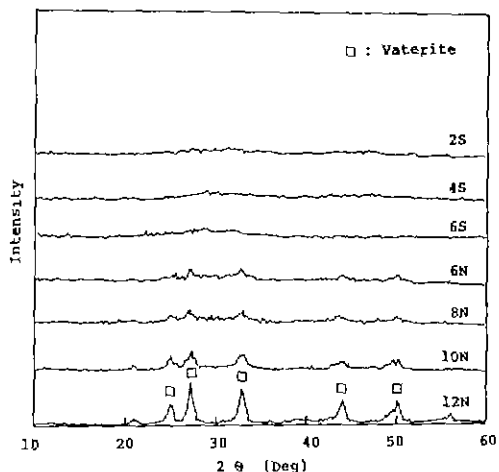


Fig. 6. XRD patterns of powders synthesized using methanol as a solvent (Numeral : Amounts of CaO(g), S : Suction filtering, N : Non-filtering)

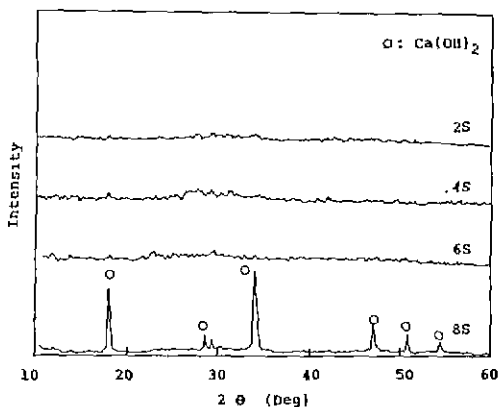


Fig. 7. XRD patterns of powders synthesized using methanol as a solvent (Numeral : Amounts of Ca(OH)₂ (g), S : Suction filtering).

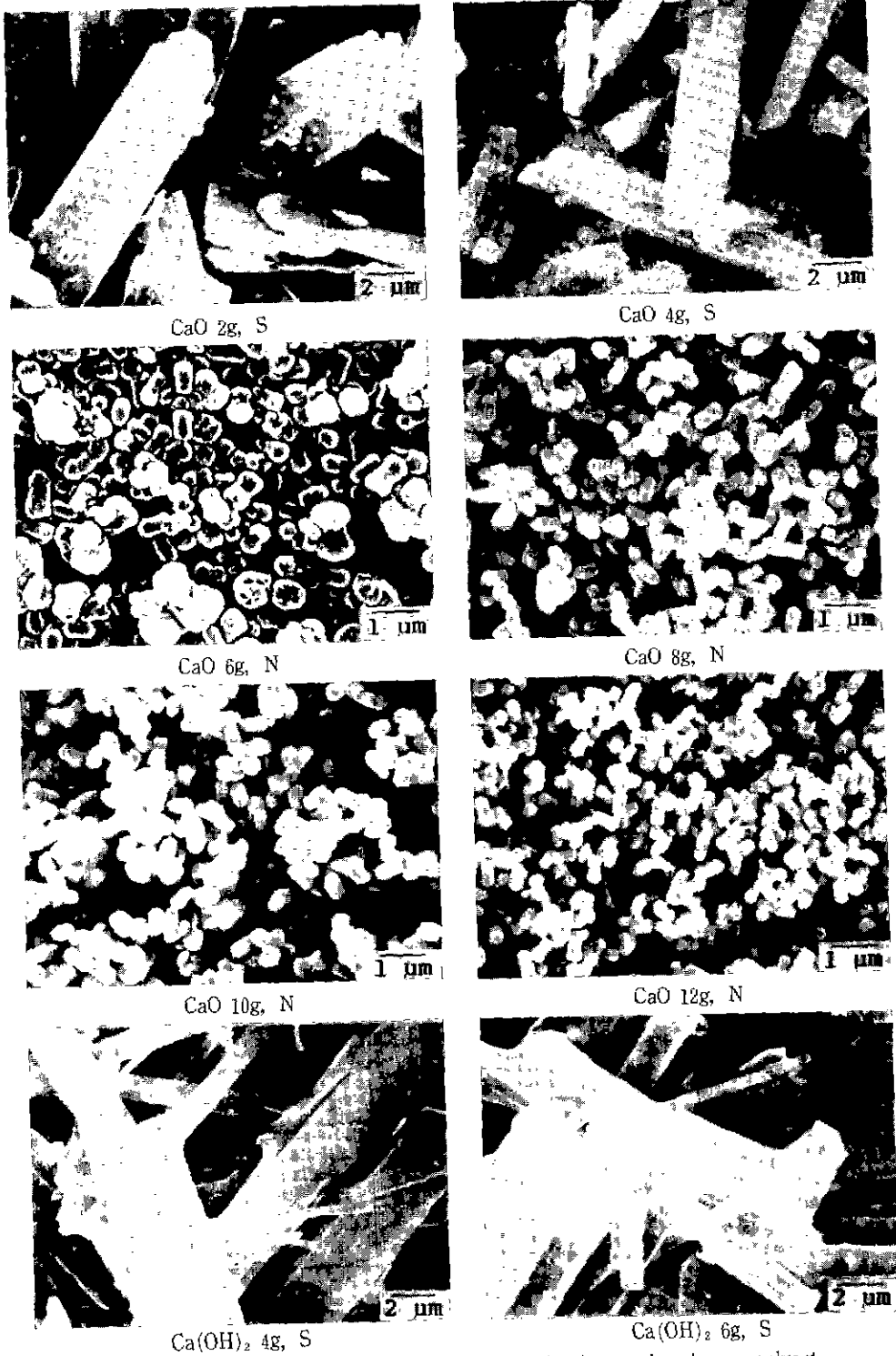


Fig. 8 SEM micrographs of powders synthesized using methanol as a solvent (S. Suction filtering, N. Non-filtering)

반응의 한계는 6g 까지이다. 이들의 주사전자 현미경 사진을 Fig. 8에 나타냈다. CaO 및 Ca(OH)₂의 양에는 관계없이 흡인여과의 경우(S series)에는 매우 얇은 판상모양으로, 여과하지 않은 것(N series)은 1 μ m 이하의 구형에 가까운 모양으로 되었다. 이는 methyl기가 미세한 생성입자 들레에 흡착해 gel을 생성하고 흡인여과에 의해 methanol을 순간적으로 제거함에 따라 특정방향으로 성장하고, 용액 그대로 건조하였을 때는 흡착된 methyl기에 의해 특정면으로 성장하지 못하고 구형으로 된 것으로 생각된다 Arai¹⁹ 등은 석고의 organo gel에서 methanol을 제거하여 C축 방향으로의 성장을 보고한 바 있다. 지금까지 석회유와 탄산가스의 반응에서 비정질 탄산칼슘의 생성에 대한 보고가 거의 없었던 것은 비정질 탄산칼슘이 용액중에서 불안정하여 최종적으로 vaterite로 결정화하기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험에서는 gel상 반응용액을 빠르게 흡인여과하고 진공건조하여 비정질 탄산칼슘 분말을 얻었다.

3.2.3. 반응온도의 영향

합성에 미치는 반응온도의 영향을 보기 위하여 CaO를 4g, 용매를 100ml, CO₂ gas의 유속을 500ml/min, 반응

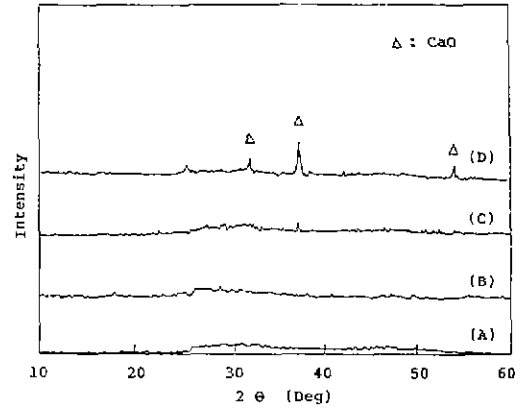


Fig. 9. XRD patterns of powders synthesized as a function of reaction temperature. (a) 15°C, (b) 30°C, (c) 45°C. (d) 60°C.

시간을 60분으로 고정하고 반응온도를 15-60°C로 변화시켰다. 이때 합성되어진 분말의 X선 회절도를 Fig. 9에 나타냈다. 45°C에서 합성된 분말은 미반응 CaO peak의 흔적이 보이고, 60°C에서 합성된 분말에서는 미반응 CaO

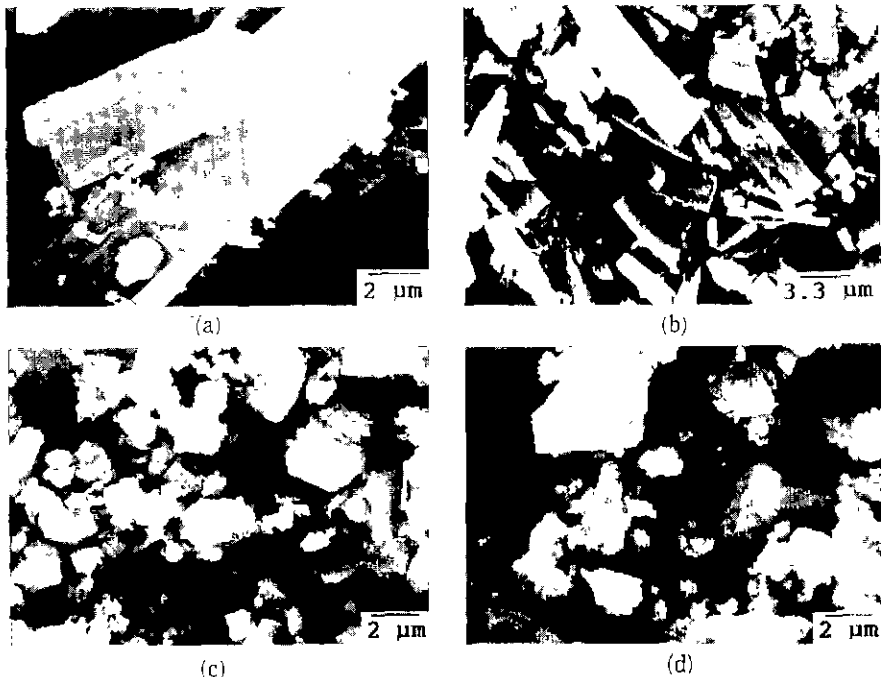


Fig. 10 SEM micrographs of powders synthesized as a function of reaction temperature (a) 15°C, (b) 30°C, (c) 45°C, (d) 60°C.

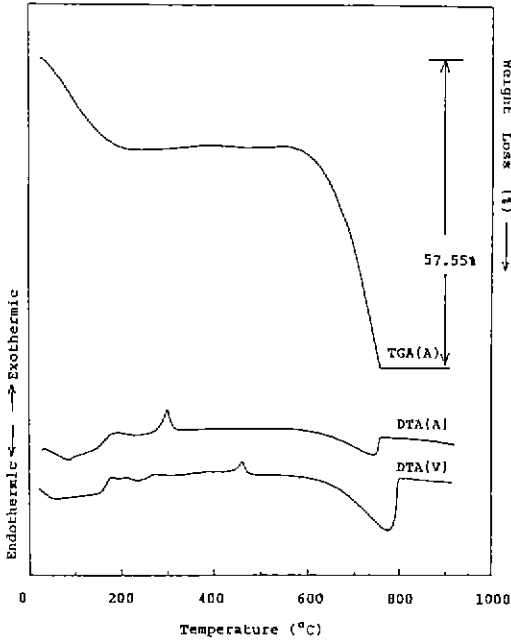


Fig.11 DT-TGA curves of synthesized powders (A : Amorphous, V : Vaterite)

peak 가 현저히 보인다.

이때 입자의 형상을 주사전자 현미경 사진을 통해 관찰해 보면(Fig.10), 30°C까지는 앞에서와 같이 얇은 판상을 보이나, 반응온도가 높은 쪽에서는 특정한 형상이 없는 작은 입자들이 흩어져 있고 미반응 CaO 입자로 추정되는 커다란 입자 덩어리들이 보이고 있다. 일반적으로 무기염류는 온도가 상승하면 용해도가 증가하는 경향을 보이지만 수산화칼슘은 온도상승에 따라 용해도가 감소한다¹⁴⁾. 따라서 탄산칼슘 분말합성의 경우 반응은 일정온도 이하에서 진행하여야 한다.

3.2.4. 합성분말의 열적특성

Fig.11은 CaO를 6g, methanol을 100ml, CO₂ gas의 유속을 500ml/min, 반응시간을 60분으로 고정하고 흡인여과하여 얻어진 amorphous 상과 용액 그대로 건조하여 얻어진 vaterite 상 분말에 대한 DT-TG 곡선으로, 100°C 부근과 600-800°C 부근에서의 흡열 peak는 각각 탈수와 탈탄산에 의한 것이며, CaCO₃의 분해계시 온도는 약 650°C 정도로 종래의 결정성 탄산칼슘에 비해 비교적 낮다. 300°C와 470°C에서의 발열 peak는 각각 amorphous → calcite, vaterite → calcite로의 전이에 해당한다.

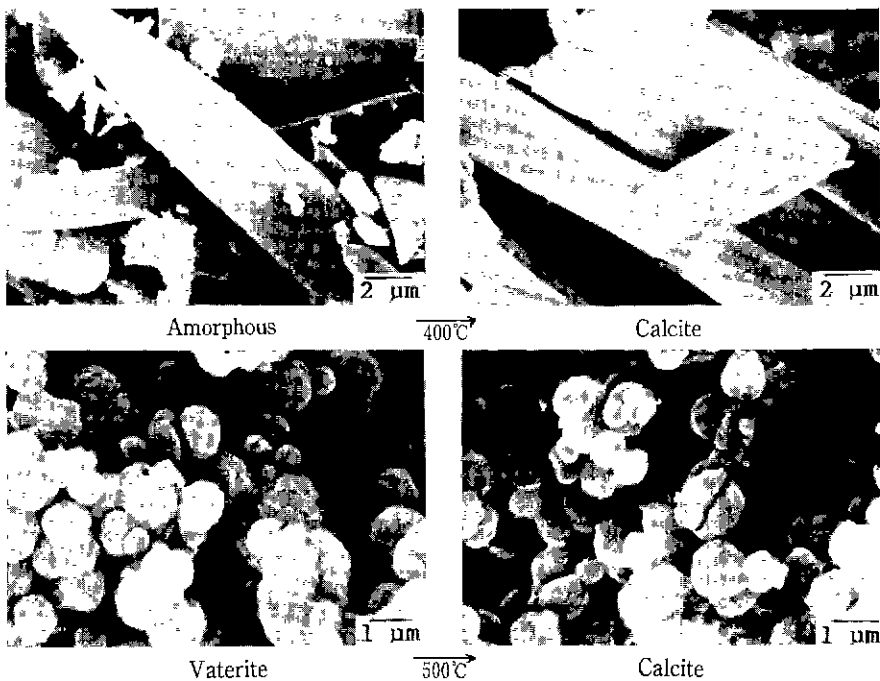


Fig.12 SEM micrographs of powders with heat treatment.

TG 곡선으로 부터 구한 전체 중량감소는 57.55%이고,

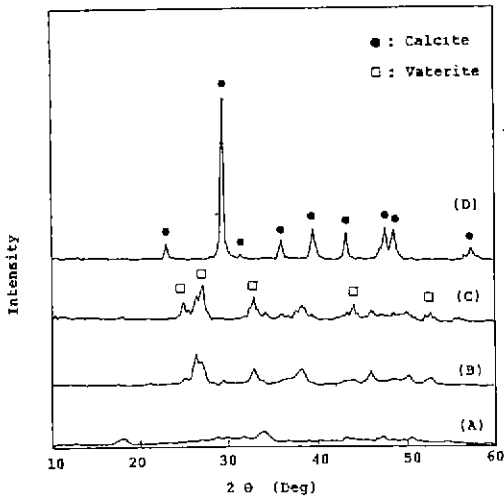


Fig.13 XRD patterns of powders synthesized using limestone.
 (A) Methanol, Suction filtering
 (B) Methanol, Non-filtering
 (C) Ethanol+Ethylene glycol, Non-filtering
 (D) Distilled water, Suction filtering

600-800°C에서의 중량감소는 약 40%이다. Fig.12는 열처리에 의해 amorphous→ calcite, vaterite→ calcite로 전이되기 전과 후의 주사전자 현미경 사진이다. Fig. 11의 DTA 곡선에서 나타난 전이온도에 따라 amorphous 상은 400°C로 vaterite 상은 500°C로 열처리하였다. 모두 출발물질의 형상을 그대로 유지한 채 calcite로 전이하고 있음을 볼 수 있다.

3.3. 천연석회석 원료로부터 분말의 합성

천연석회석 원료를 사용하여 분말합성을 행하였다. 석회석을 1000°C에서 10시간 하소한 후 분쇄하여 얻은 CaO와 이 CaO에 물을 가하고 건조하여 만들어진 Ca(OH)₂에 대해 앞의 실험과정과 동일절차에 의해 실험하였다. CaO를 4g으로 했을 때 합성된 분말의 X선 회절도와 주사전자 현미경 사진을 각각 Fig.13과 Fig.14에 나타냈다. methanol을 사용하여 흡인여과 했을 경우(A)는 얇은 판상의 비정질로, 용액 그대로 건조했을 때(B)는 1μm 이하의 구형 vaterite 상으로 얻어졌으며, ethanol에 ethylene glycol을 첨가하고 용액 그대로 건조한 경우(C)도 1μm 이하의 구형 vaterite 상으로, 물을 사용한 경우(D)는 미세한 calcite 미립자의 응집체로 얻어졌다. 즉 실제 석회

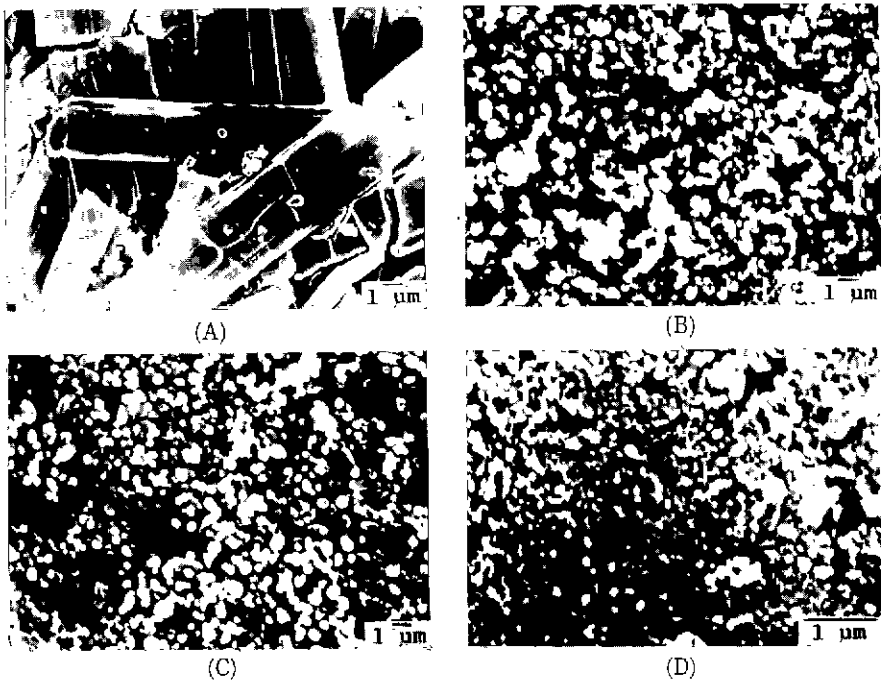


Fig.14 SEM micrographs of powders synthesized using limestone (Symbol represent sample in Fig.13).

식을 사용했을 경우에도 시약을 사용했을 때와 같이 원하는 형태의 결정상을 가지는 입자를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

액상-기상 반응법으로 탄산칼슘 미분말을 합성하고 그 형상을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용매로서 물을 사용한 경우 $0.03\mu\text{m}$ 정도의 매우 미세한 입자의 응집체를 얻었으며 이때 결정상은 calcite 이었다.
- 2) 용매로서 ethanol 을 사용한 경우는 반응이 일어나지 않았으나, ethylene glycol 을 첨가함에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도가 증가하여 반응이 일어나며, 합성분말은 $1\mu\text{m}$ 이하의 구형 vaterite 이었다.
- 3) 용매로서 methanol 을 사용한 경우 생성된 gel 을 신속히 흡인여과할 때 얇은 박피상의 비정질 탄산칼슘이 합성되었으며, 용액 그대로 건조한 경우에는 $1\mu\text{m}$ 이하의 구형 vaterite 가 얻어졌다
- 4) 용매로서 methanol 을 사용했을 경우 반응온도가 높아질수록 미반응 CaO 가 많아지는 것으로 보아 반응은 일정온도 이하의 낮은 온도에서 진행하여야 한다.
- 5) 얻어진 amorphous 상 탄산칼슘은 기존의 결정성 탄산칼슘에 비해 분해온도가 낮다. 합성된 입자를 가열하였을 경우 초기의 입자형태를 그대로 유지한 채 calcite 로 되었다.

REFERENCES

1. H.K. Bowen, "Basic Research Needs on High Temperature Ceramics for Energy Applications," *Mat Sci. Eng.*, **44** (1) 1-56 (1980).
2. S.K. Ellis, E.P. Mcnamara Jr, "Powder Synthesis Research at CAMP," *Ceramic Bulletin*, **68** (5) 988 (1989).
3. F.F. Lauge, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1) 3-15 (1989).
4. M. Chikazawa, T. Takei, "Characteristics of Powder Particles," *Gypsum & Lime.*, No.228, 255 (1990).
5. Y. Tsuruta, "Characteristics of some Inorganic Fillers and Their Effects on Composite Materials with Thermoplastics," *Gypsum & Lime.*, No. 198, 66 (1985).
6. T. Yasue, A. Mamiya, Y. Takahashi, R. Tsukisaka, Y. Arai, "Synthesis and characteristics of Amorphous Calcium Carbonate," *Nippon Kagaku Kaishi.*, No.7, 1107 (1984).
7. Y. Toda, K. Hashimoto, "Pigment and Filler," *Gypsum & Lime.*, No.198, 55 (1985).
8. K. Amita, H. Matsui, Y. Ono, G. Hashizume, "Fillers for Paper-Properties and Analysis of Several Fillers in Paper," *Gypsum & Lime.*, No. 198, 36 (1985).
9. H. Miki, "The Effect of the Initial Reaction between Milky Lime and Carbon Dioxide Gas on the Crystal of Calcium Carbonate," *Gypsum & Lime*, No.91, 18 (1967).
10. H. Yamada, N. Hara, "Synthesis of basic CaCO_3 from the Reaction of the System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$," *Gypsum & Lime* No.196, 12 (1985).
11. V.A. Juvekar, M.M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825 (1973).
12. A. Seidell, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th Edition Vol.1," *American Chemical Society*, p.480 (1958).
13. T. Yasue, Y. Kojima, Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Fibrous Gypsum," *Nippon Kagaku Kaishi.*, No.9, 1556 (1988).
14. 石膏石灰 研究會 編, "石膏石灰 便覽," p.14 技報堂 (1960).