

## Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 계에서의 비정질 탄산칼슘 생성 및 결정화 연구

안지환\* · 박찬훈\*\*

\*한국자원연구소 자원활용소재연구부

\*\* 인하대학교 자원공학과

### Formation and Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate in Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system

J. W. Ahn\*, C. H. Park\*\*

\*Korea Institute of Geology, Mining & Materials(KIGAM)

Minerals Utilization and Materials Division

\*\* Inha University, Mining and Mineral Engineering.

#### 요 약

석회석의 고부가가치 활용의 일환으로 수산화칼슘 현탁액-탄산가스계의 반응을 통해 비정질 탄산칼슘이 합성될을 주로 연구하였는데 이 합성물들을 확인하기 위하여 수산화칼슘 현탁액의 전기전도도의 연속측정과 생성물의 X선 회절, 전자현미경 등으로 관찰하였다. 초기 반응 생성물은 X선적으로 무정형인 즉, 비정질 탄산칼슘인 것을 규명하였으며 반응 현탁액의 전기전도도 값이 비정질 탄산칼슘 합성중 크게 강하되는 특성을 밝혔다. 중간 생성물인 연쇄형 Calcite가 존재함을 밝혔으며 이 생성물은 수산화칼슘으로 합성한 비정질 탄산칼슘에서 변화한 생성물인 것을 규명하였고 비정질 탄산칼슘 합성후 곧 바로 전이되어 결정화됨을 알 수 있었다. 또한 온도 변화에 따라 비정질 탄산칼슘 합성시기 및 결정화 시기를 전기전도도를 연속측정하여 그 변화 특성에 따라 4단계의 생성메카니즘을 규명하였다.

#### Abstract

The synthesis of amorphous calcium carbonate in the reactions of calcium hydroxide suspension - CO<sub>2</sub> system was studied by using measurements of electrical conductivity, x-ray diffractometer and transmission electron microscope. The initial product of reactions was noncrystalline shape of amorphous calcium carbonate confirmed by x-ray diffraction analyses. The amorphous calcium carbonate covered the surface of calcium hydroxide grains. The electrical conductivity of suspension decreased dramatically when the amorphous calcium carbonate was synthesized. A portion of the amorphous calcium carbonate changed into the chain calcite as an intermediate product. The continuous conductivity measurements of suspension were able to determine the starting point of the synthesis and the mechanism of carbonation process

## 1. 서 언

석회석을 고부가가치 상태로 활용하기 위한 연구로서 수산화칼슘 현탁액-탄산가스계의 반응과정을 통해 형태제어를 하여 침강성 탄산칼슘을 고기능 필러화하였는데 주로 현탁액의 전기전도도의 변화를 관찰하여 연구하였다. 침강성 탄산칼슘의 중간 생성물인 연쇄형 칼사이트가 비정질 탄산칼슘에서 변화한 생성물인 것을 밝히는 것과 결정화되는 생성 메커니즘을 밝히는 것이 연구의 목적이었다. 액상반응에 의한 침전 생성을 조사하기 위해서 보통 물을 용매로서 사용하였는데 물에 유기용매를 혼합하고 결정의 석출속도를 조절함으로써 형상 및 재료형태를 제어하는 것이 가능하다고 알려져 왔다. 물-유기 용매혼합용액의 비유전을 즉, 단독 용매의 중간치를 나타내고 양성분의 비율에 의해 변화되는데,<sup>2)</sup> 단독의 비유전율은 물 78.54, 메탄올 31.5, 에탄올 24.3, 아세톤 19.1로 물과 각 유기용매와의 혼합비율에 의해 비유전율은 약간 직선적으로 변화한다. 비유전율은 무기염의 용해성을 좌우하며 비유전율이 작으면 무기염의 용해도는 현저히 저하한다. 따라서 결정의 석출속도와 결정면의 성장속도를 변화시킬 수 있다. 현재까지 비정질 탄산칼슘에 관한 연구가 적은 것은 침강성 탄산칼슘의 중간과정에 겔형 물질로 생성되고 이 겔형 물질은 불안정하여 짧은 시간에 수용액 및 대기중에 결정화됨에 따라 안정적으로 분말화하기가 어려웠으나 본 연구에서는 비정질 탄산칼슘 생성시기를 전기전도도의 특성으로 규명하고자 하였다. 또한 전기전도도가 비정질 탄산칼슘 연구에 적합한 기구임을 확인할 수 있으리라 예상된다.

## 2. 시료 및 실험 장치

시약급 탄산칼슘을 1100℃에서 2시간 소성시켜 제조한 수산화칼슘 50g을 실온의 증류수에 넣어 반응용기에 투입후 즉시, 5℃의 항온수조내에 넣어 400rpm으로 교반하면서 약 30분간 냉각 반응시켜 수산화칼슘 현탁액으로 제조한 후 흡인여과하여 여액을 반응조에서 600rpm으로 기계적 교반을 한뒤 15℃의 수화시켜 수산화칼슘 현탁액을 사용하였다.

Fig. 1은 비정질 탄산칼슘과 침강성 탄산칼슘합성의 제조과정을 나타내었다. 수산화칼슘의 비정질 탄산칼슘의 합성과 전이과정의 측정에 사용된 전기전도도 기기는 일본 TOA사 model CM-40S로서 Recorder에 연결시켜 전기전도도를 연속 측정하였으며 전기전도도의 온도계수는 환산정도를 올리기 위해 Ringgust의 data를 1.6%/℃로 바꾸었다. 비정질 탄산칼슘 농도는  $C=0.018k(r=-0.999)$ 의 관계식에서 추

정하였는데 이식에서 C는 수산화칼슘 농도(g/100g 용액), K는 전기전도도(ms/cm), r은 상관계수인데 이것은 수산화칼슘 원액을 증류회석하고 그 전기전도도와 메틸올렌지를 지시약에 0.4N HCl를 적정하여 얻은 수산화칼슘 농도와와의 관계를 나타낸 것이다<sup>3)</sup>. 본 연구에서는 실험적 장해가 적은 H<sub>2</sub>O계의 탄산화법을 적용하였다. 관찰은 Rigaku RTP 300RC X선회절기와 Philips TEM기계를 사용하였다. 특히 본 실험에 사용된 반응용기는 Pyrex를 사용하였고 반응기 외부에 jacket을 만들어 항온조에 연결할 수 있게 하였으며 기액전속반응이 이루어지는 계면에는 plate type의 bubbler (G5 glass filter)를 부착시켜 사용하였다. Table 1에 자세한 측정계기를 열거하였다.

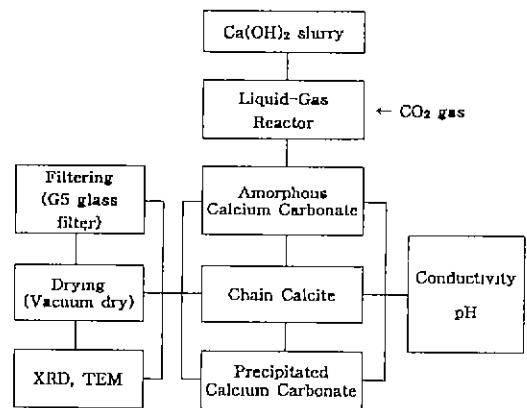


Fig 1. Flow sheet for the synthesis of amorphous calcium carbonate and precipitated calcium carbonate.

Table 1. Start materials and analysis measurement machine

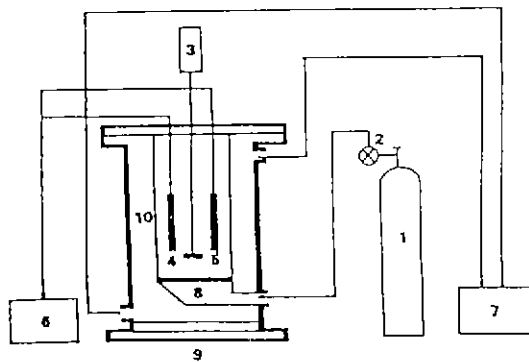
Start Material	Calcium oxide
Flow meter	Crown Yutaka CO, LTE
CO <sub>2</sub> gas	99%
Water bath	Refrigerating Bath Circulator RC-20D
Conductivity meter	TOA CM-40S, Japan
Recorder	Yokagawa, Japan
pH meter	Commg CO, LTD
Dryer	Vacuum dry oven

온도변화에 따른 비정질 탄산칼슘 합성에 사용된 반응기 계략도는 Fig. 2와 같다. 제작한 반응기에 수산화칼슘 현탁

액 5wt% 농도의 수산화칼슘 현탁액을 만들고 탄산가스 유량속도(1l/min)로 기계식 교반을 600rpm으로 모든 반응조건을 고정시키고 온도영역변화(15, 20, 30, 40, 50℃)에 따른 비정질 탄산칼슘 합성영역변화를 연속적으로 전기전도도로 측정하였다. 전기전도도 곡선의 변화에 따라 현탁액을 pipet aid로 채취하여 신속하게 흡입여과(G5 glass filter) 시킨 후, 60℃의 진공건조기에서 24시간 건조시킨 분말을 XRD (Rigaku RPT 300RC), DTA/TG(Rigaku Co, TAS 100)와 TEM (Philips Co., CM-12)을 사용하여 분석하였다

**Table 2.** Mechanism of the transformation by amorphous calcium carbonate and the crystallizing precipitated calcium carbonate

Electroconductivity	Formation of calcium carbonate
Decrease zone	Formation of amorphous calcium carbonate
Primary recovery zone	Formation of chain calcite due to dissolution and recrystallization of amorphous calcium carbonate take place simultaneously
Secondary decrease zone	Crystal growth of chain calcite
Secondary recovery zone	Formation of crystalline calcite



**Fig 2.** Schematic experimental apparatus of  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  system

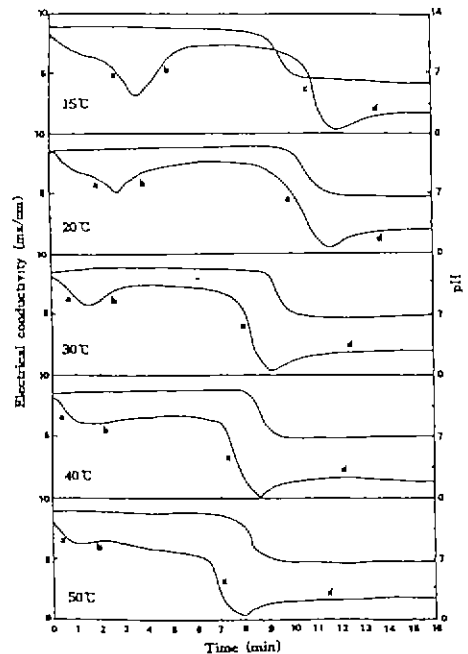
- 1  $\text{CO}_2$  gas cylinder
- 2. gas regulator
- 3. stirrer
- 4. conductivity meter
- 5 pH meter
- 6 recorder
- 7. water bath
- 8. bubble plate
- 9. reactor
- 10 Jacket cooler

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1 비정질 탄산칼슘의 생성영역

비정질 탄산칼슘의 생성영역을 규명하기 위해 수산화칼슘

현탁액의 탄산화 전과정을 전기전도도로 측정하였다. 결정화 전단계의 비정질 탄산칼슘의 생성을 확인하기 위하여 전 온도 영역의 반응중결시점까지 온도영역변화에 따른 탄산화 정도를 측정하기 위해 보편적으로 사용되는 pH측정법과 병행하여 전기전도도를 연속측정하여 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다 수산화칼슘은 포화된 용액에서 pH 12~13 정도의 맥상을 나타내며 탄산가스와 반응한 후에는 중화영역으로 침강성 탄산칼슘 생성과 물이 분리됨에 따라 중간생성물인 비정질 탄산칼슘 합성유무확인이 pH 측정기구만으로는 어려웠다. 탄산칼슘 입자를 일정한 크기로 균일하게 하기 위해서는 탄산칼슘의 용해도, 과포화도 등의 기본적인 인자가 중요하다. 탄산화반응에 의해서 생성되는 탄산염의 농도가 높아지면 과포화도가 높아지고 석출된 입자의 입경은 작아지며 입자의 수는 증가하게 된다 따라서 큰 결정을 얻기 위해서는 과포화도가 낮은 상태에서 친천히 결정을 석출시키는 것이 유리한 것으로 사료된다. pH가 상승함에 따라 탄산칼슘의 용해도는 저하하며 pH가 낮은 상태에서는 침전의 생성속도가 늦어지고 유도기간도 길어지기 때문에 큰 입경의 결정을 얻을 수 있기때문에 pH 8에서는 결정핵의 생성반응보다는 핵성장 반응이 지배적이기 때문에 결정은 커진다<sup>2)</sup>.



**Fig 3.** Electrical conductivity curve and pH changes in  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  system with various temperatures.

- a : primary decrease zone
- b : primary recovery zone
- c : secondary decrease zone
- d : secondary recovery zone

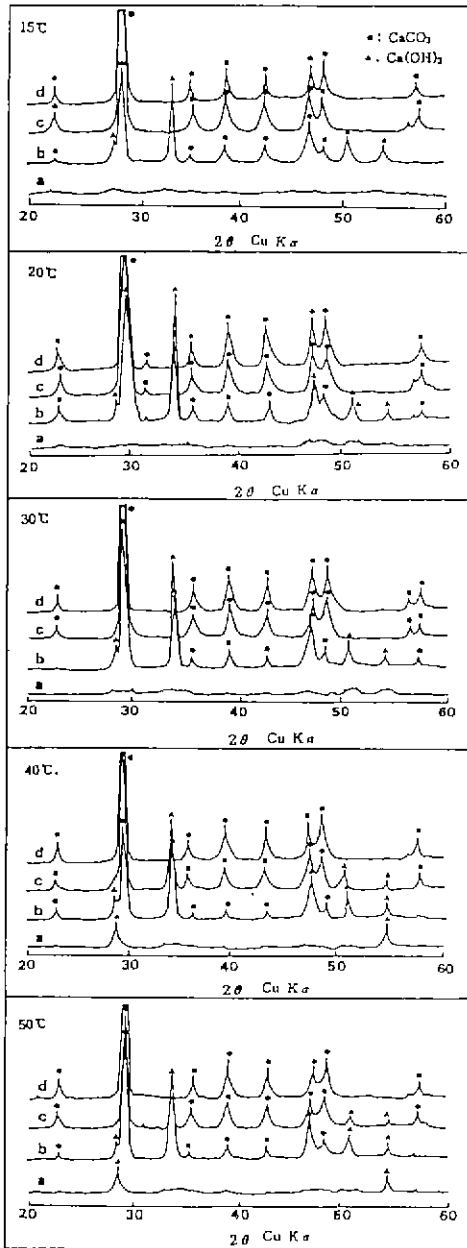


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system with various temperature  
 a : primary decrease zone  
 b : primary recovery zone  
 c : secondary decrease zone  
 d : secondary recovery zone

Fig. 3에서 보여주듯이 반응 시작후 전기전도도 변화시점이 온도별로 약간 상이하지만 대부분 a~b사이의 강하부, b~c 사이의 회복부, c~d 사이의 유지부의 3영역으로 이루어짐을 규명하였다 따라서 Fig. 3의 a시점을 수산화칼슘에서 비정질 탄산칼슘 합성반응이 시작되는 시점이라 할 수 있다 또한 Fig. 3에서 온도에 대한 의존성에 대해서도 알 수가 있는데 a의 출현시점은 온도상승에 따라 빨라지고 b~c 사이의 회복속도도 고온일수록 빠르며, b~c 사이의 회복속도는 고온일수록 빠른 것을 알 수 있었다. c~d 사이는 고온일수록 낮은 값으로 유지되는 경향을 알 수 있다. 결국 침전생성은 a~b간에 일어나고 b~c사이에서는 대부분 재용해됨을 알 수 있다. 각 온도의 구간별 a, b, c, d 시료에 대한 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다 온도변화에 대한 a~b구간에 있어서 얻은 침전물의 X선회절상에서 결정성분을 나타내는 회절피크가 나타나지 않으므로 본 실험조건에서는 a 시료 즉, a~b간 전역이 바로 비정질 탄산칼슘 합성영역을 확인하였다.

### 3.2 비정질 탄산칼슘의 성상

비정질 탄산칼슘의 성상을 검토하기 위해 열분석을 행하였다. 이미 XRD에서 무정형인 비정질 탄산칼슘을 확인하였기 때문에 열분석은 한 시료만을 택하였다. 반응온도에 따른 성상변화는 거의 없는 것으로 사료되어진다. 15°C의 실험에서 전기전도도 전이 영역별로 시료를 취한 분말의 DTA 결과가 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5의 a단계에서는 수산화칼슘의 탈수와 탄산칼슘의 탈탄산에 의한 흡열피크를 각각 440°C, 750°C부근에 나타난 반면 비정질 탄산칼슘이 칼사이트로 전이되는 발열피크가 310°C부근에서 보여지고 있으며 탈수와 탈탄산에 의한 흡열피크는 두개로 분리하고 있다. b 단계에서는 310°C 부근의 비정질 피크는 없어지고 탈수와 탈탄산의 흡열피크만 나타나다가 c, d단계에서는 800°C 부근에 탈탄산에 의한 흡열피크만 나타났다 이는 전기전도도 c, d과정에서 거의 침강성 탄산칼슘의 결정화가 종료되는 것을 알 수 있었다.

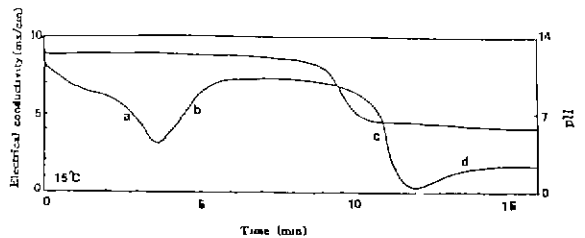


Fig. 5. Electrical conductivity curve of Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system at 15°C.

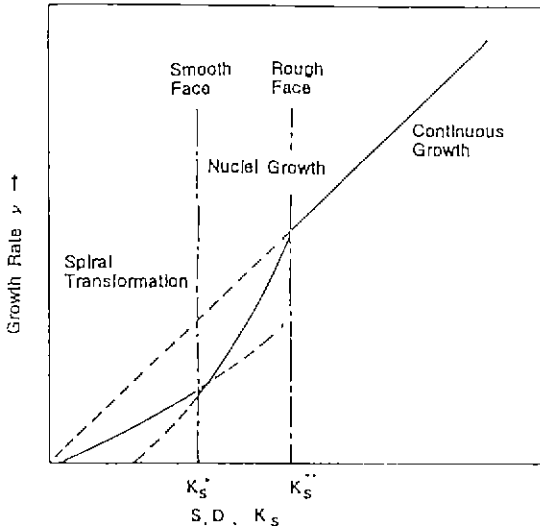


Fig 6. DATA curves of the specimen sampled at the point designated in Fig 5

Fig. 7 탄산화 전과정 중에 모든 온도 영역에서 a시료에서 무정형 물질은 TEM으로 그 청상을 확인하였고, 그 생성이 전이되어가는 것을 관찰하였다.

3. 3 비정질 탄산칼슘 전이

전기전도도 2~5ms/cm의 범위에서는 연쇄형 칼사이트만이 생성되었다 이 전이를 결정하는 인자는 수산화칼슘의 용존 수산화칼슘 농도, 특히 OH<sup>-</sup> 이온 농도이다. 연쇄형을 구성하는 입자들은 모두 크기가 비슷한 미세입자인 것을 고려하면, 이 전이의 특징은 균일 핵성성이라고 사료된다 각 온도별 전이되는 전기전도도 측정치의 변화를 Fig. 8에서 일 수 있듯이 전이되는 탄산화 반응직전에 전 온도에서 전기전도도의 강하영역을 확인하였다 이 영역에서는 무수한 핵발생으로 비정질 탄산칼슘 용존성분의 농도강가가 일어난다고 사료된다. 전이기간이 짧은 경우는 다른 경우와 비교하여 핵발생수가 매우 많기 때문에 비정질 탄산칼슘의 용해-제석출이 동시에 일어나고 동시에 바로 종료하기 때문이다. 또 입자가 연쇄형태로 연결되어 있는 것은 발생핵이 결정핵적으로 분극하고 있음을 추측할 수 있다.

3.4 비정질 탄산칼슘 생성 및 결정화 메카니즘

침강성 탄산칼슘 합성방법중 탄산화반응은 기체, 액체 및 고체의 3가지 상을 포함하는 불균일 반응이다. Juveka<sup>21</sup> 등은 수산화칼슘 현탁액의 탄산화반응과정이 다음과 같은 기본 반응들로 진행된다고 보고하였다.

- (1)  $Ca(OH)_2(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca_2(aq) + 2OH(aq)$
- (2)  $CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow CO_2(aq)$
- (3)  $CO_2(aq) + OH(aq) \rightarrow HCO_3(aq)$
- (4)  $HCO_3(aq) + OH(aq) \rightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq)$
- (5)  $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_3(s)$

이 반응들은 순간적인 반응이기 때문에 전체반응의 속도 결정단계는 반응(1)의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 용해반응이거나 반응(2)의 H<sub>2</sub>O가 탄산가스를 흡수하는 반응일 것으로 생각된다. Ca(OH)<sub>2</sub>는 물에 한정된 용해를 갖기 때문에 알칼리 영역의 액성을 나타내며 이것에 탄산가스를 주입하면 중화반응이 일어나 침강성 탄산칼슘이 생성된다 그러나 탄산화반응이 진행되면서 수산화칼슘 현탁액의 농도가 초기농도의 1/10정도로 감소할 때까지도 용액의 pH는 거의 변화하지 않다가 그 이후에 급격하게 감소한다. 수산화칼슘 현탁액의 탄산화반응이 진행되면 반응혼합물 속에는 OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CaOH<sup>+</sup> 등의 6종의 전해질 이온이 존재할 수 있을 것이며 반응혼합물의 전기전도도는 이들 이온들에 의해 결정되어질 것이다

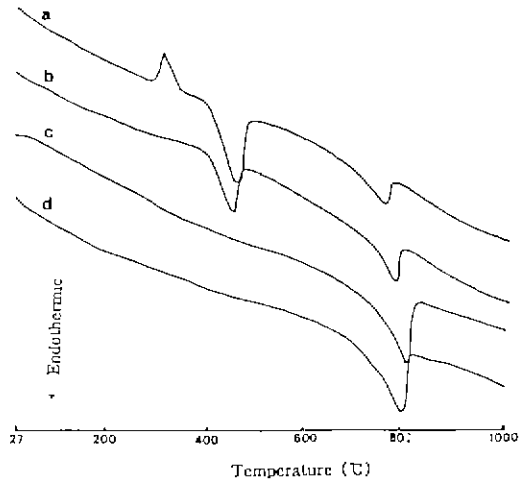


Fig 8. Mechanism of CaCO<sub>3</sub> crystal formation.

고-액 계면의 구조는 불안정한 성장 속도가 빠른 거친면과 성장속도가 낮은 평평한 면으로 나눌 수 있는데 이는 면이 더 발달하는 기는 과포화도의 크기에 의해 전해진다. Fig. 8은 포화도(Ks)와 핵성장 속도와의 관계를 나타내고 있다<sup>2)</sup>. 과포화도에 의한 성장속도는 3단계로 나뉘어져 있는데 이들의 관계는 직선의 비례관계가 아님을 알 수 있다. 과포화도가 낮은 Ks\* 이하의 영역에서는 주로 표면의 격자결합

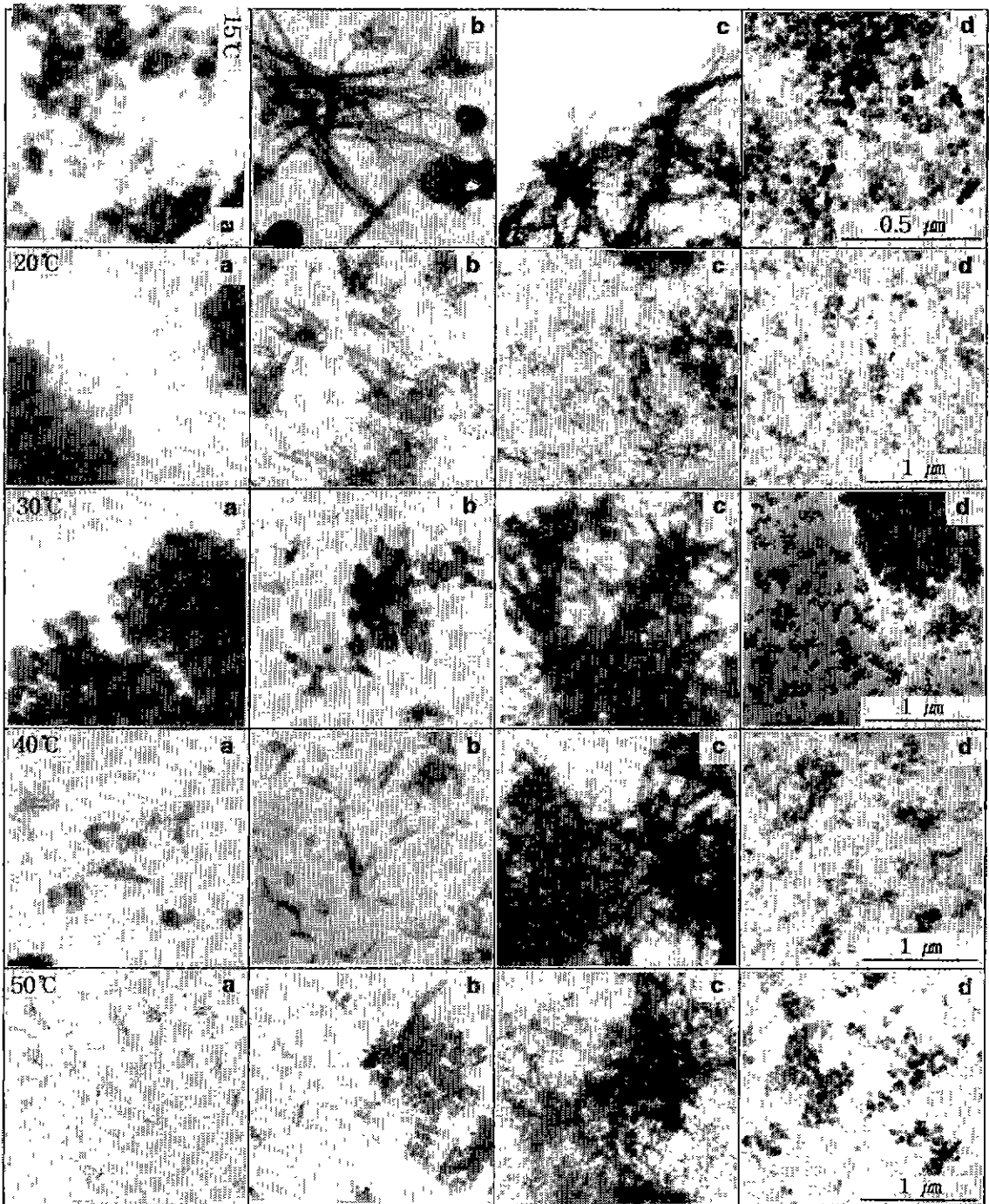


Fig 7. Transmission electron microphotographs of Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system with various temperatures.

- a : primary decrease zone
- b : primary recovery zone
- c : secondary decrease zone
- d : secondary recovery zone

즉, 나선전위에 의해 나선상의 성장이 진행되고, 결정은 원자밀도가 높고 평평한 안정면에서 서서히 성장해서 다면체의 큰 결정이 된다. 탄산칼슘의 경우에는 에너지가 낮은 안정한 (111)면이 성장하여 결정을 나타낸다. 그리고 과포화도가 높아진  $Ks^*$ 와  $Ks^{**}$  사이에서는, 생성한 다수의 핵이 일제히 성장하는 영역이고, 이 경우에는 입자표면에 다수의 요철면을 구성하기 때문에 핵성장 속도가 훨씬 빠르다. 또  $Ks^*$  \* 이상의 과포화도가 되면 표면에너지가 높은 면이 발달하고, 이방성이 높을 때 생성하는 방추상의 탄산칼슘 입자는 핵입자가 c축방향으로 배향응집한 것으로 핵에서 방사상으로 성장한 것은 구형을 취한다 전형적인 15°C에서의 탄산화 반응을 전기전도도 변화 특성별로 네구간으로 구분하고, 각 구간별 반응 메커니즘을 다음과 같이 설명 할 수 있다.

#### S<sub>1</sub> 단계 (1차 강하구역)

수산화 칼슘 현탁액의 전기전도도는 용액속에 용해되어 있는 전해질의 전기전도도와 고체 수산화칼슘 입자의 전기전도도의 조화로 이루어지는데 본 연구에서는 고체 수산화칼슘 입자에 의한 영향은 작아 무시되었기 때문에 측정된 전기전도도 값은 용액속에 용해되어 있는 전해질의 전기전도도의 영향으로 볼 수 있다. 이 구간의 1차강하는 주로 탄산화 반응에 의한 용존 수산화칼슘 농도의 저하에 의한 것으로 사료된다. 본 실험조건에서 반응초기에 전기전도도의 강하가 보여지는 것은 액속에서  $Ca^{2+}$ 이온의 공급속도보다  $CO_3^{2-}$ 이온의 공급속도가 빠르다는 것을 알 수 있다 더욱, 이 반응계면 위치는 기-액계면측 경막내에서 고-액계면측 액경막내로 반응이 진행됨에 따라 이동하는 것이라고 생각할 수 있다. 그리고 고-액계면측 액경막내에서는 비정질 탄산칼슘이 수산화칼슘 입자표면을 덮어 수산화칼슘의 용해를 억제하기 때문에 현탁액속의 용존 수산화칼슘 농도는 급속히 내려가 전기전도도의 강하를 초래한다.

#### S<sub>2</sub> 단계 (2차 회복구역)

전기전도도의 1차 회복 전후에서의 주된 변화를 연구하기 위하여 회복 후를 중심으로 시편을 채취해 TEM으로 관찰하면 비정질 탄산칼슘이 연쇄형 칼사이트로 변화하고 있다는 것을 알 수 있다 이러한 사실로 전기전도도의 1차회복은 비정질 탄산칼슘으로 뒤덮여 용해를 방해받고 있던 수산화칼슘 입자가 연쇄형 칼사이트로 변화하는 것이라고 추측 할 수 있다. 이는 피복된 입자에서 피복된 부분이 제거 및 용해를 다시 시작하는 과정이라고 볼 수 있는 것이다. 즉, 전기전도도 회복단계에서는 본질적으로 수산화칼슘의 재용해에 의한다고 할 수 있지만 비정질 탄산칼슘 전이양상은 현탁액의 pH에 따라 다르다.

1차 회복과정에서 수산화칼슘 농도가 높을 때는 반응 현

탁액의 외관 점도상승이 일어나는데 이는 연쇄형 칼사이트들이 뒤엎힘에 의한 것으로 사료된다. 전기전도도의 회복유도기간은 비정질 탄산칼슘의 연쇄형 칼사이트 전이의 유도기간이라고 할 수 있다.

#### S<sub>2</sub>~S<sub>4</sub> 단계 (1차 회복후에서 2차 회복구역)

전기전도도의 1차 회복후를 시차열 분석곡선인 Fig. 6에서 살펴보면 비정질 탄산칼슘의 존재를 나타내는 발열 피크는 확인되지 않고 있다. 따라서 1차 회복후는 비정질 탄산칼슘의 생성이 없음을 확인할 수 있다. 즉, 다시 말해 1차 회복 반응은 연쇄형 칼사이트의 성장반응이라고 할 수 있다. 이때 용액 속에 있는 비정질 탄산칼슘의 전이로 생성된 미세 연쇄형 칼사이트가 다수 존재하기 때문에, 용존  $Ca^{2+}$ 와  $CO_3^{2-}$  이온은 새롭게 핵생성하는 것 없이 연쇄형 칼사이트 결정표면상으로 확산·석출하여 성장하게 되는 것으로 사료된다 1차 회복 이후는 미반응 수산화칼슘의 고체상이 없어질때까지 용해를 계속되는데 반응이 진행됨에 따라 고체의 농도가 서서히 변화하는데 이에 상응하는 전기전도도 값도 적어져, 결국 고체의 제거를 수반하는 전기전도도의 2차 강하를 초래하는 것으로 사료된다 결과적으로 H<sub>2</sub>O계에서의 비정질 탄산칼슘의 침강성 탄산칼슘으로의 탄산화 생성메커니즘을 본 연구에서는 Table. 2에 설명하였다.

## 4. 결론

- 1) 수산화칼슘 현탁액-탄산가스계의 반응과정을 통해 분말형 비정질 탄산칼슘이 합성됨을 밝혔다.
- 2) 수산화칼슘 현탁액의 전기전도도 2~5ms/cm의 범위에서는 연쇄형 칼사이트만이 생성됨을 밝혔다.
- 3) 비정질 탄산칼슘 합성은 온도상승에 따라 빨리 시작되며 탄산화의 유지부는 고온일수록 전기전도도가 낮은 특성을 보여주었다.
- 4) 침강성 탄산칼슘이 생성되는 탄산화 전과정에 대한 합성 메커니즘을 전기전도도의 연속측정을 통해 규명하였다.

## 참고문헌

1. Yasuo Arai and Tamotsu Yasue, J. of Ceramic Society of Japan, 102(12), 1128-1136(1994).
2. Yasuo Arai and Tamotsu Yasue, Gypsum and Lime No 228 (1990).
3. Kanichi Kamiya and Sumio Sakka, Gypsum and Lime, No. 103 (1979).
4. V. A. Juvekar and M. M Sharma, Chem. Eng. Sci., Vol.

- 28, 825 (1973).
5. E. Ishii, *Ceramics Japan*, Vol. 26, No. 1, 4 (1991).
6. T. Yamaguchi, *Ceramics Japan*, Vol. 18, No. 1, 18 (1983).
- 7 Y Arai, T. Yasue, *Gypsum & Lime*, No. 216, 257 (1988).
8. K. amita, A. Matsui, Y. Ono, G. Hashizume, *Gypsum & Lime*, No. 198, 36(1985).
9. M. B Tomson, *J Cryst. Growth*, Vol. 62, 106 (1983).
10. M. Ohta, M. Tsutsumi, *J Cryst. Growth*, Vol.56, 52 (1982).