

탄산칼슘결정 생성에서 온도와 PAA 영향

한현각[†] · 김보미 · 김진아

순천향대학교 나노화학공학과
336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646
(2008년 5월 1일 접수, 2008년 8월 18일 채택)

Influence of Temperature and PAA(PolyAcrylic Acid) Solution in the Formation of Calcium Carbonate Crystal

Hyun Kak Han[†], Bo-mi Kim and Jin-a Kim

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University,
646, Eupnae-ri, Shinchang-myun, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea
(Received 1 May 2008; accepted 18 August 2008)

요 약

소다 공정에서 탄산칼슘 결정의 평균입경과 형상 변화를 온도변화와 PAA 용액의 첨가에 대하여 연구하였다. 낮은 온도(30 °C, 60 °C)에서는 Calcite 결정을, 높은 온도(80 °C)에서는 Aragonite 결정을 얻었다. 30 °C와 80 °C에서 용액에 PAA 용액을 첨가하여도 결정의 형상변화는 없었다. 중간온도(60 °C)에서 PAA 용액을 첨가하여 Aragonite 결정을 얻었다. 결정의 형상변화가 PAA 분자 첨가로 인하여 일어났다. PAA 용액의 농도가 높을수록, 더 많은 Aragonite 결정을 얻었다. PAA 수용액의 농도가 높고 분자량이 클수록 탄산칼슘 결정의 평균입경은 증대하였으며, 형상변화가 일어나는 영역에서는 PAA의 분자량이 평균입경변화에 중요한 변수가 된다.

Abstracts – Crystal mean size and shape change of calcium carbonate crystal was investigated by the temperature change and addition of PAA solution in the soda process. At low temperature(30 °C, 60 °C), calcite particles were made by. But at high temperature(80 °C), aragonite particles were made by. At 30 °C and 80 °C, Crystal shape were not changed by adding PAA solution. At moderate temperature(60 °C), aragonite was obtained by adding PAA aqueous solution. Crystal shape was changed by adding PAA molecules. The higher concentration of PAA solution is, the more aragonite particles were observed. In case of calcite and aragonite, mean size of calcium carbonate crystals were increased by higher molecule weight and higher concentration of PAA solution. But in the shape change region, the molecule weight of PAA was the main parameter of increasing mean crystal size.

Key words: Calcium Carbonate, Calcite, Aragonite, PAA

1. 서 론

수용액에서 침전에 의해 탄산칼슘 결정을 석출시키는 방법은 이미 오래전에 연구되어 산업에 이용되었고 최근에는 양질의 미세입자 또는 초미세입자에 관심을 모으고 있으며 주로 결정의 모양과 크기에 영향을 미치는 반응 조건과 첨가제에 관한 연구가 진행되어 왔다[1-13]. 탄산칼슘의 중요한 특성 중의 하나는 그 형태의 다양성이다. 일반적으로 방해석 결정(calcite), 침상 결정(aragonite), 구형 결정(vaterite) 등의 세 가지로 구분되며, 전자의 두 종류는 결정형태가 전혀 다른 동축정계와 사방정계이고, vaterite는 가장 불안정하여 자연 상태에서의 존재가 어렵다. 실제 공업적으로 널리 사용되는 것은 calcite로, 이는 합성방법에 따라 방추형, 입방형, 구형 등의 모양

을 가지며, aragonite는 440 °C 이상에서는 안정성이 큰 방해석으로 전환되고 결정은 사방정계의 주상이다.

탄산칼슘은 제조방법에 따라 화학적 침전반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(PCC, precipitated calcium carbonate)과 결정질의 석회석을 물리적으로 직접 파쇄 및 분쇄 등에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(GCC, ground calcium carbonate)으로 나눌 수 있다. 이전에는 충전제용으로 중질 탄산칼슘이 주로 사용되었으나 입자의 상과 형태 제어가 어렵고 입도가 균일하지 않으며 기능성을 부여하기 어렵다는 등의 단점 때문에 최근에는 침강성 탄산칼슘이 이의 수요를 점차 대체해 가고 있는 추세이다[14]. Brecevic와 Nielson[15]는 탄산칼슘의 용해도에 대하여 보고하였으며, Wada 등[16]은 magnesian calcite 결정은 최초 생성된 aragonite 결정핵이 Mg^{2+} 이온에 의해 solid-to-solid 변이를 거쳐 calcite 결정핵으로 성장한다고 보고하였다. Naka 등[17]은 PAA가 탄산칼슘결정의 표면에 있는 칼슘이온과

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chemhan@sch.ac.kr

강력하게 결합하여 불안정한 vaterite를 안정화 시켜, vaterite 결정을 얻을 수 있다고 보고하였다.

Han 등[18-20]과 Lee 등[21-24]은 연속식 결정화기에서 소금결정의 입도분포와 평균입경에 미치는 인자의 영향에 대하여 보고하였으며, Han과 Lee[25]는 수소인산칼륨 회분식 결정화공정에서 미세입자가 결정의 입도분포에 많은 영향을 미치나, 3%의 미세입자가 제거되는 경우, 결정의 입도분포에 미치는 영향은 적다고 보고하였으며, Han 등[26]은 연속식 결정화기에서 입도분포에 대한 온도와 교반속도 연구에서 300 RPM 이하에서 용액의 온도가 낮으면 탄산칼슘 결정의 부피평균크기는 안정하였고, calcite와 aragonite가 생성되었다고 보고하였다. Domingo 등[27]은 압축된 CO₂(25 °C, 50 bar)와 Ca(OH)₂를 반응시켜 멎쳐지지 않고 좁은 영역의 입도분포를 갖는 rhombohedral calcite 결정을 제조하는 방법을 제안하였다. Wang 등[28]은 carbonation process로 탄산칼슘을 제조할 때 첨가된 polyacrylamide가 탄산칼슘 결정을 aragonite로 유도한다고 보고하였다.

Lyu 등[29, 30]은 X-선 회절을 이용하여 탄산칼슘 결정형태의 특성피크인 2의 강도비로부터 정량적으로 calcite, vaterite, aragonite의 분석방법을 제시하였으며, Vucak 등[31]은 SEM 영상에서 정성적 shape descriptor를 이용하여 결정상 분석법을 제시하였다. Westin과 Rasmuson[32]은 citric acid, DTPA, EDTA, PMA가 탄산칼슘 결정 성장에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

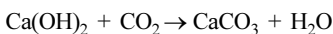
본 연구에서는 PAA용액을 첨가한 회분식 탄산칼슘 결정화계에서 PAA용액의 농도와 분자량 그리고 반응온도가 탄산칼슘의 결정형상변화와 평균입경, 입도분포에 미치는 영향에 관해 연구하였다.

2. 이론적 고찰

침강성 탄산칼슘제조법에는 다음의 3가지가 있다.

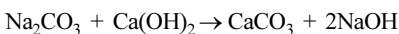
2-1. Carbonation Process

소성공장에서 배출되는 탄산가스와 석회유(milk of lime)를 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 공정



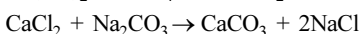
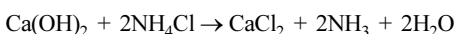
2-2. Lime Soda Process

탄산나트륨탄산소다 용액과 석회유를 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 공정



2-3. Soda Process or Solvay Process

Ammonia soda process의 부산물인 염화칼슘 수용액을 소다회 또는 탄산암모늄 수용액과 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 방법이다. 반응물의 농도와 온도를 조절함으로써 입도가 다른 제품을 만들 수 있으며, 고 순도의 탄산칼슘을 만들 수 있어서 미국 약전 규격(USP grade)에 맞는 제품을 생산할 수 있다.



본 연구에서는 Soda Process에서 염화칼슘 용액과 탄산나트륨 용액을 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다.

3. 실험방법 및 실험장치

3-1. 실험장치

실험장치는 반응기, 향온 및 혼합기, 측정장치로 이루어져 있다. 반응기는 200 ml 삼각플라스크를 사용하였으며, 균일한 혼합과 향온을 위하여 온도조절과 혼합장치가 있는 Dry Incubator를 사용하였다. 측정장치는 탄산칼슘 결정의 크기와 입도 분포를 측정하기 위한 입도분석기 PSA(Particle Size Analyzer; GALAI사 CIS-50V). 결정형상은 SEM(Scanning Electron Microscopy; JEOL)과 XRD(RIGAKU International co, DIMAX2200HR)로 확인하였다.

3-2. 시약

CaCl₂·2H₂O(71.0-77.5% CaCl₂), Na₂CO₃(99%), HCl(Min. 35%) NaOH(99%)는 덕산이화학의 일급시약을 사용하였고, PAA(poly Acrylic Acid)는 ALDRICH사의 분자량 2,000, 100,000, 250,000를 사용하였다.

3-3. 실험방법

0.5 M의 CaCl₂ 수용액과 Na₂CO₃ 수용액을 만든다. 상변화는 30, 60, 80 °C에서 입경변화는 20, 40, 60, 80 °C에서 실험하였다. 반응 온도가 일정하게 유지되면 80 ml PAA 수용액에 Na₂CO₃ 수용액 1.28 ml를 넣는다. HCl 또는 NaOH를 사용하여 pH 10을 맞춘 후, CaCl₂ 수용액 1.28 ml를 넣는다. 1분간 교반시킨 후, 24시간동안 방치한다. 최초 반응에서 온도는 향온조를 이용하여 20 °C로 일정하게 유지하였고, PAA(Poly(Acrylicacid)) 분자량은 Mw 2,000, Mw 100,000, Mw 250,000으로 PAA수용액의 농도는 각각 0 g/L, 0.125 g/L, 0.25 g/L, 0.625 g/L로 변화를 주었다.

생성물의 입도분포는 입도 분석기로 측정하였으며, 입자의 형상은 Membrane filter(0.5 μm)로 결정과 모액을 분리한 후 증류수로 세척하고 80 °C 건조기(Dry oven; JOHNSAM)에서 건조하였다. 건조된 결정은 SEM과 XRD를 사용하여 결정형태를 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

탄산칼슘에는 calcite와 vaterite, aragonite 세 종류의 결정 형태가 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 1은 온도별 탄산칼슘 결정의 XRD 결과로서 PAA용액을 첨가하지 않은 것이다. (a), (b), (c)는 30, 60, 80 °C에서 실험하여 생성된 결정이고, (d)와 (e)는 SEM의 Library에 있는 calcite, aragonite 결정 자료이다. 30, 60 °C에서는 주로 calcite 결정이 생성되지만, 80 °C에서는 aragonite가 생성됨을 알 수 있다. Westin과 Rasmuson[32]은 25 °C에서 calcite와 aragonite의 평형상수를 각각 $\log K_{sp,calcite} = -8.475$, $\log K_{sp,aragonite} = -8.36$ 이라고 보고하였다. 또한 본 결과는 Vucak 등과 같은 결과를 얻었으며, 낮은 온도에서는 탄산칼슘의 평형상수가 낮은 calcite가 생성되지만, 높은 온도에서는 평형상수가 큰 aragonite가 calcite보다 열역학적으로 안정함을 알 수 있다. 상대적으로 중간 온도인 60 °C에서 첨가물을 첨가하면 calcite 결정보다 aragonite 결정을 얻을 수 있다고 생각하여 다음 실험을 실시하였다. Fig. 2는 60 °C에서 첨가한 PAA 농도변화에 따른 탄산칼슘 결정의 XRD 자료로서 PAA 농도가 (a)는 0.0 g/L (b)는 0.125 g/L, (c)는 0.25 g/L이고, (d)와 (e)는 Library에 있는 calcite, aragonite 결정 자료이다. PAA가 첨가되지 않으면 calcite 결정이 생

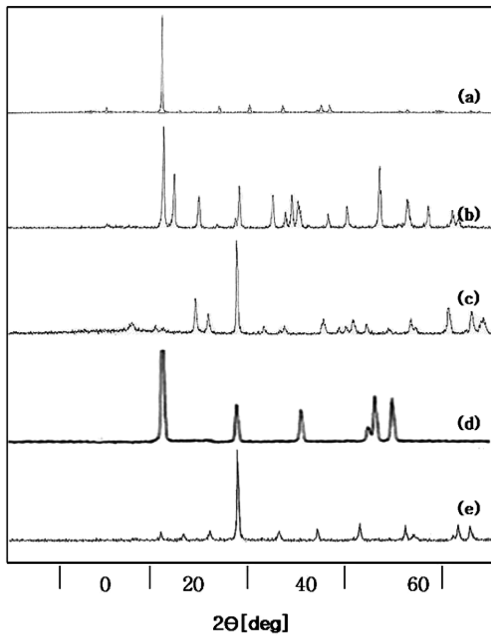


Fig. 1. XRD results of calcium carbonate at (a) 30 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C (d) calcite library, (e) aragonite library.

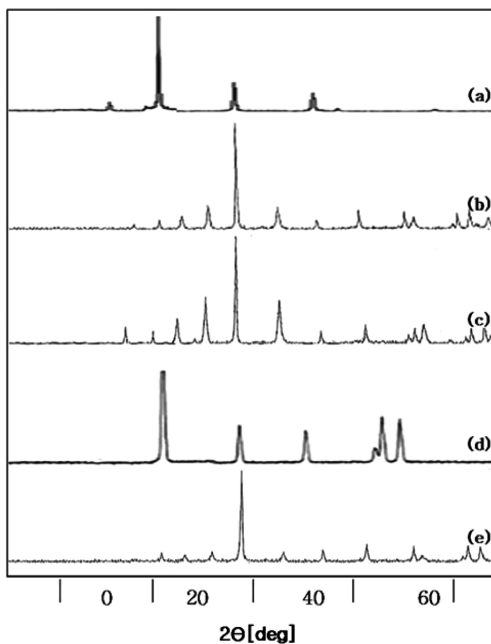


Fig. 2. XRD results of calcium carbonate at 60 °C by adding PAA solution, the concentration of PAA is. (a) 0 g/L, (b) 0.125 g/L, (c) 0.25 g/L, (d) calcite library, (e) Aragonite library.

성되고, PAA를 첨가한 실험에서는 aragonite 결정을 얻었다. 30 °C에서도 같은 실험을 하였으나 calcite 결정만이 생성되었으며, 80 °C 실험에서는 aragonite 결정만을 얻을 수 있었다. Leeuw와 Parker[33]는 atomistic simulation technique를 이용하여, calcite의 주된 결정면은 {104}면이고, aragonite는 {011}, {010}면이다. Aragonite의 {011}과 {010}면은 칼슘이 끝단에 부착할 때 좀 더 낮은 hydration 에너지를 가짐을 보고하였고, 이면은 용액과 칼슘이 서로 반응하는 면임을 알 수 있다. {011}과 {010}면 끝단에 칼슘이 부착된 aragonite는 칼슘과 카르복실기들의 상호작용을 위해 음전하로 하전된 PAA

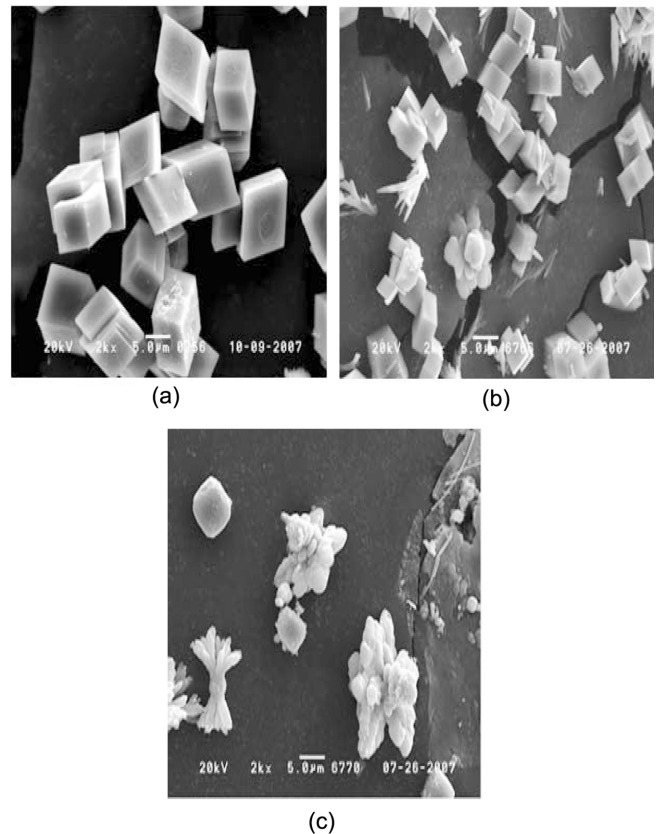


Fig. 3. SEM image of calcium carbonate at 60 °C by adding PAA solution, the concentration of PAA is. (a) 0 g/L, (b) 0.125 g/L, (c) 0.25 g/L.

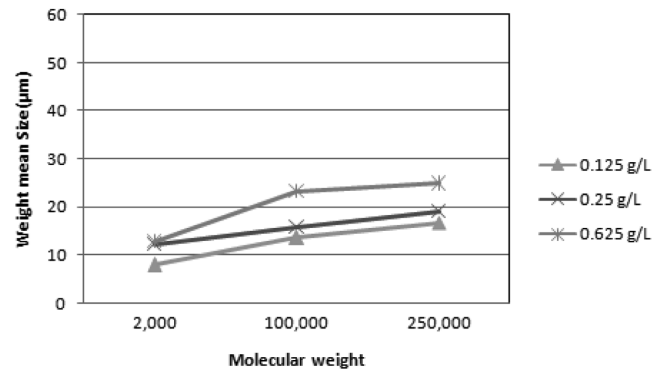


Fig. 4. Weight mean size change by PAA concentration and molecular weight at 20 °C.

같은 물질의 흡착을 증진하며, 카르복실기가 있는 PAA가 첨가됨으로서 calcite의 {104}면보다 aragonite의 {011}과 {010}면에 칼슘이 부착되는 에너지가 낮아 aragonite가 생성됨을 알 수 있다. Fig. 3은 60 °C에서 생성된 결정의 SEM 사진으로 (a)는 PAA 농도가 0%, (b)는 PAA 0.125% (c) 0.25% 첨가한 것으로 PAA농도가 증가하면 aragonite 결정이 더 많이 생성됨을 알 수 있었다. PAA의 농도가 높으면 aragonite의 {011}과 {010}면에 부착된 칼슘과 상호작용을 하는 카르복실기 수가 많아져 aragonite가 많이 생성된다.

Fig. 4는 20 °C에서 실험한 결과로서 생성된 결정은 calcite이며, 결정의 평균입径이 PAA 용액농도와 분자량이 증가할수록 커짐을 보여주고 있다. PAA가 60 °C에서는 calcite보다는 aragonite 결정의

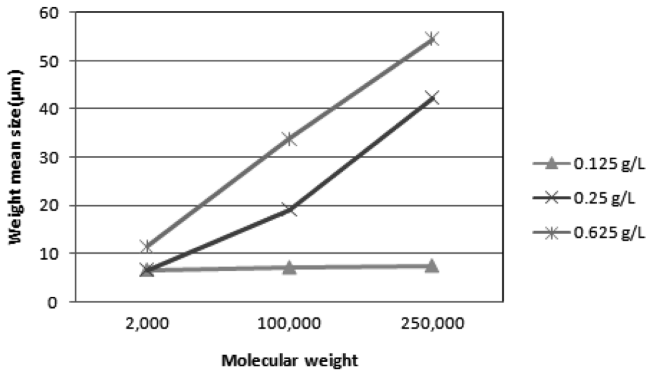


Fig. 5. Weight mean size change by PAA concentration and molecular weight at 80 °C.

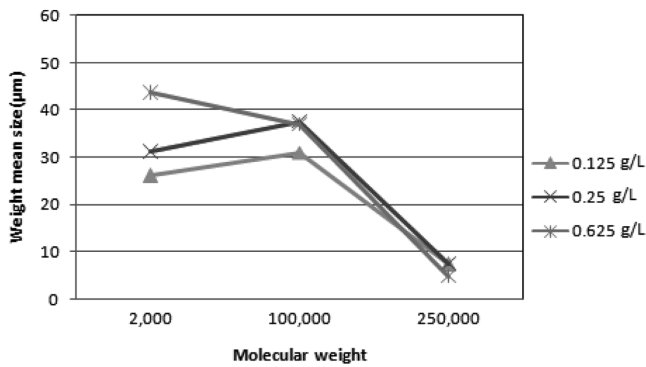


Fig. 6. Weight mean size change by PAA concentration and molecular weight at 40 °C.

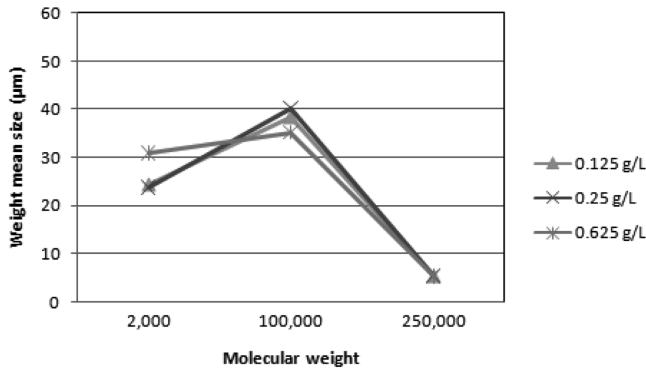


Fig. 7. Weight mean size change by PAA concentration and molecular weight at 60 °C.

생성을 유도하지만 30 °C에서는 calcite의 평형상수가 크므로 calcite의 결정성장에 영향을 미침을 알 수 있다. Fig. 5는 80 °C 실험결과로서, 생성된 결정은 aragonite이다. 20 °C 실험에서 생성된 calcite 결정의 입경변화 비슷한 결과를 보여주고 있으며, PAA용액농도와 분자량이 증가 할수록 평균입경이 훨씬 커짐을 보여주고 있다. Aragonite 결정은 calcite 결정과 비교하여 성게모양의 침상이 이어서 상대적으로 큰 결정을 생성함을 알 수 있다. 또한 PAA용액의 농도가 0.125 g/L인 경우 평균 입경은 분자량과 농도의 영향이 미미함을 알 수 있었다. Fig. 6은 40 °C, Fig. 7은 60 °C, PAA 첨가에 의해 calcite에서 aragonite로 결정상 변화가 일어나는 조건에서의 평균 입경 변화로서 PAA 용액의 분자량이 100,000 일 때 가장 평균입경이 큰 결정을 얻었다. PAA 용액의 농도의 영향은 미미하였다. Fig. 8은

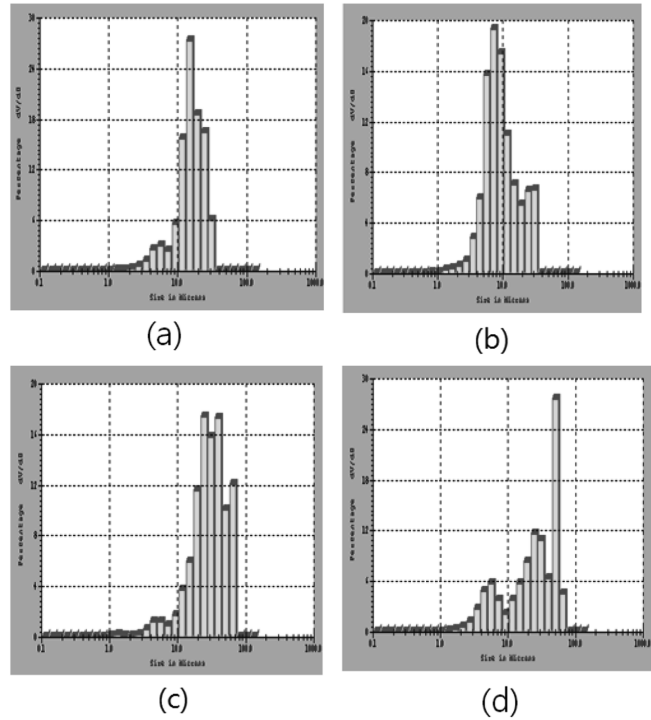


Fig. 8. CSD of calcium carbonate at 60 °C, molecular weight of PAA is 100,000 and concentrations (a) 0 g/L, (b) 0.125 g/L, (c) 0.25 g/L, (d) 0.625 g/L.

60 °C에서 PAA의 분자량이 100,000 일 때 입도분포 그림으로 PAA를 첨가함으로써 결정의 평균크기가 커짐을 알 수 있으며, PAA 용액의 농도가 0.625 g/L 일 때 입자 큰 결정을 얻었으나 작은 입자가 많이 생성되어 상대적으로 평균입경은 작게 나타나는 것을 보여주고 있다.

5. 결 론

Soda process로 탄산칼슘 결정을 제조한 공정에서

- (1) 온도가 높으면 aragonite 결정이, 낮으면 calcite 결정이 생성된다.
- (2) 상대적으로 높은 온도인 60 °C에서 PAA에 의해 calcite보다 aragonite의 결정면에 칼슘이 부착되는 에너지가 낮아 aragonite가 생성된다.
- (3) Calcite와 aragonite 결정은 PAA용액의 농도와 분자량이 증가할수록 결정의 평균입경은 증대한다
- (4) 상변화가 일어나는 영역에서는 PAA 분자량이 평균입경변화에 큰 영향을 미친다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업(2006-11-0200-3-010)에 의하여 수행되었습니다. 에너지관리공단과 결정화기술개발사업단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ahn, J. H., Lee, J. S., Joo, S. M., Kim, H. S., Kim, J. K., Han, C.

- and Kim, H., "Synthesis of Precipitated Calcium carbonate in $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System by the Continuous Drop Method of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Slurry," *J. of the Korean Ceramic Society*, **39**(4), 327-335(2002).
2. Ahn, J. H., Joo, S. M., Kim, H. S., Park, S. S., Kim, D. H. and Kim, H., "Effect of Reaction Temperature on the CaCO_3 Crystallizing Powder for the Synthesis of Basic Calcium Carbonate Process," 2nd Asian Conference in Crystal Growth and Crystal Technology(2002).
 3. Choi, K. S., Ahn, J. H., Lee, H. L. and Kim, H., "Preparation of Acicular Type Aragonite PCC Powders by Carbonation Process," PACRIM4(Ceramics in Novel Service Environments) An International Conference on Advanced Ceramics and Glasses, Hawaii (2001).
 4. Garcia-Carmona, J., Gomez-Morales, J., Fraile-Sainz, J. and Rodriguez-Clemente, R., "Morphological Characteristics and Aggregation of Calcite Crystals Obtained by Bubbling CO_2 Through a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Suspension in the Presence of Additive," *Power Technology*, **130**, 307-315(2003).
 5. Kim, K.-h., "The Effect of Additives on the Synthesis of Aragonite," MS Dissertation, Seoul National University(2003).
 6. Park, M. J., Ahn, J. H. and Kim, H., "Study of Dispersion Stability of Precipitated Calcium Carbonate," *J. of the Korean Ceramic Society*, **38**(4), 343-359(2001).
 7. Sawada, K., Ogino, and Suzuki, T., "The Distribution Coefficients of Mg^{2+} ion Between CaCO_3 Polymorphs and Solution and the Effects on Formation and Transformation of CaCO_3 in Water," *J. Crystal Growth*, **106**, 393-399(1990).
 8. Seneviratne, A. M. G., Short, N. R., Purnell, P. and Page, C. L., "Preliminary Investigations of the Dimensional Stability of Supercritically Carbonated Glass Fibre Reinforced Cement," *Cement and Concrete Research*, **32**, 1639-1644(2002).
 9. Gupta, B. S. and Ibrahim, S., "Mixing and Crystallization," Kluwer Academic Publishers, London(2000).
 10. Mersmann, A., "Crystallization Technology Handbook," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(2001).
 11. Nyvlt, J., "Design of Crystallizers," CRC Press(1992).
 12. Randolph, A. D. and Larson, M. A., "Theory of Particulated Processes," 2nd ed., Academic Press, New York(1988).
 13. Tavare, Narayan S., "INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION process Simulation Analysis and Design," Plenum Press, New York, (1995).
 14. Chang, D. H., "Technology for the Synthesis and Morphology Control of Precipitated Calcium Carbonate from Limestone," Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(2002).
 15. Brecevic, L. and Nielsen, A. E., "Solubility of Amorphous Calcium Carbonate," *J. Crystal Growth*, **98**(3), 504-510(1989).
 16. Wada, N., Yamashita, K. and Umegaki, T., "Effects of Carboxylic Acids on Calcite Formation in the Presence of Mg^{2+} Ions," *J. Colloids and Interface Science*, **212**(2), 357-364(1999).
 17. Naka, K., Huanf, S. H. and Chuj, Y., "Formation of Stable Vaterite with Polyacrylic Acid by the Delayed Addition Method," *Langmuir*, **22**, 7760-7767(2006).
 18. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S., "Calculation of Crystal Size Distribution for Batch and Continuous MSMMPR Crystallizer," *HWAHAK KONGHAK*, **28**(10), 58-66(1990).
 19. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S., "On the Control of Crystal Size in a Semibatch Crystallizer," *Korean J. Chem. Eng.*, **10**(2), 100-105(1993).
 20. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S., "A Discretized Population Balance for Batch Precipitation System," *4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology*, 961-964(1996).
 21. Lee, S. I., Han, H. K. and Lee, C. S., "Crystal Size Distribution for Continuous MSMMPR Crystallizer using the Macromixing Model," *J. Institute of Ind. Tech., Korea Univ.*, **27**(1), 33-38(1991).
 22. Lee, S. I., Han, H. K. and Lee, C. S., "Optimal Control of Crystal Size of NaCl in a Semibatch Crystallizer," *3rd Korea-Japan Symposium on Separation Technology*, 719-803(1993).
 23. Lee, S. I. and Lee, C. S., "Phase Transformation Rate and Particle Size Distribution change in the Calcium Carbonate Precipitation Processes," *HWAHAK KONGHAK*, **32**(4), 600-605(1994).
 24. Lee, S. I., Han, H. K. and Lee, C. S., "A Transformation Kinetics and Discretization Population Balance for Calcium Carbonate," *4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology*, 861-865(1996).
 25. Han, H. K. and Lee, J. H., "The Effect of Fine Particles on the Crystal Size Distribution in the Seeded Batch Crystallizer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(4), 465-470(2004).
 26. Han, H. K., Jeong, O. H., Lim, M. H. and Kim, J. A., "Effect of RPM and Temperature on the CSD in the CMSMPR Calcium Carbonate Crystallizer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(3), 289-293(2005).
 27. Domingo, C., Garcia-Carmona, J., Loste, E., Fanovich, A., Fraile, J. and Comez-Morale, J. F., "Control of Calcium Carbonate Morphology by Precipitation in Compressed and Supercritical Carbon Dioxide Media," *J. Crystal Growth*, **271**, 268-273(2004).
 28. Wang, C., Zhao J., Zhao, X., Bala, H. and Wang, Z., "Synthesis of Nanosize Calcium Carbonate (aragonite) Via a Polyacrylamide Inducing Process," *Powder Technology*, **163**, 134-138(2006).
 29. Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H., "A Study of Crystal Shape of the Precipitated Calcium Carbonate Formed in the Emulsion State," *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 186-191(1997).
 30. Lyu, S. G., Ryu, S. O., Park, Y. H., Rhew, J. H. and Sur, G. S., "Quantitative Analysis of Calcium Carbonate Polymorphs by X-ray Diffraction," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(4), 543-547(1998).
 31. Vucak, M. Pons, M. N., Peric, J. and Vivier, H., "Effect of Precipitation Condition on the morphology of Calcium Carbonate: Quantification of Crystal Shapes Using Image Analysis," *Powder Technology*, **97**, 1-5(1998).
 32. Westin, K. J. and Rasmuson, A. C., "Crystal Growth of Aragonite and Calcite in Presence of Citric Acid, DTPA, EDTA and Pyromellitic Acid," *J. Colloid and Interface Science*, **282**, 359-369(2005).
 33. Leeuw, N. and Parker, S. C., "Surface Structure And Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite and Vaterite: an Atomistic Approach," *J. Phys. Chem.*, **B102**, 2914-2922(1998).