Paweł Pichniarczyk[1], Grzegorz Malata[2]

[1] Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych

[2] AGH Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Syntetyczne gipsy włókniste – metody otrzymywania

Production of synthetic fibrous gypsum

1. Wstęp

Obserwowany w ostatnich latach wzrost stosowania wyrobów gipsowych w budownictwie spowodowany był między innymi przez wprowadzenie na rynek tanich gipsów pochodzenia chemicznego. Pewna grupa tych materiałów uzyskiwana w procesach odsiarczania spalin jest obecnie pełnowartościowym substytutem gipsu naturalnego. Inne gipsy chemiczne, w tym wytwarzany na znaczną skalę fosfogips, pozostają w zasadzie nie zagospodarowanym odpadem (1). Głównym powodem braku zagospodarowania części gipsów chemicznych jest obecność w ich składzie substancji niepożądanych; najskuteczniejsze technologie usuwania tych czynników zakładają rekrystalizację gipsu, co związane jest z dodatkowym kosztem wytwarzania tych spoiw.

Warto zauważyć, że połączenie wpływu czynników fizycznych i chemicznych oddziałujących na proces rekrystalizacji może pozwolić na kształtowanie cech mikrostrukturalnych gipsu dwuwodnego, a nawet umożliwić otrzymywanie włóknistego anhydrytu, znacznie trwalszego termicznie i o większej wytrzymałości.

Zaproponowana przez profesora Ostrowskiego (2, 3) metoda otrzymywania włókien gipsowych w roztworach kwasu solnego, w której przesycenie roztworu i krystalizacja są spowodowane różnicami rozpuszczalności w różnych temperaturach, wiąże się z niedogodnościami technologicznymi: – stosowaniem kwasu solnego, stanowiącego nietypowe środowisko reakcji oraz znacznym zużyciem energii na ogrzewanie roztworu. Zastąpienie kwasu solnego kwasem siarkowym upraszcza środowisko reakcyjne jednak łączy się z ryzykiem zmniejszenia wydajności procesu z uwagi na mniejszą rozpuszczalność siarczanu wapnia w H_2SO_4 (4), co wiąże się z koniecznością operowania większymi objętościami roztworu. Korzystniejsze jest zastąpienie krystalizacji z przechłodzonego roztworu procesami rekrystalizacji, związanymi ze zmianą pokroju kryształów, a nawet w obecności domieszek z powstawaniem pokroju pręcikowego. Wiązałoby się to poprawą wydajności procesu wytwarzania włókien; dodatkową korzyścią jest możliwość przetwarzania gipsów chemicznych, nie kwalifikujących się do stosowania w formie spoiw, a więc wykorzystania materiałów traktowanych obecnie jako odpadowe.

1. Introduction

The increasing consumption of gypsum products used as building materials in recent years results, among the other reasons, from the presence on the market of non-expensive industrial by-product gypsum. A group of gypsum materials from the flue gas desulfurization operation plays the substituting role of natural gypsum. The other chemical gypsum by-products, among them the phosphogypsum, are still the useless wastes (1). Part of chemical gypsum wastes cannot be disposed because of the presence of some hazardous components; the most efficient technologies of removal of undesirable species include the recrystallization of gypsum; this process involves the additional costs.

It is worthwhile to take in mind that the interaction of some physical and chemical parameters in the recrystallization process can affect the microstructure of gypsum dihydrate and even to induce the formation of fibrous anhydrite, thermally stable and of high resistance.

The method of gypsum fibers production in the hydrochlorid acid, where the supersaturation and crystallization are the consequence of different solubility in various temperatures, proposed by Ostrowski (2, 3), has some faults: the hydrochloric acid must be used and this is not a typical environment for this reaction, as well as the solution must be heated. The latter operation needs high energy input. At the replacement of hydrochloric acid by a sulfuric one the environment of reaction becomes more practical, however the efficiency of the process is reduced because of the lower solubility of calcium sulfate phases in H_2SO_4 (4); therefore the higher volume of solution should be used. The recrystallization instead of the crystallization from the over-cooled solution is more convenient, because of the change of formed crystals habit and the appearance of the rod-like crystals in the presence of admixtures. The growth of efficiency should be attained and additionally the chemical gypsum wastes, unsuitable as starting materials for building industry, could be processed and put into use.

2. Kształtowanie pokroju kryształów

Możliwość otrzymywania kryształów gipsowych o pokroju włóknistym wynika ze znanej zależności pomiędzy szybkością narastania wybranych płaszczyzn kryształu gipsu w warunkach różnych przesyceń roztworu oraz wpływu jaki na pokrój kryształów wywierają domieszki stosowane w procesie rekrystalizacji gipsu.

2.1.Wpływ stopnia przesycenia

W przypadku stopnia przesycenia 1,5 do 4 należy się spodziewać najszybszego przyrostu płaszczyzn (0kl) i (0k0), co prowadzi do formowania się gipsu w postaci kryształów pryzmatycznych. Stopień przesycenia większy od 4 i mniejszy od 8 powoduje równie szybki wzrost płaszczyzn (0k0), (hk0) i (hkl) i wytrącanie się kryształów płytkowych, a większy od 8 – drobnokrystalicznych dendrytów (5).

W procesie rekrystalizacji stopień przesycenia kształtować można wykorzystując różnice rozpuszczalności w różnych środowiskach (wpływ pH, efekt wspólnego jonu), zmieniając temperaturę (i w konsekwencji rozpuszczalność gipsu) lub hamując proces zarodkowania oraz wzrostu kryształów.

2.2. Wpływ domieszek

Główne płaszczyzny krystalograficzne gipsu wykazują znaczne różnice w zdolnościach adsorpcyjnych: główna płaszczyzna krystalograficzna gipsu (111) jest złożona z jonów wapniowych, adsorbuje przede wszystkim kationy, natomiast płaszczyzna (110) zawierająca zarówno jony wapniowe jak i siarczanowe, może adsorbować zarówno kationy i aniony (z przewagą prawdopodobieństwa przyłączania kationów). Kationy domieszkowe ulegające adsorpcji na płaszczyznie (110) utrudniają przyłączanie jonów wapniowych, podczas gdy wzrost kryształów prostopadle do płaszczyzny (111) odbywa się bez zakłóceń, co powoduje kształtowanie się igiełkowego pokroju kryształów. Organiczne aniony $RCOO^-$ zaadsorbowane na centrach zajętych przez jony Ca^{2+} należące do płaszczyzny (111) tworzą warstewkę buforową pozwalającą na tworzenie wiązań zarówno z jonami wapniowymi jak i innymi domieszkowymi kationami. Łączne oddziaływanie anionów organicznych i kationów różnych metali prowadzi do powstawania kryształów o pokroju krótkich heksagonalnych kolumn (6).

Zaznacza się również wpływ stężenia stosowanych domieszek; w pracach na ten temat znaleźć można obserwacje dotyczące stężenia kwasu cytrynowego, którego stężenie zwiększone z 50 do 500 µmoli prowadzi do powstawania kryształów o różnym pokroju (pręcikowy, a przy dużym stężeniu płytkowy) (7).

Podobny wpływ mają substancje powierzchniowo czynne (8). Domieszki te o charakterze kationowym powodują skrócenie okresu indukcji, to znaczy przyspieszają zarodkowanie i zwiększają szybkość wzrostu kryształów, podczas gdy anionowe opóźniają zarodkowanie i spowalniają wzrost kryształów. Kryształy powstające w tym drugim przypadku charakteryzują się zmniejszonymi wymiarami jednak wykazują pokrój iglasty (wprowadzenie domieszki zwiększa stosunek długości do średnicy kryształów) (8).

2. Shaping of crystal habit

The possibility of fibrous crystals formation results from the commonly known dependence between the rates of crystal growth, specific for any crystal plane, in terms of various supersaturation degree, as well as the effect of admixtures introduced during recrystallization.

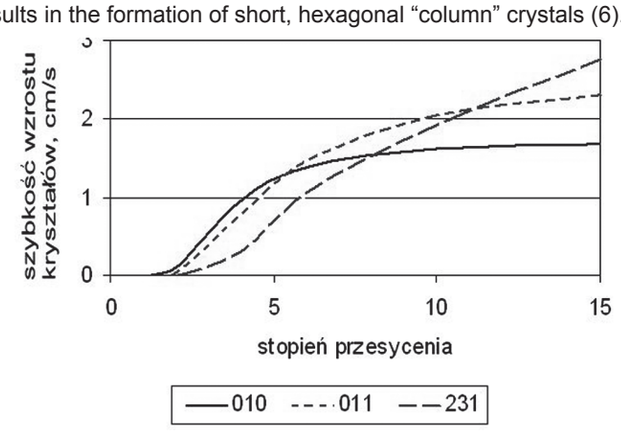
2.1. Effect of supersaturation

For the degree of supersaturation from 1.5 to 4, the highest rate of growth of crystal planes (0kl) and (0k0) is expected. This leads to the formation of gypsum dihydrate prismatic crystals. At the degree of supersaturation from 4 to 8 the (0k0), (hk0) and (hkl) planes grow quickly and the plate-like crystals precipitate. At the degree of supersaturation higher than 8 the fine dendritic crystals are formed (5).

The state of supersaturation can be controlled during the recrystallization basing on the difference of solubility in various environments (effect of pH, effect of common ion), by change of temperature (and, as a consequence, the solubility of gypsum) or by the hindering of nucleation and crystal growth.

2.2. Effect of admixtures

The main crystallographic planes in gypsum structure show various adsorption potential: this can be attributed to the dominating (111) one, occupied mainly by calcium ions, as well as to the (110) with calcium and sulfate ions; they can adsorb both cations and anions (with prevailing probability to attract the cations). The contaminating cations are adsorbed on the (110) planes and disturb the deposition of calcium cations; at the same time the undisturbed crystal growth takes place perpendicularly to the (111) plane and the needle - like crystal is thus produced. The organic type $RCOO^-$ anions are adsorbed on the occupied by Ca^{2+} cations (111) plane and form a buffer layer in which the chemical bonds both with calcium and the other cations are formed. The complex interaction between the organic anions and metallic cations results in the formation of short, hexagonal “column” crystals (6).



Rys. 1. Wpływ przesycenia roztworu na szybkość wzrostu kryształów gipsu i rodzaj dominujących płaszczyzn w kryształach (5)

Fig. 1. Effect of supersaturation on the rate of gypsum crystals growth and type of dominating crystal planes (5)

Kolejną grupą substancji o potencjalnym oddziaływaniu na pokrój kryształów gipsu są dodatki wprowadzające kationy metali. Kationy te ulegając adsorpcji opóźniają krystalizację i zmniejszają jej szybkość przy czym intensywność tego wpływu odpowiada szeregowi: Cd > Cu > Fe > Cr (9); efekt nasila się ze stężeniem domieszki.

3. Rekrystalizacja w warunkach nierównowagowych

Gipsy chemiczne uzyskuje się najczęściej w środowisku kwasu siarkowego; zależnie od warunków stężenia kwasu, temperatury i czasu trwania procesu technologicznego możliwe jest otrzymanie różnych faz siarczanu wapnia (10).

Duże zmiany stężenia jonów wapniowych związane są z wprowadzonym do układu reakcyjnego gipsem dwuwodnym (rys. 2, tablica 1) (11).

Tablica 1 / Table 1

STĘŻENIE JONÓW Ca^{2+}, g/100 g ROZTWORU UZYSKIWANE PODCZAS ROZPUSZCZANIA GIPSU W KWASIE SIARKOWYM. A – ZACHODZI TRANSFORMACJA GIPSU W ANHYDRYT (11)

CONCENTRATION OF Ca^{2+}, g/100 g OBSERVED DURING THE DISSOLUTION OF GYPSUM IN THE SULFURIC ACID. A – THE TRANSITION OF GYPSUM INTO ANHYDRITE OCCURS (11)

T, °C	H_2SO_4 g/kg roztworu / g/kg of solution		
	0	36	72
30	0,059	0,078	0,082
50	0,059	0,105	0,112
70	0,051	0,154	0,181
80	0,053	0,195	0,256
90	G 0,047	**A** 0,233	**A** 0,138
100	G 0,044	**A** 0,113	**A** 0,126

Jak można zaobserwować w opisywanym przypadku (tablica 1) wpływ zwiększenia stężenia kwasu (zmniejszenie pH) jest silniejszy od efektu wspólnego jonu (potencjalne zmniejszenie rozpuszczalności fazy w środowisku zawierającym łatwiej rozpuszczalny związek siarczanowy). W przeciwieństwie do środowiska wodnego okazuje się, że wzrost temperatury kwaśnego roztworu powoduje zwiększenie stężenia rozpuszczonego w nim gipsu, do granic wyznaczonych przemianą fazową.

Otrzymywanie w omawianym układzie fazy anhydrytowej, jest najprostsze. Anhydryt II jest fazą dominującą w zakresie temperatur większych od 45°C lub stężeń kwasu siarkowego przekraczających 20% i po osiągnięciu równowagi pozostaje jedyną fazą stałą w układzie. Dzięki chwilowemu występowaniu faz nietrwałych (wpływ kinetyczny) możliwe jest otrzymywanie gipsu półwodnego, natomiast w obszarze trwałości gipsu dwuwodnego może on ulegać rekrystalizacji z utworzeniem form włóknistych.

There are some reports as the visible effect of concentration is concerned. One can find the results showing that the increasing concentration of citric acid from 50 to 500 μmoles/l leads to the crystallization of gypsum of different habit (from rod - like to plate - like) (7).

The similar effect is observed when some surfactants are used (8). These cationic - type admixtures shorten the induction period and, as a consequence, the nucleation and crystal growth is accelerated. On the other hand the anionic - type ones retard the nucleation and crystal growth. The crystals produced in the latter case are smaller, however, they show the needle - like habit (in the presence of admixture the proportion between the length and diameter increases) (8).

The cations introducing admixtures are another group of materials affecting the habit of gypsum crystals. These cations are adsorbed and therefore the retardation of crystallization takes place; the reduction of length corresponds to the sequence Cd > Cu > Fe > Cr (9) and increases with concentration.

3. Recrystallization in terms of chemical non-equilibrium

The chemical gypsum is usually produced in the environment of sulfuric acid; depending on the concentration, temperature and time it is possible to obtain different phases of calcium sulfate (10).

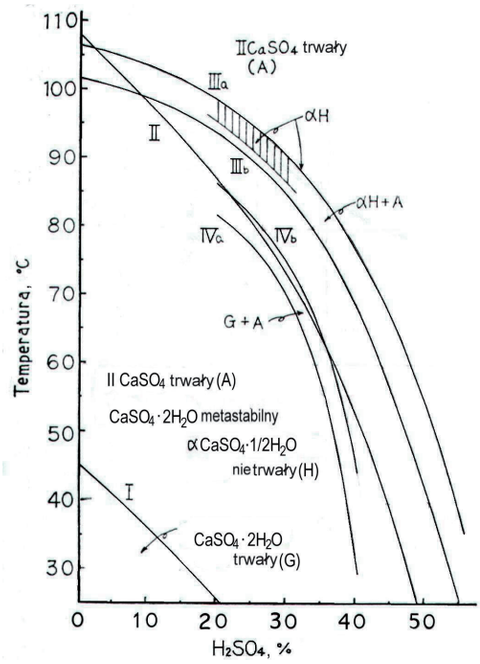
The significant changes of calcium ions concentration (Fig. 4, Table 1) correspond to the phase transitions (11).

As one can see in this case (Table 1a) the effect of higher sulfuric acid content (increasing the solubility of gypsum) is stronger than the common ion effect (the potential reduction of solubility in the presence of easily soluble sulfate component). It appears that at higher temperature the concentration of gypsum in sulfuric acid increases (to the limit given by phase transition); this does not occur in water.

The formation of anhydrite phase in these condition occurs easily. Anhydrite II is a predominant phase in the temperatures above 45°C or at the sulfuric acid concentration higher than 20% and remains as the only stable one when the equilibrium is attained. The gypsum hemihydrate can be produced as a metastable phase and the recrystallization in fibrous forms is possible.

The possibility to produce the needle-like anhydrite crystals in the sulfuric acid environment was found as a side effect during the experiments dealing with α gypsum crystallization at lower pressure. The rod-like anhydrite crystals were produced when the concentration and temperature favoring the formation of gypsum hemihydrate were exceeded (13).

Analogously as in case of the rod-like crystals formation in cooled, saturated gypsum solutions in sulfuric acid, it is possible to reach the same effect in conjunction with the phase transition in



Rys. 2. Diagram równowagi fazowej siarczanu wapnia w układzie $CaSO_4$-H_2SO_4-H_2O (12)
I. Krzywa równowagi fazowej dla przemiany $CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow$ II $CaSO_4$
II. Krzywa równowagi metastabilnej dla przemiany $CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow \alpha$-$CaSO_4 \cdot ½H_2O$
III. Izochrona metastabilności $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ w reakcji $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow \alpha$-$CaSO_4 \cdot ½H_2O$
IV. Izochrona metastabilności α-$CaSO_4 \cdot ½H_2O$ w reakcji α-$CaSO_4 \cdot ½H_2O \rightarrow$ x $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ + (1-x) II$CaSO_4$
IIIa, IVa – indukcja 1 min, IIIb, IVb – indukcja 30 min

Fig. 2. The diagram of phase equilibrium of calcium sulphate in the system $CaSO_4$-H_2SO_4-H_2O (12)

I. The phase equilibrium curve of the transformation $CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow$ II $CaSO_4$

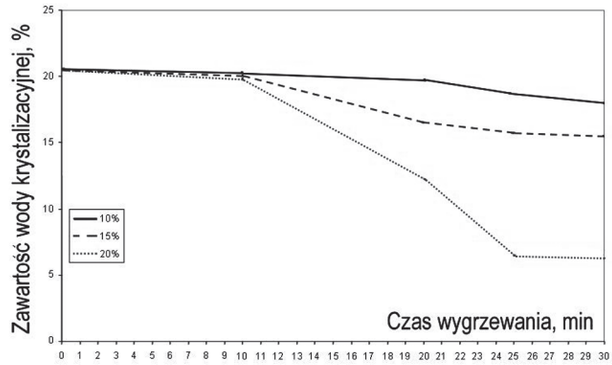
II. The curve of metastable equilibrium of the transformation $CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow \alpha$-$CaSO_4 \cdot ½H_2O$

III. Isochrome of metastability of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in reaction $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow \alpha$-$CaSO_4 \cdot ½H_2O$

IV. Isochrome of metastability of α-$CaSO_4 \cdot ½H_2O$ in reaction α-$CaSO_4 \cdot ½H_2O \rightarrow$ x $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ + (1-x) II$CaSO_4$
IIIa, IVa – induction 1 min, IIIb, IVb – induction 30 min

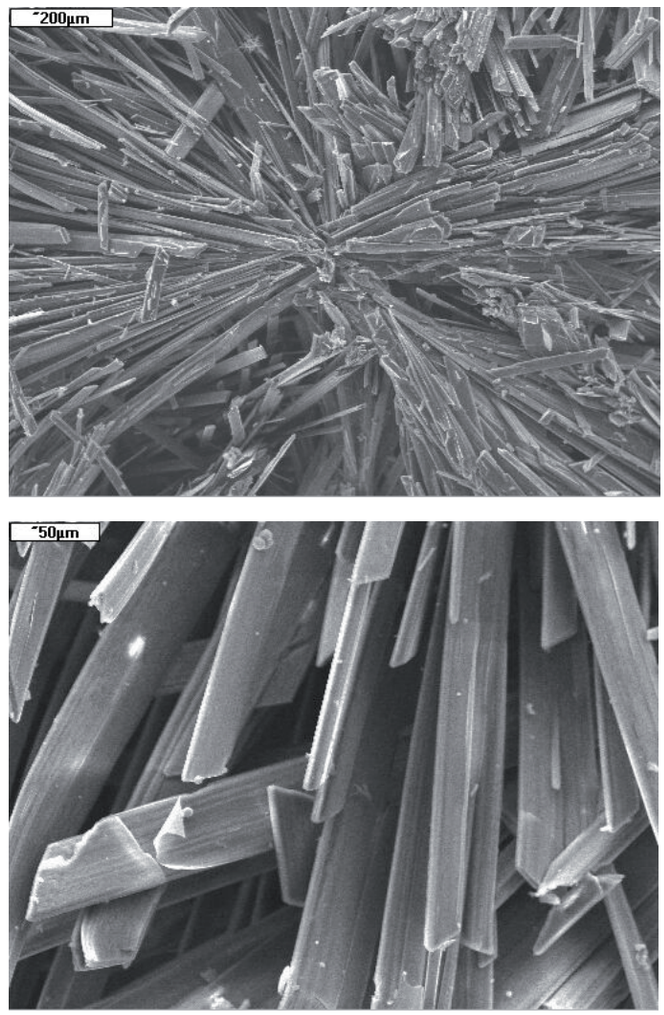
Możliwość otrzymywania w środowisku kwasu siarkowego kryształów anhydrytu o pokroju iglastym została stwierdzona podczas prac nad krystalizacją gipsu półwodnego α, uzyskiwanego w warunkach zmniejszonego ciśnienia (13). Pręcikowe kryształy anhydrytu powstawały po przekroczeniu warunków stężenia kwasu i temperatury sprzyjających powstawaniu gipsu półwodnego (13).

Analogicznie do opisanego wcześniej przypadku otrzymywania kryształów o pokroju pręcików w chłodzonych, nasyconych roztworach gipsu w kwasie siarkowym, możliwe jest wykorzystanie tego efektu w połączeniu z opisywaną przemianą fazową, zachodzącą w gorącym, stężonym kwasie siarkowym. W efekcie uzyskuje się duże, iglaste kryształy anhydrytowe.



Rys. 3. Trwałość gipsu wyrażona jako zawartość wody krystalizacyjnej w próbkach przetrzymywanych we wrzących roztworach H_2SO_4

Fig. 3. Stability of gypsum expressed as the structural water content in the samples heated in boiling H_2SO_4 solutions

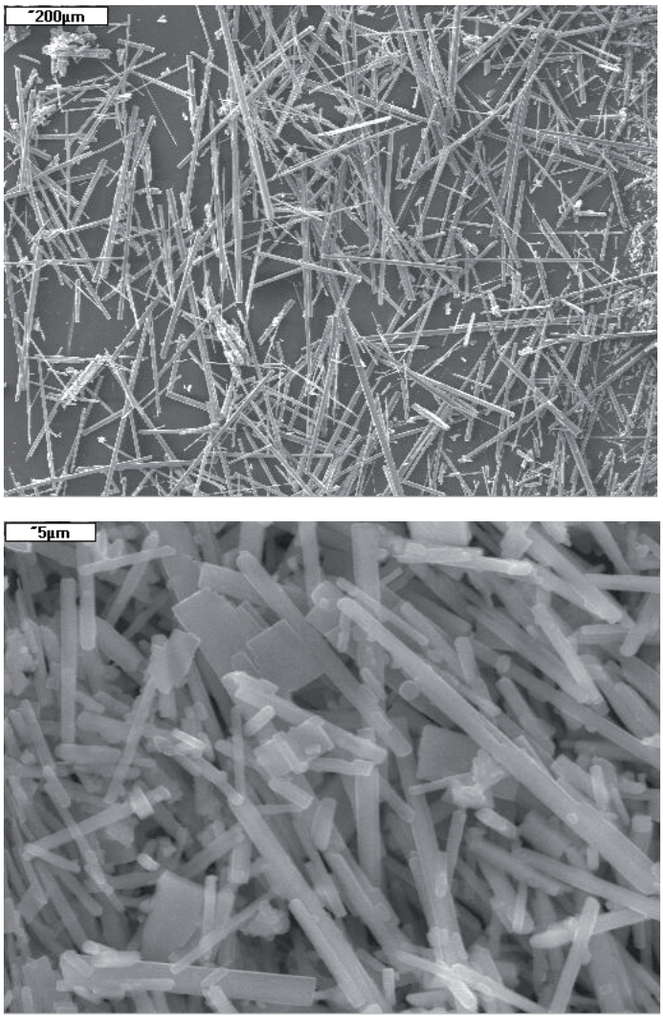


Rys. 4. Rekrystalizacja gipsu dwuwodnego w kwasie solnym

Fig. 4. Crystallization of gypsum dihydrate in sulfuric acid

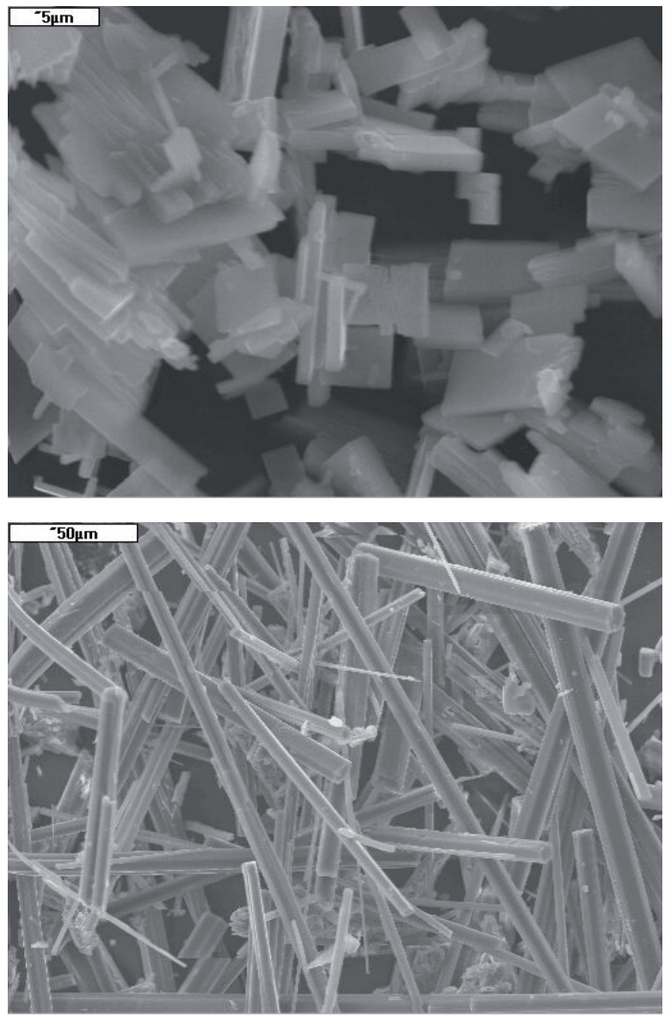
hot, concentrated sulfuric acid. In such a way the large needle-like anhydrite crystals are obtained.

However the possibility of shaping the gypsum crystals habit in the sulfuric acid by admixtures is significantly limited; mainly the



Rys. 5. Włókniste kryształy gipsu powstające w wyniku rekrystalizacji gipsu syntetycznego w 15% kwasie siarkowym w temperaturze 80°C

Fig. 5. Fibrous gypsum crystals formed as a result of recrystallization of synthetic gypsum in 15% sulfuric acid at temperature 80°C



Rys. 6. Anhydryt krystalizujący w 35% roztworze kwasu siarkowego w temperaturze 80°C; na lewo - po 5 minutach, na prawo - po 15 minutach wygrzewania

Fig. 6. Recrystallization of anhydrite in 35% sulfuric acid at temperature 80°C; left - after 5 minutes, right - after 15 minutes

Możliwość kształtowania pokroju kryształów gipsu w środowisku kwasu siarkowego poprzez wprowadzanie domieszek jest ograniczona; maleje głównie efektywność substancji o charakterze anionowym. Dane literaturowe wskazują na zachowanie wpływu środków powierzchniowo czynnych - przy niskim przesyceniu zmniejszają one szybkość zarodkowania o rząd wielkości i zwiększają krytyczną wielkość zarodka. W konsekwencji pozwala to na uzyskanie większych kryształów (13).

4. Produkty przemian

Po wskazaniu zakresu występowania wybranych faz siarczanu wapnia należy rozważyć jeszcze czynnik czasowy. Procesowi rekrystalizacji gipsu w gorącym kwasie siarkowym sprzyja zarówno temperatura jak i stężenie kwasu w środowisku reakcji; z drugiej jednak strony obydwa te czynniki skracają okres trwałości gipsu dwuwodnego na rzecz niestabilnego gipsu półwodnego i finalnie trwałego anhydrytu.

effectiveness of anionic type agents is reduced. The effect of surfactants, as it results from some reports, is not altered - at low supersaturation they retard the nucleation rate about one order of magnitude and the critical size of nuclei increases (13).

4. Recrystallization products

Apart from the stability range of particular phases, the time parameter is also of importance. The recrystallization of gypsum in hot sulfuric acid is favored both by temperature and concentration; on the other side these parameters reduce the stability range of gypsum dihydrate towards the unstable gypsum hemihydrate and, finally, the stable anhydrite.

Consequently, as it is illustrated in Fig. 3, at prolonged time of recrystallization, the hemihydrate and anhydrite can appear in the suspension.

W konsekwencji, jak to pokazano na rysunku 3, wydłużenie czasu rekrystalizacji spowodować może pojawienie się w zawiesinie fazy półwodnej i anhydrytu.

Przeprowadzono wstępnie doświadczenia, mające na celu sprawdzenie możliwości uzyskania kryształów gipsu o pokroju pręcikowym (rysunki 4 i 5). Jest także możliwe uzyskanie kryształów anhydrytu o takim pokroju (rysunek 6).

5. Podsumowanie

W krótkim przeglądzie prac naukowych wskazano na możliwość otrzymywania kryształów gipsu lub anhydrytu o pokroju pręcikowym. Kryształy te mogą być stosowane do wytwarzania różnych kompozytów budowlanych.

Przeprowadzone doświadczenia wstępne, których wyniki przedstawiono na rysunkach 4-6 pokazują, że przedstawioną w polskich publikacjach metodę uzyskiwania pręcikowych kryształów gipsu (2), opierającą się na krystalizacji w roztworze oziębianego kwasu solnego, zastąpić można prostszymi procesami rekrystalizacji, z udziałem różnych domieszek. Dodatkową zaletą metody rekrystalizacji w roztworze kwasu siarkowego jest możliwość otrzymywania kryształów anhydrytu o pokroju pręcikowym.

Prace nad gipsowymi kompozytami włóknistymi finansowane są ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu N N507 480037.

The experiments aimed in the formation of gypsum rod-like crystals were performed (Figs 4 and 5). It is possible to produce also the anhydrite crystals having this habit (Fig. 6).

5. Summary

In this comprehensive review the possibility of producing the rod-like gypsum or anhydrite crystals was highlighted. These crystals could be used in different composite building materials.

The results of preliminary experiments, shown in Figs 4-6, illustrate that the method of rod-like gypsum production given in some Polish reports (2), based on the crystallization in the cooled sulfuric acid solution, can be replaced by the easier crystallization techniques, using different admixtures. The possibility to produce the rod-like anhydrite crystals in the sulfuric acid is the additional advantage.

Literature / References

1. P. Pichniarczyk, M. Sobala, M. Wieczorek, Wykorzystanie fosfogipsu w przemyśle gipsowym i cementowym. IV Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Karpacz 2008.

2. C. Ostrowski, S. Żelazny, Otrzymywanie nowych włókien nieorganicznych. Przemysł Chemiczny 7, 237-238 (2000).

3. C. Ostrowski, S. Żelazny, Nowa technologia przeróbki gipsów odpadowych. Materiały Budowlane 349, 81i 96 (2001).

4. L. Amathieu, Solubilite des sulfates de calcium semihydrates en fonction du pH et de la temperature et du procede de cuisson. Ciments, Betons, Platres, Chaux, 2, 789 (1991).

5. K.-J. Hünger, O. Henning, Zur Bildung von Gipskristallen aus übersättigten Calciumsulfatlösungen Zement-Kalk-Gips 4 ,174-175 (1988),.

6. Z. Wang, W. Yue, Investigation on the Mechanism of Crystal Shape Modifier of α-Gypsum Hemihydrate. Inorganic Materials 3, 327-331 (1996),.

7. H.–U. Hummel, D. Freyer, J. Schneider, W. Voigt, The effect of additives on the crystalline morphology of alpha calcium sulfate hemihydrate: Experimental findings and molecular simulations. ZKG International 10, 61- 69 (2003),.

8. M.H.H. Mahmoud, M.M. Rashad, I.A. Ibrahim, E.A. Abdel-Aal, Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface-active agents. Journal of Colloid and Interface Science 270, 99–105 (2004).

9. S. K. Hamdona, U. A. Al Hamad, Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions. Journal of Crystal Growth 299, 146–151 (2007).

10. S. Peukert, G. Malata, Spoiwa gipsowe otrzymywane w środowiskach kwaśnych, ich neutralizacja i zastosowanie. Ceramika 80, 657-662 (2003).

11. H. E. Farrah, G. A Lawrance, E. J. Wanless, Solubility of calcium sulfate salts in acidic manganese sulfate solutions from 30 to 105 °C. Hydrometallurgy 86, 13–21 (2007).

12. H. Negishi, M. Sekiya, Metastability of α-gypsum hemihydrate in Sulfuric Acid. Gypsum &Lime 184, (1983).

13. A. Zürz, I. Odler, F. Thiemann, K. Berghöfer, Autoclave-Free Formation of α- Hemihydrate Gypsum. Journal of American Ceramic Society 74, 1117-1124 (1991).

14. H. El-Shall, M. M. Rashad, E. A. Abdel-Aal: Effect of cetyl pyridinium chloride additive on crystallization of gypsum in phosphoric and sulfuric acids medium. Crystals Research and Technology 40, 860 – 866 (2005).