

수열반응에 의한 인공점토의 합성연구(III)
—경남 산청산 회장석으로부터 교반식 수열 반응장치에 의한 인공점토의
대량생산 실험 및 수열반응의 자동 조절 제어장치 개발—

이응삼 · 이상훈 · 木村 邦夫*
한양대학교 무기재료공학과
*日本 九州工業技術研究所
(1995년 3월 2일 접수)

A Study on the Hydrothermal Synthesis of Clay Mineral (III)
—Scale up Test for the Hydrothermal Synthesis of Clay Mineral from
Anorthite and the Automatic Control System Development—

Eung-Sang Lee, Sang-Hoon Lee and Kunio Kimura*
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.
*National Industrial Research Institute of Kyushu, Japan
(Received March 2, 1995)

요 약

경남 산청지역의 halloysite질 고령토광의 모암으로서 미풍화 상태 그대로 고령토광과 다량 혼재되어 산출되는 회장석을 주원료로, 교반식 수열 반응장치에 의한 인공점토의 대량 생산 실험 연구를 수행하였다. 또한, 보다 효율적인 생산성 향상과 본 수열처리 공정이 갖고 있는 단속성 batch processing의 결함을 어느 정도 해결할 수 있는 반응의 자동 조절 제어장치를 개발하고 적용함으로써, 실제 공업화 단계에서의 그 적용 가능성을 알아보고자 하였다. 그 결과, 반응기 내부에 20 rpm 정도의 교반기 설치만으로도, 반응 유지시간을 3일간 정도로 줄일 수 있었으며, cyclic type의 sequence 제어방식에 의한 자동 조절 제어장치 적용실험 결과는, 비교적 일정한 내부용기 온도 및 수증기 압력 조건을 처리시간내내 안전하게 유지시킬 수 있었는 바, 본 Process의 산업화는 이와같은 자동화 처리시설을 적용함으로써 보다 효율적인 생산성을 갖게 되리라 사료된다.

ABSTRACT

The scale up production test for the hydrothermal synthesis of clay mineral from the anorthite, which is distributed in San Chung-District of Korea and called as the ground rock for halloysite-kaolin, has been investigated by using the agitator type reactor. The automatic control system has been developed and applied for the more effective producibility and the reduction in the defect of this intermittent batch processing property, and finally for the feasibility of this system in actual use. It was observed that this agitator type reactor can reduce the synthesis reaction time from 5 days to 3 days, only with the condition of 20 rpm. The automatic control system could regulate the vessel temperature and pressure precisely at an optimum condition during the treatment. Therefore, from these test results the application-possibility for this system was found to be feasible in actual use.

Key words: Automatic control system, Agitator type reactor

1. 서 론

본인들은, 앞서 보고한 연구보고 제1보 “강화도산 백운모질 풍화 화강암의 수열처리” 연구결과²³⁾에서 시료

중에 함유되어 있는 Na-Feldspar, K-Feldspar 및 운모류가 비교적 약산성 용액의 저온 저압 조건하의 수열 처리에 의해 효과적으로 분해되고 변질되어 점토광물 함유량을 높여주는 한편, 불순 성분인 철분 또한 상당량

제거됨으로써 양질의 고품위 원료로서의 새로운 용도개발이 가능한 것을 밝혔고, 이러한 연구결과를 기초로 수행한 연구보고 제2보 “경남 산청지역 미풍화 회장석으로부터 인공점토의 수열합성에 관한 연구”에서는 halloysite 질고령토광의 모양이면서 미풍화 상태 그대로 고령토광과 다량 혼재되어 산출되는 회장석(Ca-Feldspar)을 주원료로, 공업화가 가능하리라 판단되는 200°C(약 15기압), 염산농도 0.5 wt%의 약산성 용액하의 수열처리 조건으로, 특기할 만한 인공점토광물의 합성이 가능하였으며, 특히, 아직 그 어떤 연구결과에서도 보고된 바 없는 halloysite 결정의 인위적인 수열합성이 가능하였다는 결과에 대하여 보고한 바가 있다.

따라서 본 연구에서는, 이러한 연구보고들을 기초로, 실제 공업화 단계로 발전시켰을 때의 실현 가능성 여부를 파악하기 위하여, 2단계로 세분된 scale up 대량생산 실험을 수행하는 한편, 보다 효율적인 생산성 향상과 본 수열처리공정이 갖고 있는 단속성 batch processing의 결함을 어느정도 해결할 수 있는 반응의 자동 조절 제어장치를 개발하고자, 이를 제 2단계 scale up 생산 실험에 적용하였는 바, 그에 따른 실험결과를 다음과 같이 보고한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용된 시료는, 연구보고 제2보에서 밝힌 것과 동일한 경남 산청지역의 미풍화 회장석(시료명: CF-A, CF-B) 중, 자연에서의 풍화도가 상대적으로 높아, 수열처리에 의한 인위적인 점토광물로의 변질반응에 있어서 상당한 용이성을 보여주었던, 연질의 백색 암석원료 CF-A 시료를 주 처리대상으로 선정하고, 동일 광상에서 그 표준 sample을 채취한 뒤, 알루미늄 디스크형 pulverizer로 충분히 분쇄하여 74 μm 이하로 전식 체분리한 시료를 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구의 대량 수열처리에 의한 인공점토 합성조건은 제1보 및 제2보에서 밝혀진 최적처리조건을 선정하였고, 이를 기초로 하여 수행한 scale up 생산실험은, 그 단계별 처리량 증가에 따르는 영향을 살펴보는 한편, 실제 공업화 유도시의 효과적인 생산성 개발과 본 수열처리공정이 갖고 있는 단속성 batch processing의 결함을 어느정도 해결할 수 있는 반응의 자동 조절 제어장치 개발 및 그 적용 가능성 타진을 주 목적으로 하여, 다음과 같이

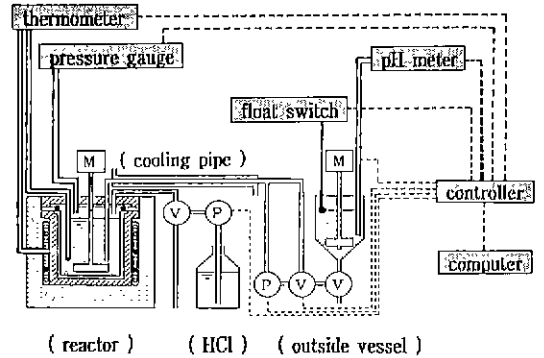


Fig. 1. Flowsheet of automatic control system for the cyclic hydrothermal treatment in the second phase-scale up test (M: motor, P: pump, V: valve).

2단계로 나누어 시행하였다.

즉, 1단계 수열처리는 70 ml stainless steel 밀폐용기를 사용했던 예비 실험 조건에서 단지 처리용량만을 약 8.5 배로 늘려준 600 ml stainless steel 밀폐 용기(내부 2중 용기는 teflon제: 560 ml)로서, 실제 실험시 내장 슬러리부피를 약 450 ml로 조정함으로써 본 실험에서 채택한 수열처리 최적 조건인 10 ml/g : solution/sample 조건에서 45 g 정도를 한 batch 처리로 생산이 가능하도록 하였다. 한편, 염산용액 농도, 반응 온도·압력, 반응 시간 및 AlCl₃ 시약 첨가량 등의 기타 처리조건들은 예비 실험에서 밝혀진 최적 조건과 동일하게 선정함으로써, 단순한 처리용량 증가에 따르는 영향을 살펴보고자 하였다.

2단계 수열처리는 다음 Fig. 1에 나타낸 자동 조절 제어장치 flowsheet 대로 실제 설계 제작하여 본 scale up 생산 실험에 적용하였다. 여기서 이러한 자동 조절 제어 process는, cyclic type의 sequence 제어방식에 의해, 반응중 20분 간격으로 일정하게, 로의 온도·teflon제 내부 용기의 온도·stainless steel제 외부 용기의 온도와 반응조 내부의 수증기 발생 압력 및 슬러리의 pH 변화를 지속적으로 측정할 수 있도록 설계되었으며, 각각의 측정 data는 ML-path를 통해 line computer로 전송되어 data 수집 및 관독이 가능하도록 설정되었다. 또한 처리중의 이상 가열현상 등으로 인한 반응조 내부의 무리한 수증기압 발생에 따르는 위험성 제거를 위한 안전 장치로서, 일정 온도나 일정 압력 이상의 data가 측정되었을 때에는 이를 알리는 부저작동과 함께 main switch를 절환시키는 기능을 첨부하였다.

상기 자동 조절 제어장치를 효과적으로 운용하기 위하여서는 이에 맞는 독특한 반응기의 개발 사용이 필

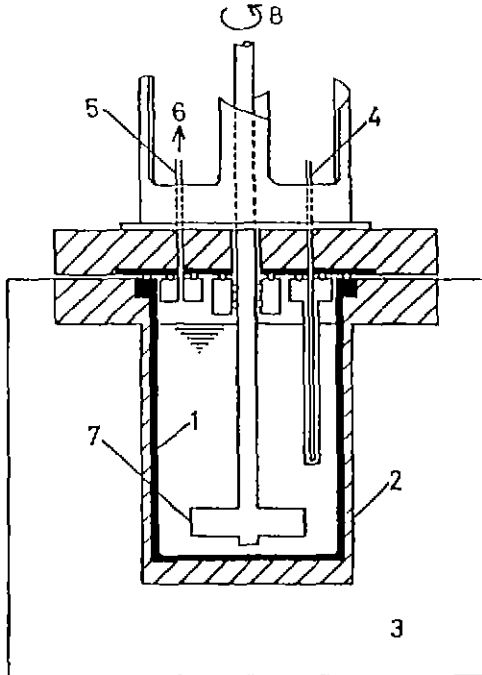


Fig. 2. Experimental apparatus for the cyclic hydrothermal treatment in the second phase-scale up test

- 1: Teflon vessel (inside diameter: 194 mm, height: 287 mm)
- 2: Stainless steel vessel
- 3: Furnace
- 4: Thermocouple
- 5: Teflon tube
- 6: Pressure gauge
- 7: Plate agitater (120×30×10 mm) for mixing
- 8: Motor (20 rpm)

수직인 바, 다음 Fig. 2에 이를 별도로 도시하였다. 이 반응기의 외부 용기는 약 9,000 ml stainless steel 밀폐 용기(내부 2중 용기는 teflon제 : 8,500 ml)로서, 실제 실험시 내장 슬러리부피를 약 6,000 ml로 조정하고 결국 600 g 정도의 인공점토 합성원료를 한번의 batch 처리로 생산이 가능하도록 설계하였다. 또한, 본 반응기 내부에는 반응 속도를 촉진시킬 수 있도록 teflon제 교반기를 설치하여 반응중의 슬러리 시료를 R.P.M.=20 정도로 일정하게 교반시켜줌으로써 처리시간을 어느정도 단축시키고자 하였다. 이때의 유지 시간은 처리 온도로 미리 올려 준 항온조에 시료를 집어 넣었을 때로부터 꺼낼 때까지의 시간으로 하였던 예비 실험 및 제 1단계 대량

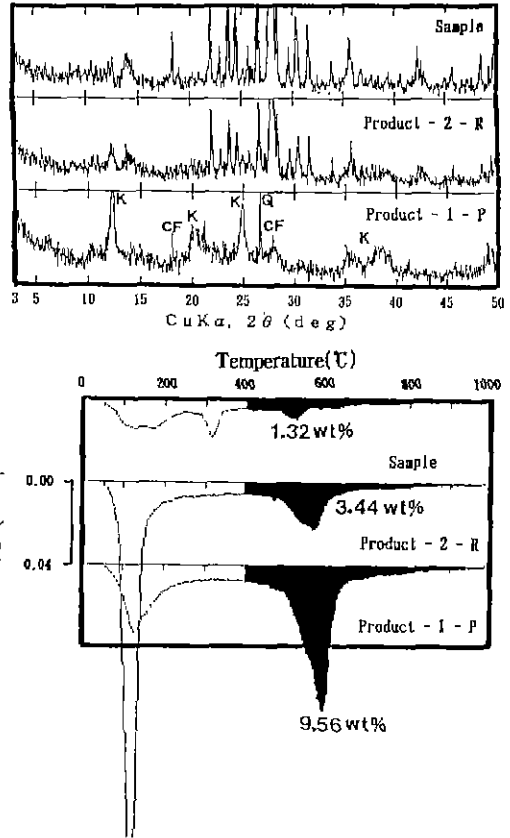


Fig. 3. Experimental results of the first phase-scale up test for the hydrothermal treatment on XRD patterns and thermal properties (K: Kaolin minerals, Q: Quartz, CF: Ca-Feldspar (Anorthite))

처리 때와는 달리, 내부 용기의 온도가 규정 온도에 도달한 시간부터 전원을 켜는 때까지의 시간으로 하였다.

처리 후는 대형 glass filter를 사용하여 반복여과 및 수세를 행하고, 50°C 항온건조기에서 1일간 건조시켜 X-선 분말회절분석·열천평·열팽창·입도분석·화학분석·분말밀도 등의 측정을 통해 Data 처리하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 제 1단계 단순 처리용량 증가에 따른 영향

처리온도, 유지시간, 염산용액 농도, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 시약 첨가량 및 슬러리 농도 등의 수열처리 조건들을 모두 예비 실험에서 밝혀진 최적 조건으로 설정한 상태에서, 단순히 처리용량만을 8.5배 증가시켰을 때의 영향을 살펴보고자 하였다. 이때 반응 용기내의 슬러리는 유지시간

내내 전혀 교반시키지 않았다.

이러한 실험결과, 처리후의 반응 용기내에는 예비 실험 결과와는 전혀 달리, 인공점토로의 변성이 진행되지 않고 오히려 원래의 암석형태로 되돌아 가버린 형태의 대단히 견고한 덩어리 물질(Product-2-R)이 상당량 밑바닥에 깔려서 산출되었다. 이는 다음 Fig. 3에 나타낸 처리 전후의 X-선 분말 회절도 변화 및 열중량 측정으로 얻은 가열 감량치(wt%) 변화에서도 확실히 알 수 있듯이, 일부 장석광이 분해되어 SiO₂의 4면체와 (AlO₆) 또는 (AlO₄(OH)₂)의 8면체로 된 뒤 충분한 변성 에너지를 얻지 못하고 주위의 협잡 물질들과 입자 응집현상에 의하여 다시 재고화되었으리라 추찰되는데, 이러한 현상은 예비 실험시의 처리온도 180°C 조건에서 보여졌던 비정질형태의 합수 규산 알루미늄 광물인 알로페인(allophane)으로의 제 1차 변성 결과라 사료되며, 특히 Fig. 3에서 보여주고 있는 200°C 이하 저온상태에서의 급격한 이상 가열 감량치없는 전형적인 알로페인의 열적 특성과 매우 유사하여 앞서 추찰한 생성기구를 강하게 뒷받침하고 있다고 할 수 있다.

한편, 본 생산실험의 처리 조건으로는 암석화 되지않고 분상의 점토광물로 변성되어 산출된 결과물(Product-1-P)조차도 예비 실험 결과와 비교할 때는 상당한 결함이 나타나고 있는 바, 처리 용량을 늘려 실제 생산 라인에 도입할 경우에는 이러한 반응의 역평형 인자를 제거할 수 있는 장치, 즉 슬러리 교반 등의 요소 보완이 절실하다고 사료된다.

이러한 Product-2-R과 Product-1-P 2종류간의 산출율 결과는 52.4 : 47.8 wt%이었다.

3.2. 제 2단계 Scale up 생산실험 결과

3.2.1. 자동 조절 제어장치의 개발 및 그 적용 결과

1회 batch 처리중의 로온도, 내부 용기 온도, 외부 용기 온도 및 반응기 내부의 수증기 압력변화를 다음 Fig. 4에 도시한다. 본 data는 실내온도의 주·야간 변화가 상당히 큰 폭을 보여주고 있는 환절기(3월)에 수집한 것이기 때문에 가열로의 온도 변화는, 제 1차로 내부 용기내의 설정 온도(200°C)변화에 따라 자동적으로 조절이 가능할 수 있도록 설계되었으며, 이상 가열을 방지할 수 있는 안전장치에 내부 용기내의 수증기 발생 압력 data 또한 동시에 측정하여 이중으로 전원 스위치 절환이 가능하도록 설정하였는 바, Fig. 4의 A, B, C, D 부분에서 쉽게 볼 수 있듯이, 자동으로 로의 전원이 꺼지면서 로온도를 낮춰, 비교적 일정한 내부용기 온도 및 수증기 압력조건을 처리 시간 내내 유지시킬 수가 있었다.

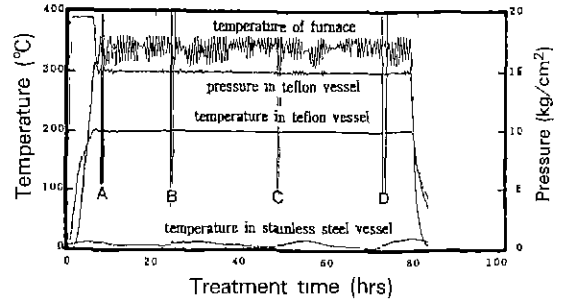


Fig. 4. Experimental results of the automatic control system during the second phase-scale up test for the hydrothermal treatment

한편, 이러한 자동 조절 제어장치를 개발하여 도입시킨 제 2단계 scale up 생산실험에서는, 반응기 내부에 20 rpm으로 일정하게 교반시켜줄 수 있는 교반기를 설치 작동해 줌으로써 그 반응 속도를 증진시킬과 동시에, 제 1단계 대량처리 실험결과에서 나타났던 슬러리의 재 암석화로 인한 생산성 저해 현상을 해결하고자 하였다. 그 결과, 반응 유지시간을 예비 실험시의 5일간에서 3일간으로 대폭 단축시킬 수 있었던 바, 실제 공업화 시의 경제성 창출에 큰 이점으로 작용될 수 있으리라 사료 된다.

3.2.2. Scale up 생산규모에서의 시제품 실험생산 결과

1회 batch 처리시, 인공점토 합성 시제품을 약 600 g 정도 생산할 수 있는 규모의 제 2단계 scale up 생산실험 수행결과, 얻어진 합성 원료에 대한 처리 전후의 X-선 분말 회절도 분석 및 열중량 측정으로 얻은 가열 감량치(wt%)변화를 다음 Fig. 5에 도시한다.

이 분석결과에 의하면, 예비실험에서 얻었던 합성 점토원료와 거의 동일한 광물 조성 및 열적 특성을 갖는 시제품 생산이 가능하였고, 제 1단계 대량처리 생산 실험결과에서 나타났던 슬러리의 재암석화로 인한 생산성 저해 현상 또한 해결이 가능하였던 바(산출율, Product-L2-R : Product-L1-P=2.3 : 97.7 wt%), 이처럼 단지 20 rpm의 교반기설 적용만으로도 유지시간을 3일간으로 단축시킬 수 있음을 알 수 있었다.

한편, 본 실험에서는 처리전후의 powder 원료가 갖는 진밀도를 측정·비교함으로써, 상기 수열처리에 예상되는 장석으로부터 점토광물로의 변질 반응을 확인해 보고자 하였는데, 이때 사용한 측정 장비는 프랑스 Quantachrome사제 Multipycnometer로서, 이 장치의 측정 원리는, 정확하게 알고 있는 비교용 공간 Vr(cm³) 내부에

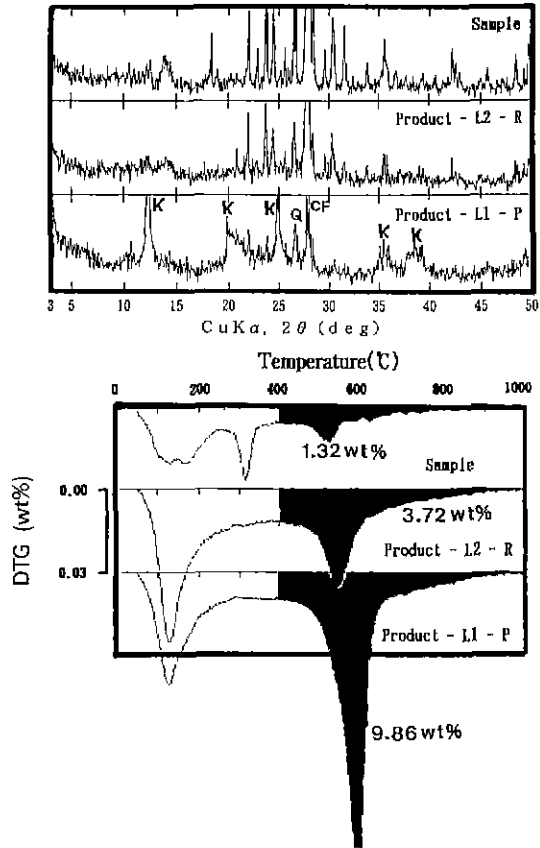


Fig. 5. Experimental results of the second phase-scale up test for the hydrothermal treatment on XRD patterns and thermal properties (K: Kaolin minerals, Q: Quartz, CF: Ca-Feldspar (Anorthite))

이상기체상태와 거의 동일한 상태를 갖고 있으며 측정 시료 powder의 2 Å 정도의 미세 기공까지도 주입이 가능한 가압 He-gas를 측정하고자 하는 고체나 powder 시료가 장착되어 있는 sample cell에 팽창시켰을 때의 압력변화를 측정함으로써, 그 용적과 진밀도를 구하는 것이다.

즉, 용적 $V_c(\text{cm}^3)$ 의 sample cell 속에 용적 $V_p(\text{cm}^3)$ 를 갖는 sample을 넣고, 제내부를 He-gas로 깨끗하게 정화시켰을 때의 압력을 $P_a(\text{kg}/\text{cm}^2)$, 온도를 $T_a(^{\circ}\text{K})$, 몰수를 $n_a(\text{mol})$ 라 했을 때, 이러한 system의 이상기체 상태식은 다음과 같다.

$$P_a(V_c - V_p) = n_a R T_a \quad (R : \text{the gas constant})$$

여기서, 비교용 공간 $V_r(\text{cm}^3)$ 을 가압한 경우의 압력을 $P_1(\text{kg}/\text{cm}^2)$, 온도를 $T_a(^{\circ}\text{K})$, 몰수를 $n_1(\text{mol})$ 라 하면, 이

러한 이상기체 상태식은 다음과 같이 된다.

$$P_1 V_r = n_1 R T_a$$

다음에, He-gas를 cell 내부로 팽창시키면, 그때 계의 압력은 $P_2(\text{kg}/\text{cm}^2)$ 까지 떨어지게 되고, 이러한 system에서의 이상기체 상태식은 다음과 같이 표현되고,

$$P_2(V_c - V_p + V_r) = n_a R T_a + n_1 R T_a \\ = P_a(V_c - V_p) + P_1 V_r$$

$$V_p = V_c - \{(P_1 - P_2)/(P_2 - P_a)\} V_r$$

최초의 압력 P_a 를 0으로 조정하면, sample 체적 V_p 는 아래와 같은 식으로 구할 수 있게 되어,

$$V_p = V_c - V_r(P_1/P_2 - 1)$$

결국, 측정하고자 하는 sample의 진밀도(D_p)는 다음 식으로 계산이 가능하다.

$$D_p = W/V_p \quad (\text{g}/\text{cm}^3)$$

이상과 같은 측정 원리에 의해, 수차례에 걸친 반복 측정 후 최종적으로 얻은 수열처리 전의 회장석 시료의 진밀도값은 평균 $2.726(\text{g}/\text{cm}^3)$ 이었고, 처리 후 합성 점토광물로 사료되는 반응물은 $2.417(\text{g}/\text{cm}^3)$ 이었던 바, 이는 천연에서 산출되는 특급 고품토의 특성치와 거의 동일하여, 본 실험이 매우 성공적인 인공점토 합성 결과를 가져올 수 있는 처리 방안임을 간접적으로 증명하고 있다고 사료된다.

4. 결 론

1. 실제 공업화 시의 경제성 산출을 감안한 최적 수열처리조건 즉, 처리온도 : 200°C (15기압), 처리시간 : 5일간, 염산용액 농도 : 0.5 wt%, 용액/시료 비 : 10 ml/g, AlCl_3 /시료 비 : 100 mg/g의 조건하에서, 단순히 처리용량만을 대량으로 증가시켰을 때의 실험 결과는, 이상적인 인공점토 합성반응이 일어나지 못하고 재응고현상에 의하여 $(\text{AlO}_2(\text{OH}))_2$ 등의 수산화 화합물이 상당량 포함되어 있으리라 추찰되는 비정질 형태의 함수 규산 알루미늄 광물인 알로페인이 중간 생성물로서 쉽게 먼저 형성됨으로써, 본 합성 반응상에 상당한 결함 요인으로 작용하는 것을 알 수 있었다.

2. 상기한 단순 대량처리 실험 결과에서 나타난 결함 요인과 근본적으로 본 수열처리공정이 갖고 있는 단속성 batch processing의 결함을 해결하는 한편, 실제 공업화 유도 시의 효과적인 생산성 확인을 위하여 그 처리 용

량을 scale up test 규모(1-batch에 6,000 ml 슬러리 시료 처리)로 대폭 증가시킨 pilot plant 생산 실험 결과, 반응기 내부에 20 rpm 정도의 교반기 설치만으로도 반응 유지시간을 예비 실험시의 5일간에서 3일간으로 상당히 줄일 수 있었으며, cyclic type의 sequence 제어 방식에 의한 자동 조절 제어장치 적용 실험 결과는 비교적 일정한 내부용기 온도 및 수증기 압력조건을 처리 시간 내내 유지시킬 수 있었고, 반응중에 야기될 수 있는 이상 가열·가압으로 인한 위험성 제거용 안전장치 또한 부착 시킴으로써, 본 process의 산업화 시에 어느 정도는 자동화된 반응시설 적용이 가능하리라 사료된다.

REFERENCES

1. Kunio Kimura and Hiroshi Tateyama, "Refinement of the Low-Grade Amakusa Pottery Stone by Hydrothermal Treatment," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **97**, 429-437 (1989).
2. Kunio Kimura, Hiroshi Tateyama and Osamu Ishibashi, "Relation between Predicted Refractoriness by Thermal Expansion Curves of Amakusa Pottery Stone and its Mineral Compositions," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **95**, 1083-1085 (1987).
3. K. Kimura, H. Tateyama, O. Ishibashi and Kazuhiko Jinnai, "Determination of Refractoriness of Amakusa Pottery Stone by Thermal Expansion Curves," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **94**, 689-693 (1986).
4. H. Tateyama, Nobuyuki Sutoh and Norihiro Murakawa, "Quantitative Analysis of Stacking Faults in the Structure of SiC by X-ray Powder Profile Refinement Method," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **96**, 985-994 (1988).
5. H. Tateyama, "Quantitative Analysis of Preferentially Oriented Crystals by X-ray Powder Profile Refinement Method," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **95**, 823-829 (1987).
6. Zenbee Nakagawa, Seiichi Hatahira, Kazuyori Urabe and Hisao Yamada, "Studies of the Crystallization Process in the System Feldspar-NaOH-H₂O at Low Temperatures," *J. Miner. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **68**, 58-69 (1973).
7. DeVore, "The Surface Chemistry of Feldspars as an Influence on their Decomposition Products," *Proc. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*, **6**, 26-41 (1958).
8. Edgar, A.D., "A note on the Lattice Parameters of Nepheline Hydrate U," *Am. Mineral*, **49**, 1139-1141 (1964).
9. Gogishvili, V.G. Khundadze, A.G. and Amirkanova, N.G., "Hydrothermal Synthesis of Minerals from Silicic Volcanic Glasses," *Geochim. International*, **5**, 393 (1968).
10. F.H. Norton, "Hydrothermal Formation of Clay Minerals in the Laboratory, Part II," *Am. Mineral*, **26**, 1-17 (1941).
11. George W. Morey and Robert O. Fournier, "The Decomposition of Microcline, Albite and Nepheline in Hot Water," *Am. Mineral*, **46**, 688-699 (1961).
12. George W. Morey and William T. Chen, "The Action of Hot Water on some Feldspars," *Am. Mineral*, **46**, 996-1000 (1961).
13. George W. Morey and J.M. Hesselgesser, "The Solubility of Quartz and Some Other Substances in Superheated Steam at High Pressures," *Transactions of the ASME*, October, 865-875 (1951).
14. J. Julian Hemley, "Some Mineralogical Equilibria in the System K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O," *Am. J. of Science*, **257**, 241-270 (1959).
15. Paul C. Hess, "Phase Equilibria of Some Minerals in the K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System at 25°C and 1 atm," *Am. J. of Science*, **264**, 289-309 (1966).
16. Harold C. Helgeson, "Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Minerals and Aqueous Solution-I. Thermodynamic Relations," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 853-877 (1968).
17. Harold C. Helgeson, "Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Minerals and Aqueous Solution-II. Applications," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 455-481 (1969).
18. R.M. Garrels, "Some Free Energy Values from Geologic Relations," *Am. Mineral*, **42**, 780-791 (1957).
19. F.H. Norton, "Accelerated Weathering of Feldspars," *Am. Mineral*, **22**, 1-14 (1937).
20. W.D. Keller, "Kaolin-A Most Diverse Rock in Genesis, Texture, Physical Properties and Uses," *Geological Soc. of Am. Bul.*, **93**, 27-36 (1982).
21. F. Al-Khalissi and W.E. Worrall, "The Effect of Crystallinity on the Quantitative Determination of Kaoliniten," *Transactions of the British Ceramic Society*, **81**(2), 43-46 (1982).
22. W.C. Ormsby, J.M. Shartsis and K.H. Woodside, "Exchange Behavior of Kaolins of Varying Degrees of Crystallinity," *J. of the American Ceramic Society*, **45**(8), 361-366 (1962).
23. E.S. Lee and S.H. Lee, "A Study on the Hydrothermal Synthesis of Clay Mineral (I)," *J. of the Korean Ceramic Society*, **32**(1), 71-82 (1995).
24. Toshio Sudo, and Susumu Shimoda, "Electron Micrographs," (1980).