

금홍석(rutile)의 유동층 염화반응

윤인주·박균영·정진기·장희동·이익형·임석중*

한국동력자원연구소

* 한국광업채련주식회사 기술연구소

(1987년 7월 20일 접수, 1987년 12월 19일 채택)

Fluidized Bed Chlorination of Rutile

In Ju Youn, Kyun Young Park, Jin Ki Jung,
Hee Dong Jang, Ik Hyung Lee and Suk Jung Im*

Korea Institute of Energy and Resources

*R&D Laboratory, Korea Mining and Smelting Co. Ltd.

(Received 20 July 1987; accepted 19 December 1987)

요 약

유동층 부분의 내경 15 cm, 높이 183 cm, 자유공간(freeboard) 부분의 내경 90 cm, 높이 82 cm인 유동층 반응기를 이용하여 석유코우스(petroleum coke) 존재하에 금홍석과 염소의 반응실험을 수행하였다. 실험조건은 반응온도 750-1000°C, 반응압력 1기압, 염소 물분율 0-0.8, 유동층의 금홍석 조성 10-90 wt.%, 고정층(static bed height) 높이 25-45 cm이며 사용된 금홍석과 코우스의 평균입경은 각각 0.1, 0.5 mm이다. 반응온도, 염소 물분율, 유동층 높이 및 유동층의 금홍석 조성이 염소의 반응율과 반응 생성가스중의 CO/CO₂ 비율에 미치는 영향을 정량적으로 관찰하였으며 본 실험의 결과를 지금까지 발표된 타 연구결과들과 비교 분석하였다.

Abstract—Experiments on the reaction between rutile and chlorine in the presence of petroleum coke were carried out in a fluidized bed reactor. Inside diameter of the reactor is 15 cm in the bed zone and is expanded to 90 cm in the freeboard zone, while the height is 183 cm in the bed zone and 82 cm in the freeboard zone. The ranges of experimental conditions used are as follows: reaction temperature is 750-1000°C, reaction pressure is held constant at 1 atm, the chlorine mole fraction is 0-0.8, the rutile composition in the bed is 10-90 wt.%, and the static bed height is 25-45 cm. Average particle diameters of rutile and coke are 0.1 and 0.5 mm, respectively. The effects of the reaction temperature, the chlorine mole fraction, the static bed height and the rutile composition in the bed on the chlorine conversion and on the CO/CO₂ ratio in the product gas are investigated quantitatively. The experimental results were also compared with those of other investigators.

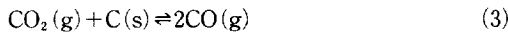
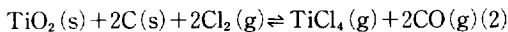
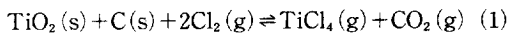
1. 서 론

금홍석(rutile)은 주성분이 TiO₂이며 이외에 소량의 철, 알루미늄, 바나듐 등의 산화물들이 포함되어 있는

광물로서 티타늄금속 또는 백색안료용 이산화티타늄의 제조원료로 사용된다. 금홍석으로부터 이러한 제품들을 제조하기 위해서는 먼저 금홍석을 염화반응시켜 중간물질인 사염화티탄을 제조하는데 반응기로서는 일반

적으로 spouted bed나 유동층 반응기를 사용한다. 유동층 반응기는 spouted bed 반응기보다 효율면에서 유리하기 때문에 최근에 이용도가 증가하고 있다. 본 연구의 목적은 유동층 반응기에서의 염소에 의한 금홍석의 염화반응(chlorination)에 대하여 반응온도, 염소 물분율, 유동층 높이 및 유동층의 금홍석 조성 등의 조업변수들이 염소의 반응율, 반응생성가스중의 CO/CO₂ 비율에 미치는 영향을 실험적으로 조사하고 이를 지금까지 발표된 타 연구결과와 비교 분석하는데 있다.

금홍석의 주성분인 TiO₂와 염소의 반응식을 코우크스를 환원제로 사용할 경우에 대하여 나타내면 아래와 같다.



상기의 반응에 대한 반응메카니즘 또는 반응속도론적인 연구는 많이 수행되었으나[1-6] 아직 명확한 반응메카니즘이 알려지지 않고 있으며 유동층 반응기를 이용한 실험결과와 발표는 Moris와 Jensen[3], Rassoul 등[4], Bergholm 등[6]에 의한 소수에 불과하며 그나마 반응기의 크기가 유동층 부분의 내경이 5cm 미만으로 실험실 규모의 범주를 벗어나지 못하고 있다.

본 연구에서는 반응기의 내경을 유동층 부분 15cm, 자유공간(free board) 부분은 90cm로 확장하여 상업화규모 반응기에 보다 근접한 규모로 하였으며 또한 실험실규모 실험에서 사용되는 외부가열에 의한 반응온도 조절이 아니라 상용공장에서와 같이 유동층의 코우크스와 산소의 반응열로서 반응온도를 조절하는 방법을 사용하였다.

본 연구의 주요내용은 유동층내에서 이루어지는 금홍석, 염소, 코우크스 사이의 화학적인 반응에 관한 것이며 bubble의 특성, 유동입자 유출 등의 유체역학적 현상에 대한 연구는 본 연구의 범위에서 제외되었다. 실험장치 설계 또는 실험결과 해석 등에 필요한 유체역학적 현상에 대한 지식은 지금까지 발표된 타 연구자들의 연구결과를 참고하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

본 실험에 사용된 유동층 반응기는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 몰라이트(mulite) 튜브와 castable refractory 그리고 fire brick으로서 제작되었으며 유동층 부

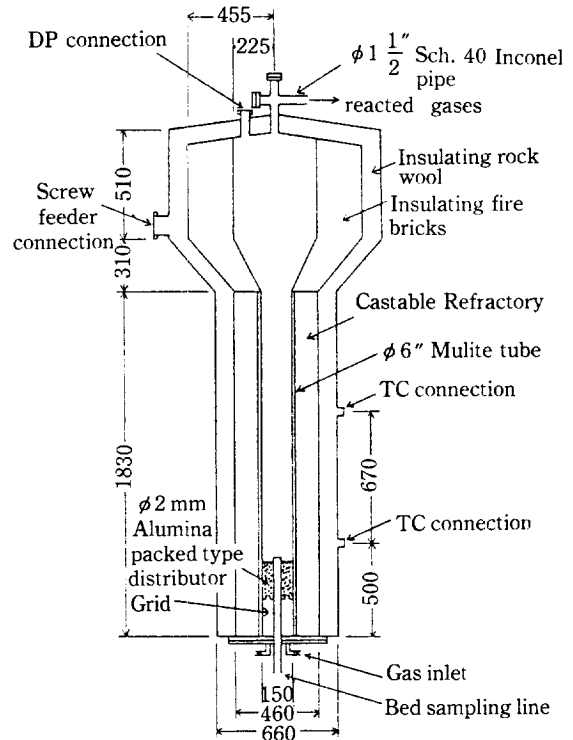


Fig. 1. Drawing of the fluidized bed chlorinator.

분은 내경이 15cm이며 자유공간 부분은 입자의 유출을 줄이기 위해 내경이 90cm로 확장되어 있다. 반응기 외벽은 열손실을 줄이기 위하여 10cm 두께의 암면(rock wool)으로 보온하였다. 가스분산판(gas distributor)으로는 직경 2mm 알루미늄을 높이 20cm로 채운 충진층형태(packed bed type)를 사용하였는데 그 이유는 tuyeres, bubble caps 등의 일반적으로 많이 사용되는 형태들은 고온의 염소분위기하에서 견딜 수 있는 특수재질로 제작하는데 어려움이 있었기 때문이다.

반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 가스분산판 상부로 부터 10cm, 77cm되는 곳에 각각 열전대(thermocouple)를 설치했으며 유동층의 높이를 측정하기 위하여 가스분산판 하부와 반응기 상부를 연결하는 차압측정기(D. P. cell)를 설치하였다. 금홍석과 코우크스는 각각의 screw feeder에 의하여 주입량이 조절되어 반응기 상부로 공급되었다. 반응기 하부에는 유동층 물질의 조성(금홍석과 코우크스의 비율)을 측정하기 위하여 1인치 직경의 유동층 물질 배출관을 설치하였다. 실험장치에 대한 보다 상세한 내용은 박 등[7]에

기술되어 있다.

2-2. 실험방법

유동층의 점화는 불을 붙인 숯을 반응기에 넣은 후 코우크스와 산소를 주입하는 방법을 사용하였다. 점화가 이루어진 후에는 주기적으로 반응기 하부로 유동층 물질의 일부를 채취하여 유동층의 조성을 확인하면서 반응온도, 유동층의 높이, 유동층의 조성 등이 미리 정해진 실험조건에 이를 때까지 금홍석과 코우크스를 서서히 공급한다. 이때에는 공급가스로서 산소와 질소만을 사용하며 반응기의 상태가 실험조건에 도달하면 염소를 공급하기 시작한다. 반응온도는 총 가스공급량을 25°C에서 60 l/min로 고정하고 산소와 질소의 공급비율로서 조정하였다.

금홍석, 코우크스 및 공급가스중에 포함되어 있는 수분은 사용전에 제거되어야 한다. 그렇지 않을 경우 염화반응으로 생성된 사염화티탄($TiCl_4$)과 반응하여 티타늄수산화물을 형성하며 이것은 운전중 파이프를 막히게 하는 원인이 된다. 본 실험에 사용된 금홍석은 호주 산으로서 대표적 조성은 Table 1과 같으며 평균입경은 0.1mm이다. 코우크스는 고정탄소의 함량이 99.4%, 평균입경 0.5mm의 석유코우크스(petroleum coke)를 사용하였다. 금홍석과 코우크스의 입도분포는 Table 2와 같다.

염소의 공급 후 반응온도, 압력, 유동층의 높이, 유동층의 조성 및 온도조절을 위한 질소와 산소의 공급비율 등이 일정한 상태로 유지되어 정상상태에 도달하게 되면 반응기의 출구에서 반응생성가스를 채취하였다.

Table 1. Chemical analysis of rutile.

Constituent	TiO_2	ZrO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	V_2O_5	others
wt. %	96.2	0.52	0.54	0.29	0.17	0.41	1.87

Table 2. Screen analysis of rutile and coke.

○ Rutile

U.S. Mesh No.	+80	80/100	100/120	120/170	170/200	-200
wt. %	1.8	7.6	14.6	65.8	8.6	1.6

○ Coke

U.S. Mesh No.	+20	20/30	30/40	40/50	-50
wt. %	1	41	50	7.4	0.6

반응생성가스는 $TiCl_4$, CO, CO_2 , N_2 그리고 미반응의 O_2 , Cl_2 로 이루어져 있는데 CO, CO_2 , N_2 , O_2 등은 가스크로마토그래프로서 분석하였으며 염소는 부식성으로 인하여 가스크로마토그래프를 이용하기에 부적합하여 $Na_2S_2O_3$ 에 의한 적정법[8]으로서 분석하였다. $TiCl_4$ 는 공급된 염소량과 미반응 염소량의 차가 $TiCl_4$ 생성에 소모된다는 가정하에서 물질수지에 의한 계산으로 그 조성을 간접적으로 구하였다. 그러나 Table 1에 보는 바와 같이 본 실험에 사용된 금홍석에는 질코늄, 실리콘, 철, 알루미늄, 바나듐 등의 산화물이 불순물로서 포함되어 있어 공급된 염소의 일부를 소모할 것으로 생각되나 그 양이 많지 않기 때문에(약 4.0%) 무시하였다. 가스의 채취방법은 다음과 같다. 유동층 반응기 상부로 나오는 반응생성가스를 진공펌프에 의해 응축기(condenser)와 약산성의 25% NaCl 용액을 통과시켜 $TiCl_4$ 를 제거한 후 Cl_2 분석을 위한 가스시료를 채취한다. 다시 약산성의 2% KI 용액을 통과시켜 Cl_2 를 제거한 후 가스크로마토그래프를 통과시켜 CO, CO_2 , N_2 , O_2 의 조성을 분석한다. 이와같은 방법에 의한 분석오차는 이미 조성을 알고 있는 표준가스를 분석해 본 결과 1% 미만인 것으로 나타났다.

3. 실험결과 및 분석

실험에 사용된 변수들의 범위는 Table 3과 같다. 유동화속도(superficial gas velocity)는 상온에서 5 cm/sec로 고정하였는데 이 값은 최소유동화속도의 4배에 해당하며 이 정도의 유속에서 유동층의 금홍석과 코우크스가 혼합이 잘 이루어지는 것으로 관찰되었다. Rassoul 등[4]은 2.7cm의 유동층 반응기로 실험한 결과 유동화속도가 최소유동화속도의 4배가 되는 크기에서 반응율이 최대가 됨을 발표한 바 있다. 혼합도를 측정하는 방법은 일정량의 금홍석과 코우크스를 반응기에 넣고 약 10분 이상 유동시킨 후 반응기 하부의 배출구로 일부를 채취하여 이것의 조성을 원래의 것과 비교하는 방법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 금홍석은 호

Table 3. Experimental conditions.

Reaction Temperature (°C)	750—100
Pressure (atm)	1.0
Cl_2 mole fraction in Feed Gas	0—0.8
Static Bed Height (cm)	20—45
Composition of Rutile in the Bed (wt. %)	10—90
Superficial Gas Velocity (cm/sec at 25°C)	5

주산으로서 평균입경이 0.1mm이며 코우크스의 입경은 금홍석과의 층분리(segregation) 현상을 최소화하는 크기인 0.5mm로 하였다.

반응온도에 따른 염소의 반응을 변화는 Fig. 2와 같다. 염소의 반응율은 반응온도 750°C에서 약 70%를 나타내었으며 900°C 이상에서는 100%를 나타내었다. Rassoul 등[4]은 유동층 반응기를 이용한 실험을 통해 금홍석의 반응율이 800°C에서 최대가 되며 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 결과를 얻었다고 발표하였으며 그 원인으로 고온에서의 일산화탄소 생성에 의한 반응저하효과(retardation effect)와 금홍석 입자들의 agglomeration에 의한 것으로 추정하였다. 그러나 본 실험에서는 1000°C 이상에서 입자의 agglomeration 현상이 관찰되었으며 위와같이 반응온도 800°C에서 반응율이 최대가 된 후 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 현상은 관찰되지 않았다. Rassoul 등의 실험에서는 외부가열방식을 사용하기 때문에 생성된 일산화탄소가 산화될 확률이 적지만 본 실험에서와 같이 반응온도를 조절하기 위해 산소를 공급하는 경우는 일산화탄소가 일단 생성되더라도 산소에 의해 산화되어 이산화탄소로 변환 확률이 높기 때문에 일산화탄소에 의한 반

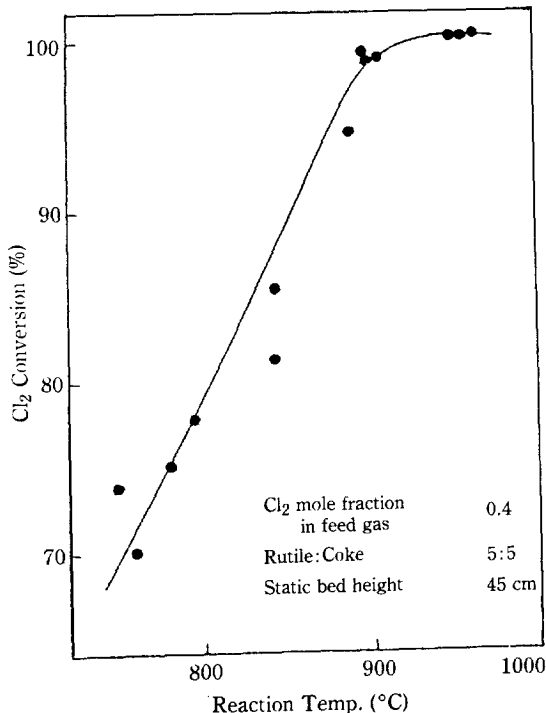


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the conversion of Cl_2 .

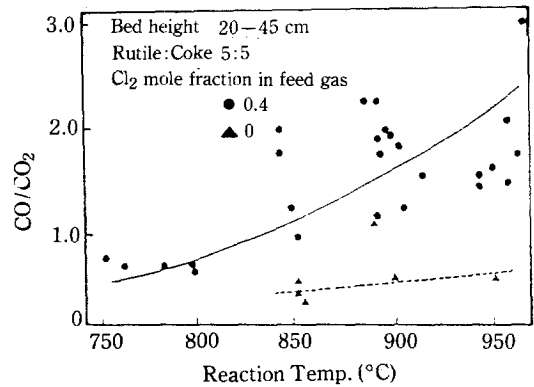


Fig. 3. Effect of reaction temperature on CO/CO_2 ratio of the product gas.

응저하 효과가 많이 감소될 것으로 생각되며 이것이 Rassoul 등의 실험과 본 실험결과와의 차이를 설명할 수 있는 한가지 중요한 원인이라고 생각된다.

코우크스 존재하의 금홍석과 염소의 반응에 대한 활성화에너지는 10.8-21.7 Kcal/g mole의 범위로 발표되어 있다[1, 3, 9, 10]. 이 값들은 본 실험결과와의 직접적인 비교는 곤란한데 그 이유는 활성화에너지 측정에는 반응가스의 농도를 일정하게 유지하지만 본 실험에서는 반응가스가 유동층을 통과하면서 반응되어 소모되므로 반응가스 농도를 일정하게 유지할 수 없고 또한 bubble로 부터 금홍석으로의 반응가스 물질전달 저항이 존재하기 때문이다. 따라서 본 실험결과는 적절한 유동층 반응모델에 상기 활성화에너지를 적용하여 얻어진 결과와 비교되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 3에 반응온도에 따른 반응생성가스중의 CO/CO_2 의 비율이 표시되어 있다. 반응생성가스중의 CO/CO_2 비율은 전체반응의 열수지를 결정하는데 중요한 요소가 된다. 유동층의 높이 20-45 cm, 유동층의 금홍석 조성 50 wt. %, 염소 물분율 0, 0.4의 두 경우에 대한 본 실험결과는 데이터가 상당히 산만하나 전체적으로는 반응온도의 증가에 따라 CO/CO_2 의 비율이 약 0.8-2.5의 범위에서 분명히 증가하는 경향을 보이고 있다. Arthur[11]의 탄소와 산소의 반응에 대한 실험식에 의하면 CO/CO_2 의 비율은 800°C에서 7.5, 900°C에서 12.3로서 반응온도가 높아짐에 따라 증가하는데 이러한 추세는 본 반응과도 일치한다. 그러나 비율의 절대값에서는 큰 차이가 있는데 그 이유는 Arthur의 실험에서는 생성된 CO의 산소에 의한 재연소반응이 배제된 반면 본 실험에서는 CO의 재연소반응이 일어날 확률이 높기 때문인 것으로 생각된다. 반응온도가

700°C 이상이 되면 일산화탄소가 재연소되어 이산화탄소로 변하는 반응속도가 상당히 빠른 것으로 알려져 있다[12, 13]. Fig. 3에서 염화반응시에 코우크스만의 연소반응때보다 CO가 많이 생성되는 것을 알 수 있는데 이것은 금홍석의 염화반응으로 유리된 산소와 코우크스의 반응이 단순한 산소와 코우크스의 반응보다 CO의 생성량을 증가시킨다는 것을 보여준다.

Fig. 4에 반응온도 900°C, 유동층의 금홍석 조성 50 wt. %, 유동층 높이 45 cm의 조건에서 공급가스중의 염소 물분율에 따른 염소 반응율의 변화를 나타내었다. 절대적인 염소의 반응량은 공급가스의 염소 물분율이 높아짐에 따라 증가하였지만 반응율은 감소하여 반응생성가스의 미반응 염소량은 증가하였다. 이러한 경향은 쉽게 예측할 수 있는 바와 같은데 Fig. 4는 이에 대한 정량적인 관계를 나타내고 있다.

Fig. 5는 반응온도 900°C, 유동층의 금홍석 조성 50 wt. %, 공급가스의 염소 물분율 0.5의 조건에서 유동층의 높이 변화에 따른 염소의 반응율을 나타내고 있다. 염소의 반응율은 유동층의 높이가 45 cm에 이르렀을 때 거의 100%에 도달하였다. 염소의 반응율은 유동층의 높이가 증가됨에 따라 그 증가폭이 완만해지는데 이것은 유동층의 높이가 증가함에 따라 기포(bubble)의 크기가 증가하고 또한 물질전달에 영향을 미치는 bubble phase와 emulsion phase 사이의 반응가스 농도차가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6에 반응온도 900°C, 유동층 높이 45 cm, 공급가스의 염소 물분율 0.4의 조건에서 유동층내 금홍석 조성의 변화에 따른 염소의 반응율을 나타내었다. 염소의 반응율은 금홍석의 조성이 40-75 wt. % 범위에서 100%에 가까운 값을 보였으며 그 밖의 범위에서는 감소하였다. Lin과 Lee[1]는 금홍석의 조성이 71-92

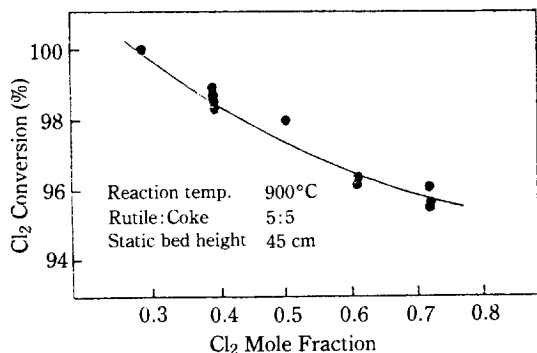


Fig. 4. Effect of Cl₂ mole fraction of feed gas on the conversion of Cl₂.

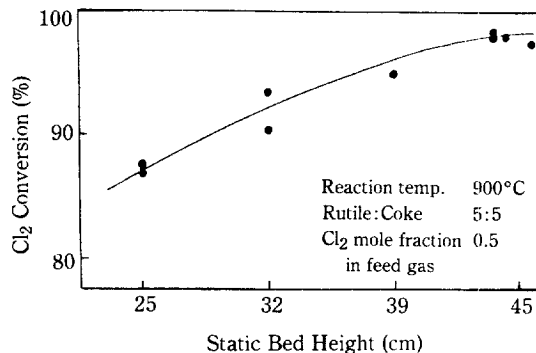


Fig. 5. Effect of bed height on the conversion of Cl₂.

wt. % 범위에서 금홍석의 조성이 감소할수록 반응율이 증가하는 것으로 발표하였는데 이것은 Fig. 6의 우측과 일치하는 결과이다. Rassoul[4] 등은 금홍석의 조성이 75 wt. %에서 반응율이 최대가 됨을 발표하였다. 본 실험결과와는 이 값을 포함하고 있지만 100%의 반응율을 나타내는 범위가 비교적 넓게 분포하고 있는데 그중의 어느 점에서 반응율이 최대가 되는지를 알아보기 위해서는 반응온도를 낮추는 등 반응율이 낮게 나타나는 조건에서의 실험이 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Fig. 6과 동일한 조건하에서 반응생성가스 중의 CO/CO₂의 비율을 나타낸 것이다. CO/CO₂의 비율은 금홍석의 조성비가 증가할수록 감소하였는데 그 정도가 Fig. 3에 나타난 온도에 의한 영향에 못지않으며 또한 매우 명확하게 나타났다. 이러한 현상은 Barin과 Schuler[2]의 실험에서도 비슷하게 나타났는데 이들은 금홍석과 코우크스를 펠렛(pellet)형 시편으로 만들어 실험하였는데 두 시편의 인접거리가 가까울수록 CO의 생성량이 증가하는 결과를 얻었다. 본 실험

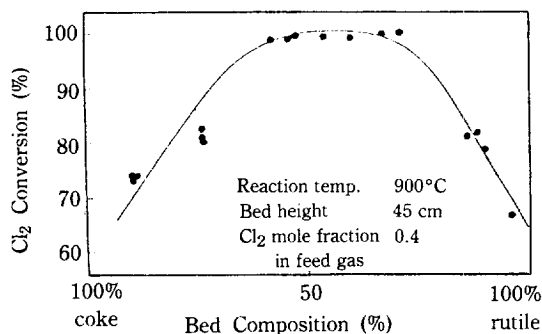


Fig. 6. Effect of bed composition on the conversion of Cl₂.

에서는 유동층의 코우크스 비율이 증가할수록 금홍석 주위에 코우크스가 근접할 확률이 높아지는데 이 점을 금홍석과 코우크스의 인접거리가 가까운 것과 동일하다고 해석한다면 본 실험의 결과와 Barin과 Schuler의 실험결과가 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 현상의 원인은 Barin과 Schuler도 밝히지 못했는데 이 점은 아직까지 명확한 반응메카니즘이 규명되지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험에 사용한 금홍석을 mercury porosimeter를 이용하여 기공도(porosity)를 측정한 결과 반응전의 상태에서 0.016으로 매우 작게 나타났으며 반응 후에도 거의 변화가 없었다. 따라서 금홍석의 연화반응은 본 실험의 범위하에서는 금홍석의 표면에서만 반응하는 것으로 생각되며 Shrinking Core Model을 적용하는 것이 적합한 것으로 생각된다. Dunn[14]의 호주산 금홍석의 연화반응 정도에 따른 기공도 측정결과도 금홍석의 연화반응은 금홍석 입자의 표면에서만 일어나고 입자의 내부에서는 일어나지 않음을 보여주고 있다.

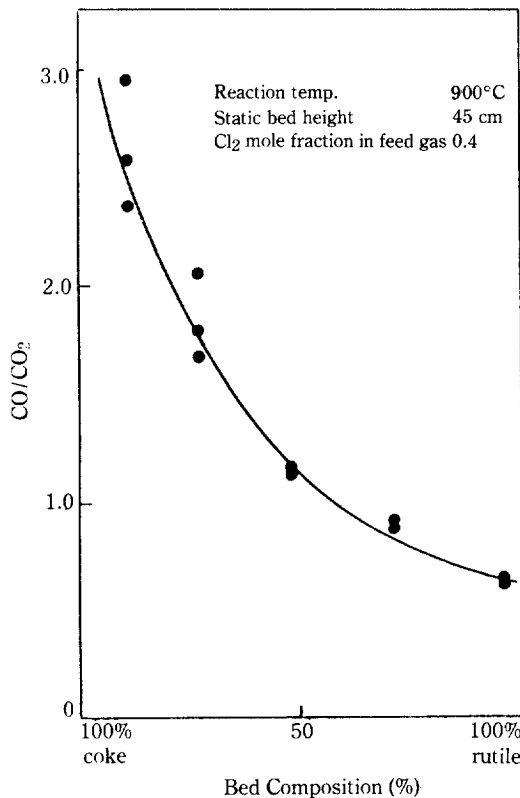


Fig. 7. Effect of bed composition on CO/CO₂ ratio of the product gas.

Table 4. The operating conditions and performance data.

반 응 조 건		반응결과
온도	900°C	염소 전환율 : 98%
압력	1 atm	사염화티탄 생성량 : 120g/min
유동층 높이 (고정층)	45 cm	생성가스내 CO/CO ₂ 비 : 1.2
유동층 조성	Rutile:Coke=5:5	
금홍석 주입량	55g/min	
코우크스 주입량	26g/min	
염소 주입량	30 l/min at 25°C	
산소 주입량	14 l/min at 25°C	
질소 주입량	16 l/min at 25°C	

4. 결 론

유동층 반응기를 이용한 금홍석(rutile)의 연화반응 실험결과를 종합하여 결론을 내리면 다음과 같다.

1. 공급가스의 유동화속도 및 염소의 물분율이 각각 5 cm/sec, 0.4의 조건에서 염소의 반응율이 반응온도 900°C, 유동층의 고정층 높이 45 cm 이상이 되었을 때 100%에 도달하는 것이 관찰되었다. 이때의 기타 반응 조건과 실험결과는 Table 4와 같다. 그러나 이 조건이 금홍석의 유동층 연화반응의 최적조건이라고 할 수는 없으며 최적조건을 찾기 위해서는 더욱 많은 경우의 실험조건에서의 실험이 이루어져야 하거나 적당한 모델을 통한 최적화가 이루어져야 하는데 본 실험결과를 모델에 의한 최적화를 하고자 할 때 모델의 신뢰성을 점검하는데 사용될 수 있으며 또한 모델에 포함된 미지상수(unknown parameter)를 결정하는데 이용될 수 있다.

2. 유동층의 금홍석과 코우크스의 조성이 염소의 반응율에 미치는 영향을 관찰하였는데 금홍석의 조성이 40-75 wt. %에서 염소의 반응율은 100%에 가까운 값을 나타내었다. 이 결과는 타 연구자들의 결과와도 상당히 일치하지만 최적조성의 범위가 본 실험의 조건에서는 비교적 넓게 분포하므로 이점을 보완하기 위해서는 실험조건을 변화시킨 추가실험이 필요하다.

3. 배기가스중의 CO/CO₂의 비율은 반응온도 뿐만 아니라 유동층의 금홍석과 코우크스의 조성비에도 큰 영향을 받는다. CO/CO₂의 비율은 반응온도 750°C-900°C 범위에서 반응온도가 높아짐에 따라 0.5에서 2.5까지 증가하였으며 유동층의 코우크스 조성이 5%에서 95%로 변함에 따라 약 0.8에서 3.0까지 증가하

였다.

REFERENCES

1. Lin, C.I. and Lee, T.J.: *J. of the Chin. I. Ch. E.*, **17**, 119 (1986).
2. Barin, I. and Schuler, W.: *Met. Trans. B*, **11B**, 199 (1980).
3. Morris, A.J. and Jensen, R.F.: *Met. Trans. B*, **7B**, 89 (1976).
4. Rassoul, S.A., El-Raaouf, A.A. and Doheim, M.A.: *Indian J. of Tech.*, **13**, 223 (1975).
5. Dunn, W.E. Jr.: *TMS-AIME*, **218**, 6 (1960).
6. Bergholm, A.: *TMS-AIME*, **221**, 1121 (1961).
7. 박균영 등: "국내 티탄자철광에서 티탄소재개발연구", KR-86-1, 한국동력자원연구소(1986).
8. Kolthoff, I.M.: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3rd ed., New York, The Macmillan Co. (1936).
9. Masterova, A.P. and Levin, M.I.: *J. Appl. Chem. USSR*, **46**, 1286 (1973).
10. Seryakov, G.V., Vaks, E.P. and Strashun, Z.P.: *Russian J. of Inorganic Chemistry*, **12**, 3 (1967).
11. Arthur, J.R.: *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 164 (1951).
12. Shin, B.S. and Shin, S.K.: *J. Korean Chemical Soc.*, **19**, 186 (1975).
13. Tseng, H.P.: Ph. D. Thesis, University of Texas at Austin, Austin, Texas (1982).
14. Dunn, W.E. Jr.: "High Temperature Chlorination of TiO₂ Bearing Minerals II", AIME Annual Meeting, Sanfrancisco, Feb. (1972).