

Chromium(III) Oxide의 용해반응 특성 연구

최왕규·오원진·박헌휘*

한국에너지연구소 제염기술실

*방사성폐기물관리부

(1987년 6월 24일 접수, 1987년 8월 6일 채택)

A Study on the Dissolution Reaction Characteristics of Chromium (III) Oxide

Wang Kyu Choi, Won Zin Oh and Hun Hwee Park*

Dept. of decontamination, *Radwaste Management Div., Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 24 June 1987; accepted 6 August 1987)

요 약

가압경수로 일차계통내에 생성되는 부식 산화물중 약 40%를 차지하는 크롬산화물은 산화적 용해방법에 의해 제거될 수 있다. 본 연구에서는 저농도 화학제인 NP(Nitric Acid/ Permanganate) 방법에 의한 Cr₂O₃의 용해반응 특성을 bulk상의 농도와 온도조건이 일정하게 유지된 회분식 용해조에서 Cr₂O₃ 입자를 사용하여 살펴보았다. Cr₂O₃ 입자의 용해반응은 반응 생성층을 통한 확산 지배의 "unreacted-core shrinking model"로 실험 오차 범위내에서 잘 나타낼 수 있으며 실험 범위내에서 반응 속도상수는 bulk상 MnO₄⁻ 농도에 반비례하였고, 수소이온 농도와 온도에 비례하였으며, 용해반응속도식은 다음과 같은 실험식으로 정량화할 수 있었다.

$$K_d t = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$$

$$K_d = 6.1 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-2470}{T}\right) [\text{MnO}_4^-]^{-1.23} [\text{H}^+]^{0.5}$$

Abstract—Chromium oxide, amounting to about 40% of the total corrosion oxides formed within the primary coolant system of Pressurized Water Reactor, can be removed by an oxidative dissolution. The study of dissolution reaction of chromium(III) oxide was carried out with a stirred batch-type dissolver under constant concentration and temperature of bulk phase during the reaction using relatively small amount of chromium(III) oxide particles and dilute nitric acid/permanganate solution.

An unreacted-core shrinking model with ash diffusion control was found to predict the dissolution behaviour of chromium(III) oxide particles satisfactorily in the experimental error range. Overall dissolution reaction rate constant of the above model, K_d , being inversely proportional to the bulk phase MnO₄⁻ concentration while being proportional to hydrogen ion concentration and temperature, was expressed by the following experimental correlation within the experimental range.

$$K_d t = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$$

$$K_d = 6 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-2470}{T}\right) [\text{MnO}_4^-]^{-1.23} [\text{H}^+]^{0.5}$$

1. 서 론

원자력발전소 일차계통내에 생성되는 부식 산화막에 원자로내의 증성자 조사로 인해 ^{60}CO 와 같은 방사성핵종이 집적된다[1]. 일차계통내 부식산화물의 축적은 발전소 유지 보수시 작업자의 방사선피폭 뿐만 아니라 열효율감소, 계측장비 손상 등의 문제를 야기시킨다[2]. 따라서 일차계통 내에 생성되는 부식산화물의 효과적인 제거는 원자력발전소의 안전성과 가동률 향상을 위해 그 필요성이 점점 대두되고 있어 전 세계적으로 연구개발 활동이 활발한 분야이다.

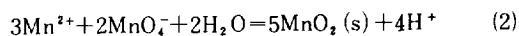
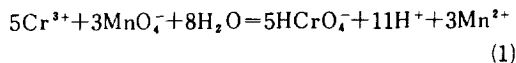
가압경수형 원자로 일차계통내의 부식 산화물은 Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 등과 같은 환원적인 방법으로 제거될 수 있는 산화물과 크롬 다함유산화물과 같은 산화적인 방법으로 제거될 수 있는 산화물로 구성되어 있으며[3-5], 그중 크롬 다함유산화물은 부식산화물의 약 40%를 차지하고 있다[6]. 산화적 방법으로 산화물을 제거하는 용해공정은 산화제로서 KMnO_4 를 사용하여 산성분위기에서 산화물을 용해시키는 NP(Nitric Acid/Permanganate) 방법과 염기성 분위기에서 용해시키는 AP(Alkaline Permanganate) 방법이 현재까지 가장 대표적인 방법으로 알려지고 있다. 그러나 현재까지 KMnO_4 에 의한 크롬산화물의 산화적 용해거동을 다룬 체계적인 연구는 거의 보고된 바 없다.

본 연구는 이들 방법중 NP에 의한 크롬산화물의 산화적 용해거동을 살피고자 하였으며, 연구의 편의를 위해 비교적 소량의 Cr_2O_3 입자를 사용하여 용해반응중 산화제의 농도조건을 일정하게 유지시킬 수 있었다. 이와같이 bulk상의 조건이 일정하게 유지된 상태하에서 KMnO_4 의 농도, pH 및 온도가 Cr_2O_3 입자의 용해반응속도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 이 론

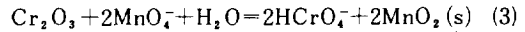
2-1. NP- Cr_2O_3 산화반응

Cr_2O_3 는 Cr^{3+} 의 형태로 존재하며 NP 용해조건하에서는 bichromate(HCrO_4^-)로 용해된다[10]. 이것을 화학반응식으로 표현하면 다음과 같이 두단계의 반응으로 나타낼 수 있다[7-9].



특히, 반응 (2)는 Guyard 반응으로 알려져 있으며 반

응 (1)에서 생성된 불안정한 manganous ion(Mn^{2+})이 permanganate ion(MnO_4^-)과 반응하여 안정한 고체 부산물인 manganese dioxide(MnO_2)로 산화되는 반응이다[11]. 그러므로 NP에 의한 Cr_2O_3 의 총괄적인 산화적 용해반응은 다음과 같이 나타내어진다.



위 (3)의 반응은 반응이 진행되는 동안 pH 변화가 없는 자기완충(self-buffering)공정이다.

2-2. 용해반응 모델

NP- Cr_2O_3 산화용해반응은 고-액 noncatalytic 반응으로, Cr_2O_3 입자가 구형이라고 가정하면 unreacted-core shrinking model로 표시할 수 있다[14]. 본 모델은 3가지의 극단적인 유속단계를 생각할 수 있으며, 용해반응온도와 용제의 농도가 반응중 일정한 경우 다음과 같이 나타낼 수 있다.

첫째, 입자 주위의 유체막을 통한 유체반응성분의 확산속도가 전체 반응속도를 지배하면 입자의 용해분율, X와 반응시간, t와의 관계는 다음식으로 잘 표현된다.

$$X = K_F t \quad (4)$$

여기서, $K_F = 3 \text{ km C} / \text{aR} \rho_s$ 이다.

둘째, 입자 표면에서의 화학반응이 전체 반응속도를 지배하게 되면 같이 쓸 수 있다.

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_c t \quad (5)$$

여기서, $K_c = ks \text{ C} / \text{R}$ 이다.

셋째, 반응중 형성되는 반응 생성층(ash layer)을 통한 유체반응성분의 확산속도가 전체 반응속도를 지배하게 되면 반응시간에 따른 입자의 용해분율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_D t \quad (6)$$

여기서, $K_D = 6 \text{ De C} / \text{aR}^2 \rho_s$ 이다.

3. 실험

3-1. 실험장치 및 조건

실험은 Cr_2O_3 양에 비해 충분히 큰 회분식 반응조를 사용하여 bulk상의 반응조건이 일정한 상태하에서 행해졌다. 용해반응시 교반은 교반속도의 증가가 용해반응에 더 이상 영향을 미치지 않는 교반조건을 용해실험을 통해서 구하여 그 이상의 충분한 교반조건하에서 모든 실험을 행하였다. 실험결과, $-88 + 74 \mu\text{m}$ 크기 범위를 갖는 Cr_2O_3 입자의 완전한 현탁(full suspension)

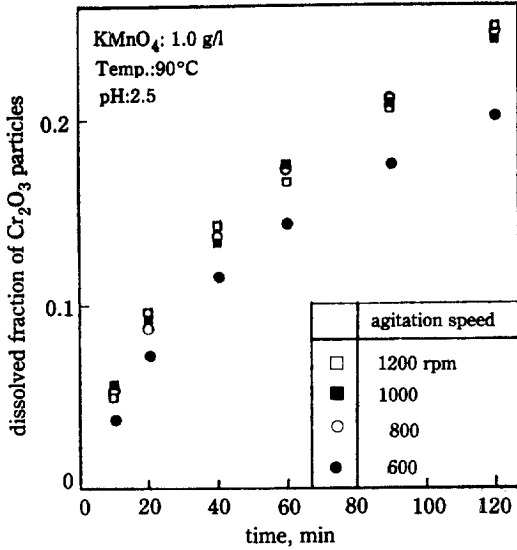


Fig. 1. Effect of agitation speeds on the dissolved fraction change.

은 교반속도를 800 rpm 이상으로 하였을 때 얻을 수 있었다. 이 교반속도 이상에서 Cr₂O₃ 입자의 용해속도는 교반속도에 무관했으며, 이것은 반응속도가 표면확산반응이나 내부기공확산(internal pore diffusion)에 의해서 지배됨을 나타내준다. 이 결과는 Fig. 1에 수록하였다.

본 실험은 KMnO₄ 농도, 온도, pH를 각각 달리하여 시간에 따른 Cr₂O₃ 입자의 용해분율을 측정하였으며, 이때 실험에 사용된 KMnO₄ 농도 범위는 0.25~2.0g/l, 온도는 70~95°C, pH는 1.5~4.0이었다.

3-2. 실험방법 및 분석

일정온도가 유지된 KMnO₄ 용액내에 일정크기 분포(-88+74 μm)를 갖도록 표준 망체로 선별한 Cr₂O₃ 입자를 반응시켰다. 이때 pH는 HNO₃로 조절하였다. 실험은 KMnO₄ 농도, 온도, pH를 바꾸어가며 행하였으며 각각에 대한 용해분율을 측정하였다. 입자의 용해분율을 측정하기 위하여 일정시간 간격으로 시료를 채취하였으며, 채취시료는 즉시 원심분리기를 사용하여 액체시료와 고체입자를 분리하였다.

분리된 용액중 bichromate의 농도는 s-diphenyl-carbazide를 발색제로 하여 비색법으로 정량하였다 [12]. 분리된 고체입자는 탈염수에 충분히 세척한 후 건조시켰으며, SEM, EDAX 및 porosimeter 등을 사용하여 반응중 입자의 구조와 반응 생성물인 고체

MnO₂의 분포를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 용해반응 모델 선정

4-1-1. 고체 부산물 MnO₂의 생성 및 집적

용해반응이 진행됨에 따른 MnO₂의 생성 및 집적현상은 SEM, EDAX와 porosimeter를 이용하여 살펴 보았다. Fig. 2는 초기 Cr₂O₃ 입자 및 반응중 고체입자의 SEM 사진으로서, 초기 Cr₂O₃ 입자는 많은 macroporosity가 발견되었으나 반응이 진행된 고체입자에서는 macroporosity가 현저하게 감소하였음을 알 수 있다.

Fig. 3은 용해반응이 진행되지 120분 후 고체입자의 SEM 사진으로, 산화물의 구조가 서로 다르다고 생각되는 부분(box A, B)에 대해 EDAX를 이용하여 성분 분석을 행하였다. 이 결과로 부터 반응중 생성되는 MnO₂는 Cr₂O₃에 비하여 매우 치밀한 조직임을 알 수 있다.

또한 porosimeter에 의한 초기 Cr₂O₃ 입자 및 반응중 고체입자와 반응에서 생성된 MnO₂의 pore size 분포는 Fig. 4에 각각 수록하였다. 용해반응중 생성되는 MnO₂는 0.45 μm 이하의 미세한 입자로 존재한다고 보고되고 있으며 [13], 실험결과 MnO₂의 pore size

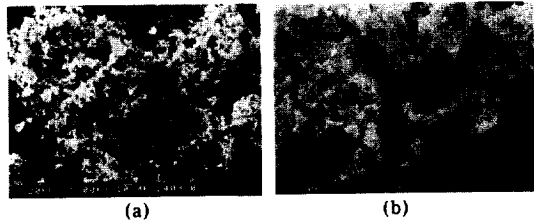


Fig. 2. Scanning electron micrographs. (a) feed(×1000) (b) partially reacted particles(×1000)

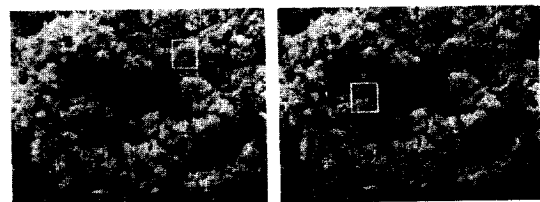


Fig. 3. Scanning electron micrographs of partially reacted particles(×1000). (A) Cr₂O₃: 8.5% MnO₂: 91.5% (B) Cr₂O₃: 78.2% MnO₂: 21.8%

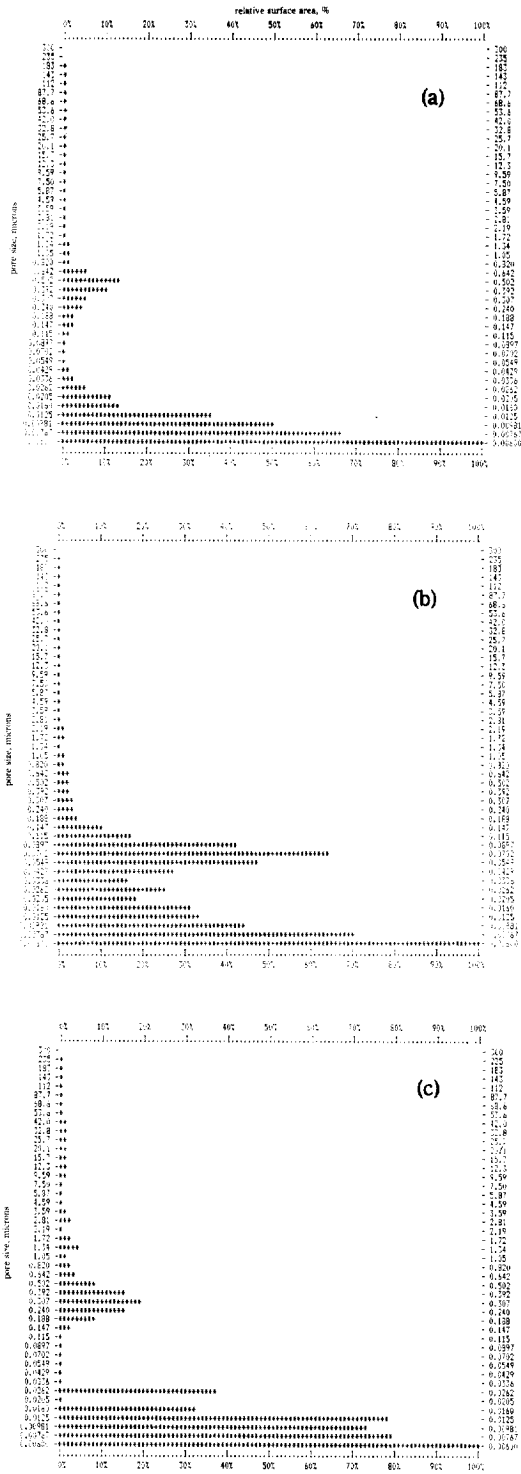


Fig. 4. Pore size distribution.
 (a) fresh Cr₂O₃ particles, (b) MnO₂ particles
 (c) partially reacted particles

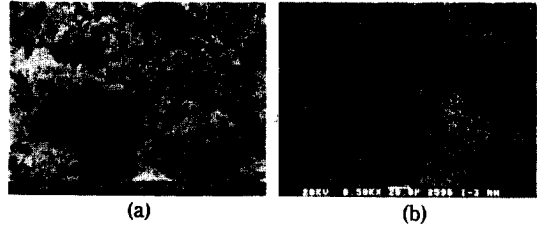


Fig. 5. (a) Scanning electron micrograph of partially reacted particles (×500)
(b) EDAX dot map of manganese component (white dot)

분포는 초기 Cr₂O₃ 입자의 pore size 분포에 비해 microporosity가 훨씬 증가된 현상을 보여주고 있다. 따라서 용해반응이 진행됨에 따라 미세한 MnO₂가 Cr₂O₃ 입자의 표면에 집적되어 용해반응중 입자의 microporosity를 증가시키고 동시에 입자표면에 매우 치밀한 조직을 형성한다.

Fig. 5는 용해반응중 입자의 MnO₂ 분포를 EDAX에 의한 mapping 기법으로 조사한 결과로서, Cr₂O₃ 입자에 집적된 MnO₂의 분포는 비교적 균일함을 보여주고 있다.

4-1-2. 용해속도 지배반응

교반의 영향을 무시할 수 있는 조건에서 모든 실험을 행하였으므로 NP-Cr₂O₃ 산화반응에 있어서 유체막을 통한 유체반응성분의 확산저항은 무시할 수 있다. 그러므로 이 계의 총괄반응속도는 표면화학반응이나 반응 생성층을 통한 유체반응성분의 확산에 지배를 받게 된다.

표면화학반응과 반응 생성층을 통한 유체반응성분 확산지배반응은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$Kt = \{1 - (1 - X)^{1/n}\}^n \quad (7)$$

상기식에서 n=1인 경우 총괄용해반응은 표면화학 지배반응을 나타내고, n=2인 경우는 유체반응성분의 확산 지배반응을 나타낸다. 따라서 1-(1-X)^{1/2}와 t와의 관계를 log-log 좌표에 도시하였을 경우 직선의 기울기가 1이면 총괄반응속도는 표면화학 지배반응을 의미하고, 2일 때는 반응 생성층을 통한 유체의 확산지배반응을 뜻하게 된다. Fig. 6은 실험결과를 식 (7)에 따라 도시한 것으로서 직선의 기울기가 2에 수렴하고 있는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 Cr₂O₃ 입자의 용해반응은 반응 생성층을 통한 유체반응성분의 확산이 총괄반응속도를 지배함을 알 수 있다.

4-2. 용해반응 모델인자 평가

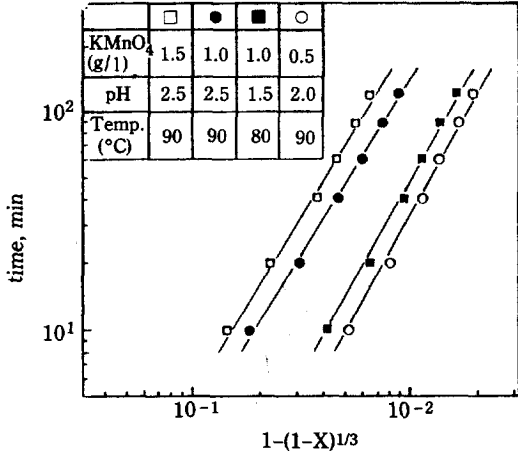


Fig. 6. Plot of determination of rate controlling step.

Bulk상의 온도, $KMnO_4$ 농도 및 산도가 일정하게 유지된 조건하에서 Cr_2O_3 입자의 총괄 용해반응 속도는 반응 생성층을 통한 유체반응성분의 확산속도에 의해 지배되고, 이때 용해분율과 반응시간과의 관계는 다음과 같다.

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_b t \quad (6)$$

여기서, $K_b = \frac{6 De C}{a R^2 \rho_s}$ 이다.

상기식에서 총괄 용해반응 속도상수, K_b 는 유효확산계수, De 의 함수로서, $KMnO_4$ 농도, 산도 및 온도변화

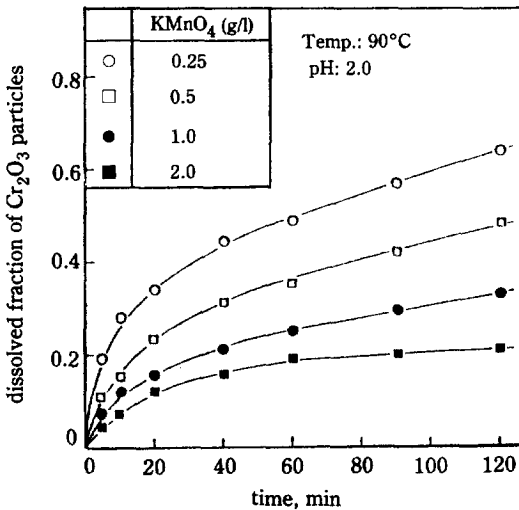


Fig. 7. Dissolved fraction according to reaction time with variation of $KMnO_4$ concentration.

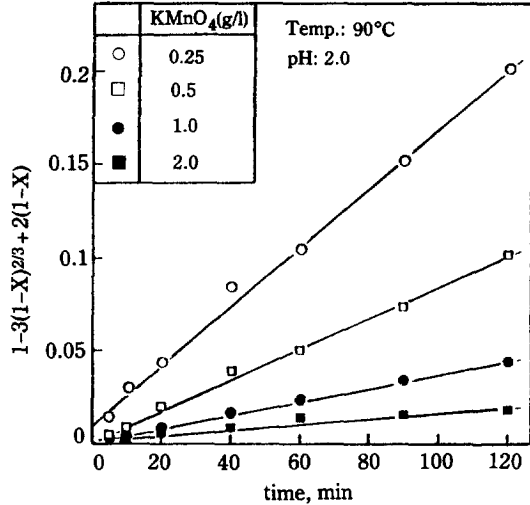


Fig. 8. Relationship between dissolved fraction and reaction time according to unreacted-core shrinking model with ash diffusion controlling.

에 따른 K_b 의 의존성을 고찰하고자 한다.

4-2-1. $KMnO_4$ 농도의 영향

$KMnO_4$ 농도변화에 따른 Cr_2O_3 입자의 용해 거동을 관찰하기 위하여 몇가지 고정된 온도와 pH조건하에서 $KMnO_4$ 농도에 따른 용해속도 변화를 조사하였다. 본 실험결과를 반응시간에 따른 용해분율로 도시하면 Fig. 7과 같으며 또한 이것을 식 (6)에 따라 종축을 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 로 놓으면 Fig. 8과 같이 되는데, 이 경우 직선의 기울기는 총괄 용해반응 속도상수, K_b 를 표시하게 된다. Fig. 8로 부터 구한 K_b 와 $KMnO_4$ 농도와의 관계를 $\log K_b$ vs. $\log [MnO_4^-]$ 로 도시하여 Fig. 9에 수록하였으며, 이것으로 부터 총괄 용해반응 속도상수, K_b 와 $KMnO_4$ 농도는 log-log 좌표상에서 선형관계를 갖고 있음을 알 수 있다.

이들 결과로 부터 특기할 만한 것은 Cr_2O_3 입자의 용해반응 속도가 $KMnO_4$ 농도에 역비례(기울기: -1.23)한다는 사실이며 상식에 벗어난 이외의 결과였다. 일반적으로 고체의 용해반응은 bulk상 용매의 농도에 비례하여 반응속도가 증가하는 것이 상례(Fe^{3+} 에 의한 Ni_2S_3 의 용해반응[15] 등)인데 본 Cr_2O_3 입자의 용해반응은 bulk상의 반응물 $KMnO_4$ 농도가 작을수록 용해반응 속도가 커지게 되는 반응을 보여주고 있는 것이다. 이러한 결과는 용해반응시 생성되는 고체 MnO_2 의 생성 및 성장 특성에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

Polissar[16]와 Tompkins[17]는 MnO_2 의 생성속

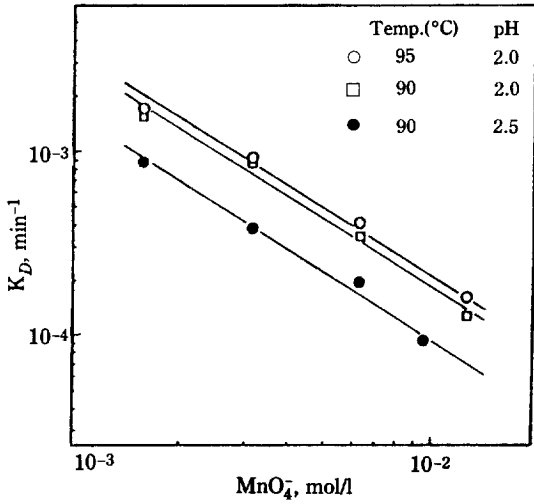


Fig. 9. Effect of KMnO_4 concentration on the overall reaction rate.

도가 MnO_4^- 농도에 비례하고, 산도에 반비례하며, 또한 생성된 MnO_2 에 의해서 더욱 활성화된다고 보고하였다. 따라서 Cr_2O_3 입자의 표면에 생성되는 MnO_2 의 생성속도는 MnO_4^- 농도가 커짐에 따라 증가하게 되고 반응 표면으로 bulk상 MnO_4^- 의 확산속도를 감소시켜 반응속도가 감소된 것으로 생각된다.

4-2-2. pH의 영향

몇가지 고정된 KMnO_4 농도와 온도조건하에서 pH를 변화시켜가며 반응시간에 따른 입자의 용해분율을

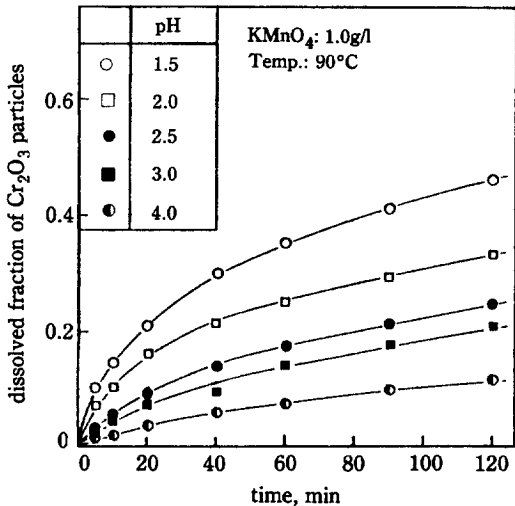


Fig. 10. Dissolved fraction according to reaction time with variation of pH.

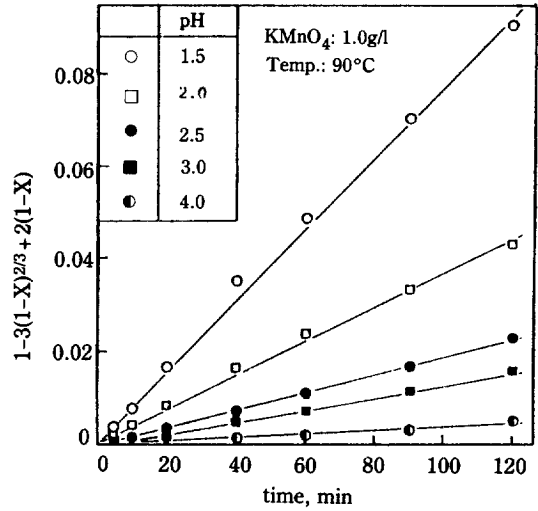


Fig. 11. Relationship between dissolved fraction and reaction time according to unreacted-core shrinking model with ash diffusion controlling.

측정하였다. NP조건하에서 Cr_2O_3 입자의 총괄적인 용해반응은 반응식 (3)에서 알 수 있듯이 반응 진행동안 pH 변화가 없는 공정이며 실험을 통해서 이를 확인하였다.

본 실험결과를 반응시간에 따른 용해분율로 도시하면 Fig. 10과 같으며 이것을 식 (6)에 따라 도시한 결과는 Fig. 11에 수록하였고, 이 직선의 기울기로 부터 총괄 용해반응 속도상수, K_D 를 구하였다. pH 변화에 따른 총괄 용해반응 속도상수, K_D 는 Fig. 12에 수록하

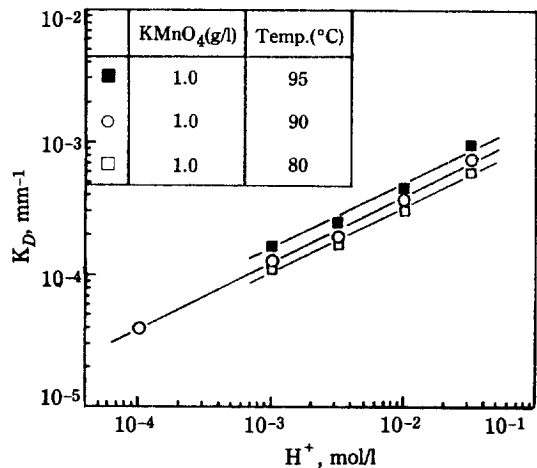


Fig. 12. Effect of hydrogen ion concentration on the overall reaction rate.

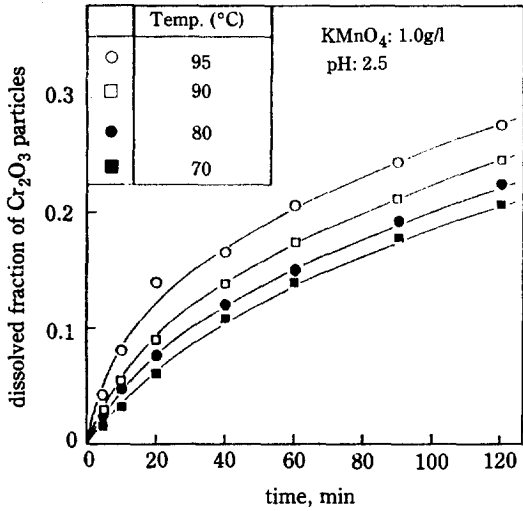


Fig. 13. Dissolved fraction according to reaction time with variation of temperature.

었다. 이 결과로부터 Cr_2O_3 입자의 총괄 용해반응 속도는 pH가 감소함에 따라 증가하고, 이때 총괄 용해반응 속도의 수소이온 농도 의존성 차수는 0.5임을 알 수 있었다.

4-2-3. 온도의 영향

온도변화에 따른 Cr_2O_3 입자의 용해거동을 관찰하였으며, 실험결과를 반응시간에 따른 용해분율로 도시하면 Fig. 13과 같다. 또한 이것을 식 (6)에 따라 도시한 결과는 Fig. 14에 수록하였고, 이 직선의 기울기로 부

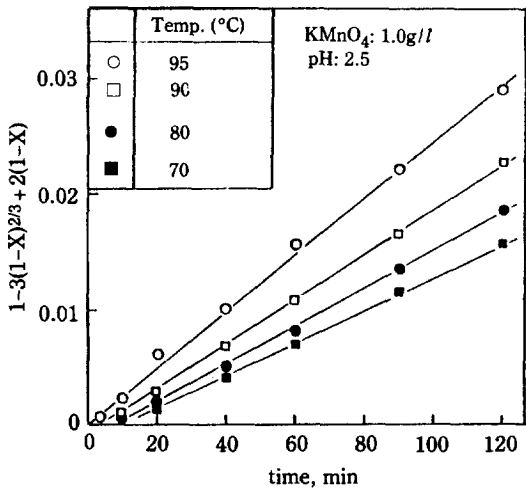


Fig. 14. Relationship between dissolved fraction and reaction time according to unreacted-core shrinking model with ash diffusion controlling.

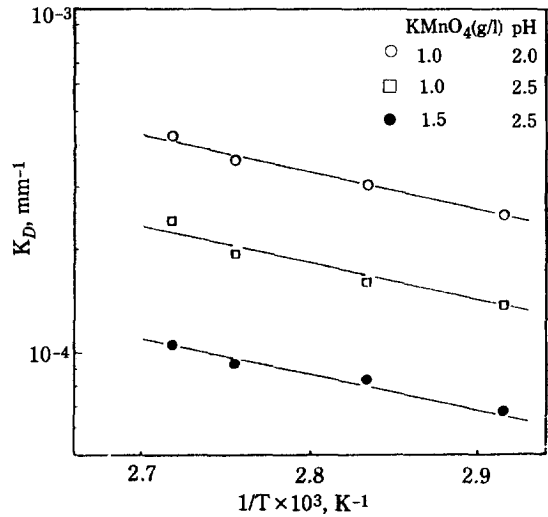


Fig. 15. Effect of temperature on the overall reaction rate.

터 총괄 용해반응 속도상수, K_D 를 구하였다.

총괄 용해반응 속도의 온도에 대한 영향은 Fig. 15에서 볼 수 있듯이 Arrhenius형 온도 의존 관계를 보였다. 이때 활성화에너지는 4.9 kcal/mol (20.6 kJ/mol)이었다.

4-2-4. 모델인자의 정량화

지금까지의 실험결과들로 부터 NP(Nitric Acid/Permanganate)에 의한 Cr_2O_3 입자의 용해반응은 반

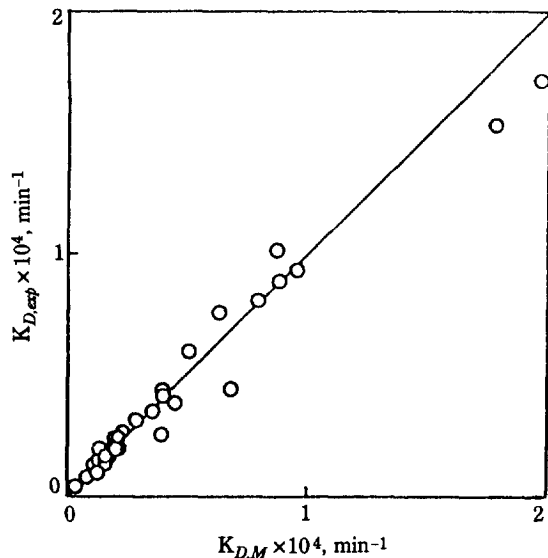


Fig. 16. Comparison of the calculated overall reaction rate and the experimental one.

응 생성물, MnO_2 막을 통한 MnO_4^- 의 확산속도 지배 unreacted-core shrinking 모델로 표시할 수 있음을 알았고 이때 총괄 용해반응 속도상수, K_D 는 bulk상의 반응조건인 $KMnO_4$ 농도에 반비례하고 수소이온 농도와 온도에 비례함을 알 수 있었다. 총괄 용해반응 속도상수, K_D 는 식 (8)과 같이 정량화 할 수 있으며, Fig. 16에 실험적으로 구한 $K_{D,exp}$ 와 식 (8)에서 구한 $K_{D,M}$ 을 비교하였다. Fig. 16에서 알 수 있듯이 $K_{D,M}$ 은 실험 오차 범위내에서 $K_{D,exp}$ 와 비교적 잘 일치하였다.

$$K_D = 6.1 \times 10^{-3} \exp(-2470/T) [MnO_4^-]^{-1.23} [H^+]^{0.5} \quad (8)$$

5. 결 론

실험결과를 통해서 NP(Nitric Acid/Permanganate)에 의한 Cr_2O_3 입자의 산화적 용해반응 특성에 대한 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용해반응 속도는 반응이 진행됨에 따라 생성되는 고체 부산물, MnO_2 에 의해 주로 지배를 받으며 이것은 MnO_2 가 Cr_2O_3 입자표면에 침적됨으로 인해 반응 표면으로 MnO_4^- 의 확산속도를 감소시키기 때문이다. 이때 고체 부산물 MnO_2 의 생성 및 성장 특성은 MnO_4^- 농도, pH 및 온도에 의존한다.

2. 따라서 NP에 의한 Cr_2O_3 용해반응은 반응 생성물, MnO_2 를 통한 확산 지배의 unreacted-core shrinking 모델로 표시할 수 있다. 여기서 총괄 용해반응 속도상수, K_D 는 bulk상의 MnO_4^- 농도에 반비례하고, 수소이온 농도와 온도에 비례하며 다음과 같은 실험식으로 나타낼 수 있다.

$$K_{Dt} = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$$

$$K_D = 6.1 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-2470}{T}\right) [MnO_4^-]^{-1.23} [H^+]^{0.5}$$

NOMENCLATURE

C : Concentration of fluid reactant (mol/l)
 De : Effective diffusivity of fluid reactant in ash layer (cm^2/min)
 K : Overall reaction rate constant in equation (7) (min^{-1})
 Kc : Surface chemical rate constant (min^{-1})
 K_D : Pore diffusion rate constant (min^{-1})
 K_F : Diffusion rate constant across fluid film (min^{-1})
 R : Particle radius (cm)
 T : Reaction temperature (K)

X : Fractional conversion of solid reactant
 a : Stoichiometric factor (moles fluid reactant/mole of solid reactant)
 km : Mass transfer coefficient across fluid film (cm/min)
 ks : Reaction rate constant based on surface (cm/min)
 n : Constant in equation (7)
 t : Reaction time (min)
 ρ_s : Molar density of solid reactant (moles solid reactant/ cm^3 solid)

REFERENCES

- Lister, D.H.: *Corrosion*, **35**(3), 89 (1978).
- Oh, W.Z., Jung, J.H. and Shim, J.B.: KAERI/RR-452-2/84 (1984).
- Romeo, G.: *Nucl. Tech.*, **63**, 110 (1983).
- Slander, Y.L.: *Corrosion*, **35**, 205 (1979).
- Smee, J.L.: "Dissolution Characteristics of Metal Oxides in Water Cooled Reactors", Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities, p. 281, Plenum Press, N.Y. (1980)
- Segal, M.G.: "Chemical Considerations in the Choice of Decontamination Reagents for Water Reactors", Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 3, BNES, 187 (1983).
- Pick, M.E.: "Development of Nitric Acid Permanganate Pre-Oxidation and Its Application in the POD Process for PWR Decontamination", Proc. Int. Conf. on Decontamination of Nuclear Facilities, ANS-CNA, Niagara Falls (1982).
- Pick, M.E.: AEA-SM-264/25 (1982).
- Pick, M.E. and Segal, M.G.: *Nucl. Energy*, **22**(6), 433 (1983).
- Cotton, F.A. and Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., p. 528-922, Interscience, N.Y. (1972).
- Ladbury, J.W. and Cullis, C.F.: *Chem. Rev.*, **58**(2), 404 (1958).
- Snell, F.D.: "Photometric and Fluorometric Methods of Analysis", Part I, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1978).
- Bechtel National Inc.: "Chemical Decontamination of Steam Generator Channel Heads at Indian Point 3 Nuclear Power Plant of the New York Power Authority", Report for the Chemical Decontamination Program of IP-3 Project (1986).
- Wen, C.Y.: *Ind. Eng. Chem.*, **60**(9), 34 (1968).
- Lee, H.S.: Ph. D. Dissertation, INP de Toulouse, France (1984).
- Polissar, M.J.: *J. Phys. Chem.*, **39**, 1057 (1935).
- Tompkins, F.C.: *Trans. Faraday Soc.*, **38**(128), 131 (1942).