

Arfoboo 74

~~CNEA~~

D-DQ-FQP-113/301.

**COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA**  
**DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO**  
**GERENCIA DESARROLLO**  
**DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS**

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS GS.  
VIII. INFLUENCIA DEL AGREGADO DEL OXIGENO Y AZUFRE.

O.A. Lires, C.A. Delfino y E.A. Rojo.

1990

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO  
GERENCIA DESARROLLO  
DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS  
DIVISION FISICOQUIMICA DE PROCESOS

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS GS.  
VIII. INFLUENCIA DEL AGREGADO DEL OXIGENO Y AZUFRE.

O.A. Lires, C.A. Delfino y E.A. Rojo

## RESUMEN

En este trabajo se estudian los efectos del agregado de oxígeno y azufre elemental sobre la formación de capas protectoras de sulfuros en aceros al carbono. Se ensayan variaciones en los parámetros operacionales (concentración, temperatura, pH, momento del agregado, etc.). No se ha observado que la incorporación de estos agentes oxidantes, en las condiciones ensayadas, mejoren la calidad de las capas protectoras formadas.

## INDICE

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- PARTE EXPERIMENTAL
  - 2.1.- AGREGADO DE OXIGENO
  - 2.2.- AGREGADO DE AZUFRE
- 3.- RESULTADOS
  - 3.1.- AGREGADO DE OXIGENO
  - 3.2.- AGREGADO DE AZUFRE
- 4.- CONCLUSIONES

TABLAS

FIGURAS

BIBLIOGRAFIA

## 1.- INTRODUCCION

En trabajos anteriores<sup>(1, 2, 3)</sup> hemos descrito extensivamente el pretratamiento que debe aplicarse a una planta productora de agua pesada previo a su funcionamiento normal, con el fin de formar sobre ella una capa adecuada contra la corrosión. Al presentarse en este informe una serie de ensayos efectuados en condiciones particularmente diferentes a las hasta ahora probadas, creemos conveniente hacer un resumen de los fenómenos que ocurren durante la formación de la capa protectora.

En las plantas de producción de agua pesada que operan por el método G.S., el medio  $H_2S/H_2O$  en contacto con las superficies de acero al carbono constituye un sistema electroquímico termodinámicamente inestable de modo que se produce el ataque del Fe por parte del  $H_2S$  que puede expresarse con la siguiente reacción química.



El hierro se oxida y forma sulfuros de baja solubilidad en agua, dando lugar a fenómenos de corrosión; al mismo tiempo la reducción de una cantidad equivalente de protones genera hidrógeno, una fracción del cual penetra en el metal ocasionando los inconvenientes de fragilización por hidrógeno<sup>(1 y 2)</sup>.

El ión ferroso forma varios sulfuros de composiciones no estequiométricas (fases)<sup>(4)</sup> en el medio  $H_2S/H_2O$ ; en la tabla siguiente se puede apreciar una lista de los mismos.

NOBRE	FORMULA	SIST. CRISTALINO
Meckinawita	$Fe_{(1+x)}S$	Tetraogonal
Sulfuro de hierro cubico	$FeS$	Cúbico
Troilita	$FeS$	Hexagonal
Pirrotita	$Fe_{(1-x)}S$	Hexagonal
Pirrotita	$Fe_{(1-x)}S$	Monoclínico
Greigita	$Fe_3S_4$	Cúbico
Marcasita	$FeS_2$	Ortorrómico
Pirita	$FeS_2$	Cúbico

Según datos bibliográficos (7) el producto de la reacción inicial de Fe con H<sub>2</sub>S es siempre mackinawita la cual, a una temperatura de 130 °C, se redisuelve dando lugar a las secuencias de transformación (8 y 9) que se indican en la Fig.1.

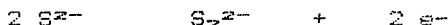
Los sulfuros de hierro, mackinawita, troilita y cúbico se forman en las primeras etapas de la corrosión del acero con H<sub>2</sub>S y debido a que son relativamente solubles e inestables no son aptos para constituir una buena capa protectora.

Estas fases, cuya composición estequiométrica presenta igual o mayor proporción de hierro que de azufre, se van transformando en fases más ricas en azufre tal como se puede observar en el esquema anterior.

La pirrotita y pirita forman buenas capas protectoras dado que poseen muy baja solubilidad, alta estabilidad química y buena resistencia mecánica. Existen antecedentes (4) que indican una drástica caída de la velocidad de erosión - corrosión y de la permeación de hidrógeno al formarse capas protectoras compuestas por pirrotita-pirita.

A pesar que la pirrotita posee buenas propiedades protectoras desde el punto de vista de la solubilidad esta es casi un orden de magnitud superior a la pirita. Otra ventaja de esta última es la casi ausencia de variación de solubilidad a las dos temperaturas a las que opera el proceso (30 °C y 130 °C) disminuyéndose de esta manera el transporte de material a través de la planta.

La formación de pirita requiere la presencia de algún agente oxidante que de lugar a la formación de iones disulfuros por oxidación de iones sulfuro.



En las plantas de producción de agua pesada por el método G.S. no existen tales agentes oxidantes, razón por la cual es muy difícil obtener pirita en las condiciones de pasivación ordinaria.

De todo lo expuesto anteriormente surge que si la operación de pasivación se realiza según las condiciones comunes no se obtendrán capas protectoras cuyo componente principal sea pirita sino que se lograrán capas protectoras de pirrotita y/o de pirrotita-pirita las cuales son de todas maneras lo suficientemente estables como para proteger al material base de la corrosión.

El objetivo de este trabajo es tratar de mejorar la composición de la capa protectora haciéndola más rica en pirita. Para ello se pasivaron probetas según condiciones de presión y temperatura variables y con la adición de agentes oxidantes.

Entre los antecedentes de trabajos realizados en este sentido sobre todo en Canadá podemos mencionar el trabajo de T. Andreeff y B. D'Alves <sup>(10)</sup> en el cual durante la pasivación se expone el material al oxígeno del aire. De esta manera se obtiene, en la mayoría de los casos, un incremento en la cantidad de pirita. No está indicado en que momento de la pasivación se produce dicha exposición, ni si la misma se realiza sobre la capa húmeda o seca, ni su duración.

De todas maneras la realización de un procedimiento que implique, la eliminación del sulfuro de hidrógeno y el drenaje del agua y el posterior llenado, presurizado y calentamiento de las zonas de la planta a pasivar, resulta poco práctico y su interés es sólo teórico.

En el trabajo de A.G. Wikjord et al <sup>(11)</sup>, se menciona brevemente el tema del agregado de oxígeno y azufre como una manera de incrementar el contenido de pirita y la aparición de marcasita la cual no se forma en las condiciones normales. De todas maneras no pueden sacarse conclusiones ya que el tratamiento del tema es muy superficial.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

Los agentes oxidantes que se ensayaron fueron oxígeno y azufre elemental. Las probetas utilizadas fueron de acero al carbono ASTM A 516 Gr. 60, material con que están construidas las torres de la FEAP. Sus dimensiones, equipos y técnicas generales fueron las mismas que en los trabajos anteriores. (2).

### 2.1.- Agregado de Oxígeno.

El oxígeno se agregó en fase gaseosa y por la vía que se indica en la Fig. 2.

Como puede verse en la Tabla I se realizaron dos tipos de ensayos:

a) Agregado en distintos momentos de la experiencia, manteniendo los otros parámetros (temperatura, duración, fase en que está inmersa la probeta, presión, etc.) dentro de límites de variación que se saben no afectan la calidad de la capa a obtenerse.

Los agregados se realizan al comienzo, al sexto y al noveno día de iniciada la experiencia.

Esto se realizó para ver la influencia del agregado en las distintas etapas de formación de la capa protectora, que sigue la secuencia de transformación de mackinawita a pirita.

b) Variación del pH de la fase líquida manteniendo constantes el resto de los parámetros. Esto se obtiene utilizando una solución  $10^{-3}$  M de NaOH en lugar de  $H_2O$ . El motivo del agregado del NaOH es neutralizar los ácidos generados por la reacción del oxígeno con el sulfuro de hidrógeno.

En la Operación 115 (en la cual se utilizó esta solución alcalina) el pH de la fase líquida, al final de la operación y luego de eliminar el  $H_2S$  con burbujeo de  $N_2$ , fue de 3.9. En la Operación 114, en un todo similar a esta, pero utilizando agua pura como fase líquida el pH final fue de 3.1.

El volumen de oxígeno agregado que figura en la Tabla I genera, por reacción con el sulfuro de hidrógeno, una cantidad de azufre que alcanza, por lo menos, para transformar la capa de mackinawita en pirita. La presión total máxima (suma de las presiones parciales del vapor de agua, oxígeno y sulfuro de hidrógeno) es la que alcanza el sistema en el momento de la carga



del último componente gaseoso que se adiciona ( $O_2$  o  $H_2S$ , según el caso). Esta presión máxima va disminuyendo durante el resto de la experiencia debido a las numerosas reacciones posibles entre los componentes del sistema "12".

## 2.2.- Agregado de Azufre.

En la Tabla II se puede apreciar un sumario de las distintas experiencias realizadas.

El azufre en polvo se cargó, conjuntamente con el agua en el autoclave en los casos en que se indica "agregado al iniciar la operación". Cuando su incorporación se produjo durante el curso de la experiencia, se lo suspendió en 20 ml de agua y se utilizó el muestreador presurizado con  $H_2S$  que se indica en la Fig. 2.

De las primeras experiencias se observó, que al finalizar las mismas, el azufre remanente se encontraba en forma de grandes grumos que habían estado fundidos. Para evitar la fusión del azufre ( $117^\circ C$ ) se disminuyó la temperatura, en algunas operaciones, a  $115^\circ C$ .

Con el objeto de favorecer la suspensión del azufre en la fase líquida se realizaron dos ensayos. En uno de ellos (Operación 113) se utilizó un agitador magnético. En el otro caso (Operación 124) se agregó como humectante un surfactante no iónico que se sabe posee buenas condiciones de resistencia a las condiciones agresivas del medio "12". Se usó RINEX 36 (polioxiálilén (6) tridecil éter), producido por la ATLAS CHEM. CORP., en una concentración de 3 ppm en el agua del reactor.

La influencia del pH de la fase líquida también se estudió en este caso utilizando una solución  $10^{-5}$  N de NaOH (Operación 126) y comparándose con una operación realizada a pH normal (Operación 127).

### 3.- RESULTADOS

Las probetas pasivadas según los distintos métodos descriptos anteriormente fueron estudiadas por difracción de Rayos X y por microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la Fig.3 se puede observar una microfotografía obtenida por MEB en la que se aprecia una capa protectora de excelentes características compuesta principalmente por pirita - pirrotita. La formación de esta capa se realizó según los métodos y condiciones habituales de trabajo (presión total: 2 MPa, temperatura: 130 °C, duración de la operación: 15 días). Se incluye esta fotografía en el presente informe para su comparación con las obtenidas en las experiencias con agregado de oxígeno y azufre.

#### 3.1 Agregado de oxígeno.

En la Tabla III se encuentran los resultados obtenidos por difracción de Rayos X. Se puede observar que la capa, en todos los casos, está compuesta principalmente por pirrotita y por pirita.

Si bien todos los sulfuros más solubles (troilita, mackinawita, SFe cúbico) casi han desaparecido, recordemos que en la pasivación común sin adición de  $O_2$  siempre aparecen algunos como componentes minoritarios). del análisis de las probetas por MEB surge que las capas formadas no son muy homogéneas, la superficie presenta zonas de cristales grandes, seguida de zonas con cristales pequeños y zonas donde parecería que no hubiera ningún tipo de cristales. Este último dato se vería confirmado por los resultados de difracción de Rayos X donde hay un incremento sensible en la señal de Fe  $\alpha$  (del metal base).

Las siguientes microfotografías muestran algunos ejemplos de las capas protectoras formadas según las distintas condiciones de trabajo.

La Fig.4 corresponde a una fotografía de la probeta 1 de la operación 103, en la cual el agregado de oxígeno se realizó al sexto día de iniciada la operación. Se puede observar el aspecto de la capa obtenida, compuesta principalmente por cristales grandes con zonas de cristales pequeños de pirrotita - pirita. El aspecto total de la capa resulta muy desparejo.

La Fig.5 es una fotografía de la probeta 2 de la operación 114 en la que el agregado de oxígeno se realizó al comienzo de la operación. Se puede observar que la capa resultante está formada por cristales pequeños de pirrotita - pirita.

Por último la Fig.6 muestra una fotografía de la probeta 9 de la operación 115 en la cual el agregado de oxígeno se realizó al comienzo de la operación. En este caso la fase líquida era una solución de NaOH  $10^{-3}$  M. Se puede apreciar que si bien la capa está compuesta por pirrotita - pirita, la misma no parece ser compacta ni uniforme.

Del estudio de los resultados obtenidos por difracción de rayos X (ver Tabla III) y de las fotografías obtenidas por MEB se puede inferir que el momento del agregado de oxígeno no tiene importancia en los resultados y que además el efecto de alcalinizar la fase líquida no resultaría en una mejora de las condiciones de la capa protectora sino todo lo contrario.

### 3.2 Agregado de azufre.

En la Tabla IV se encuentran los resultados obtenidos por difracción de Rayos X. Se puede apreciar que, como en el caso del agregado de oxígeno, siempre la capa protectora formada está compuesta principalmente por pirita-pirrotita, con un incremento en la proporción de pirita. Asimismo se observa, como mencionaran Wikjord et al. en su trabajo, la aparición de marcasita, el más insoluble de los sulfuros de hierro de formación probable, que no aparece en las condiciones habituales de trabajo.

Al igual que en el caso del oxígeno, los sulfuros de hierro más solubles casi han desaparecido. En las experiencias realizadas con agregado de azufre se puede apreciar, en los análisis efectuados por MEB, que las capas protectoras formadas son más homogéneas y el tamaño de los cristales más parejo. Por otro lado el estudio por difracción de Rayos X confirma esto dado que la señal de Fe  $\alpha$  (del metal base) disminuyó sensiblemente en casi todos los casos haciéndose despreciable.

En las siguientes microfotografías se pueden observar algunos ejemplos de las capas formadas según las distintas condiciones de trabajo.

Como se mencionó en la parte experimental (2.2) se trabajó a temperatura más baja (115 °C) para evitar la fusión del azufre. En las figuras 7 y 8 se pueden observar los resultados obtenidos para las dos temperaturas de trabajo utilizadas 130 °C y 115 °C, con un agregado de 200 mg de azufre al comienzo de la operación. La Fig.7 corresponde a una fotografía de la probeta 128 de la operación 111 (130 °C) y la Fig.8 a la probeta 7 de la operación 127 (115 °C). Del estudio de ambas se observa que en las experiencias llevadas a cabo a menor temperatura aumenta el contenido de pirrotita en forma de plaquetas hexagonales.

La Fig.9 corresponde a la probeta 5 de la operación 113 (130 °C) en la cual se utilizó agitación magnética a fin de mejorar la suspensión del azufre. El agregado de 200 mg de azufre se realizó al iniciar la operación. Se puede apreciar que la capa formada está compuesta por pirrotita - pirita aunque no se observa que el resultado final mejore respecto al obtenido sin agitación y en las mismas condiciones (Fig.7).

La Fig.10 corresponde a la probeta 100 de la operación 124 (115 °C) en la cual se agrega un antiespumante para favorecer la suspensión del azufre. Si se compara con la Fig.8 en que la experiencia se realizó a la misma temperatura se observa una capa mejor compuesta principalmente por pirrotita - pirita.

La Fig.11 es una fotografía de la probeta 2 de la operación 126 (115 °C) en la que la fase líquida es una solución de NaOH 10 % M. La capa está compuesta principalmente por pirrotita. Si se la compara con la Fig.3 se observa que la modificación del pH empeora las condiciones de la capa formada.

En todos los casos de experiencias donde se realizaron cambios de pH o agregado de surfactantes se observó que, al finalizar las mismas, los grumos de azufre habían desaparecido y que la fase líquida era de color amarillo.

Del análisis global de los resultados se desprende que el momento de agregado del azufre no tiene influencia.

Los resultados más promisorios se observan con agregados de 200 mg de azufre, que representa aproximadamente un exceso del 30% sobre la cantidad teórica necesaria para probetas de 20 cm<sup>2</sup> de superficie. En una columna del tamaño de planta (2,50 m de diámetro, 50 m de altura) equivaldría aproximadamente a 40 kg.

De todas maneras se observa una irregularidad en los resultados tal como se observa en los trabajos de Andreeff cuya tabla transcribimos en la Tabla V.

#### 4.- CONCLUSIONES

Del estudio de los resultados surge que las capas protectoras de sulfuros que se forman en presencia de oxígeno, ya sea al comienzo de la operación o luego de unos días de iniciada la misma, no mejoran su calidad respecto de las obtenidas en condiciones habituales.

Por lo tanto esta manera de producir azufre, por la reacción del oxígeno con el sulfuro de hidrógeno no resulta de interés en la práctica.

En cuanto a los agregados de azufre, si bien en principio éstos mejorarían la calidad de la capa formada, los resultados obtenidos no justificarían las dificultades que traería aparejada su utilización.

Las modificaciones introducidas para lograr una mejor suspensión del azufre en la solución (agitación magnética, uso de surfactantes, menor temperatura de trabajo) o la variación del pH utilizando una solución alcalina, produjeron en ningún caso una mejora de la calidad de la capa pasivante sino el resultado opuesto.

FIGURA 1

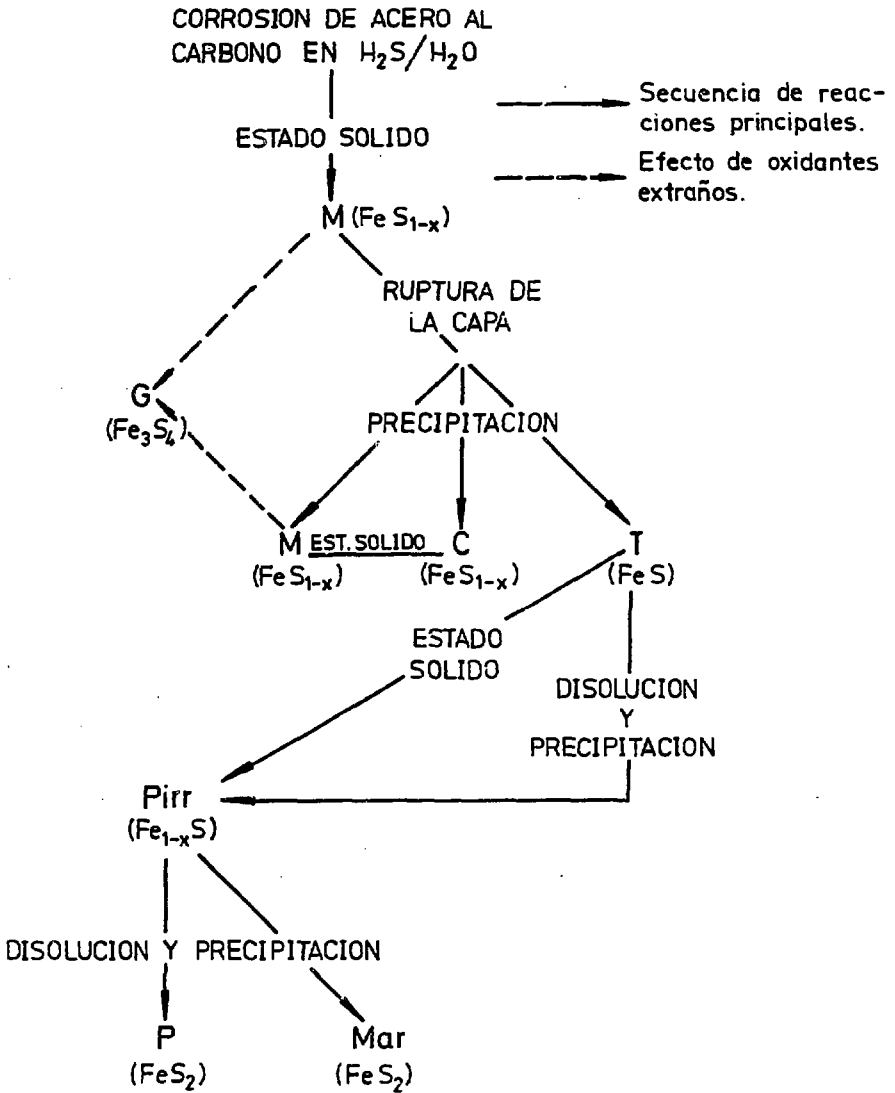


FIGURA 2

ESQUEMA DEL EQUIPO UTILIZADO

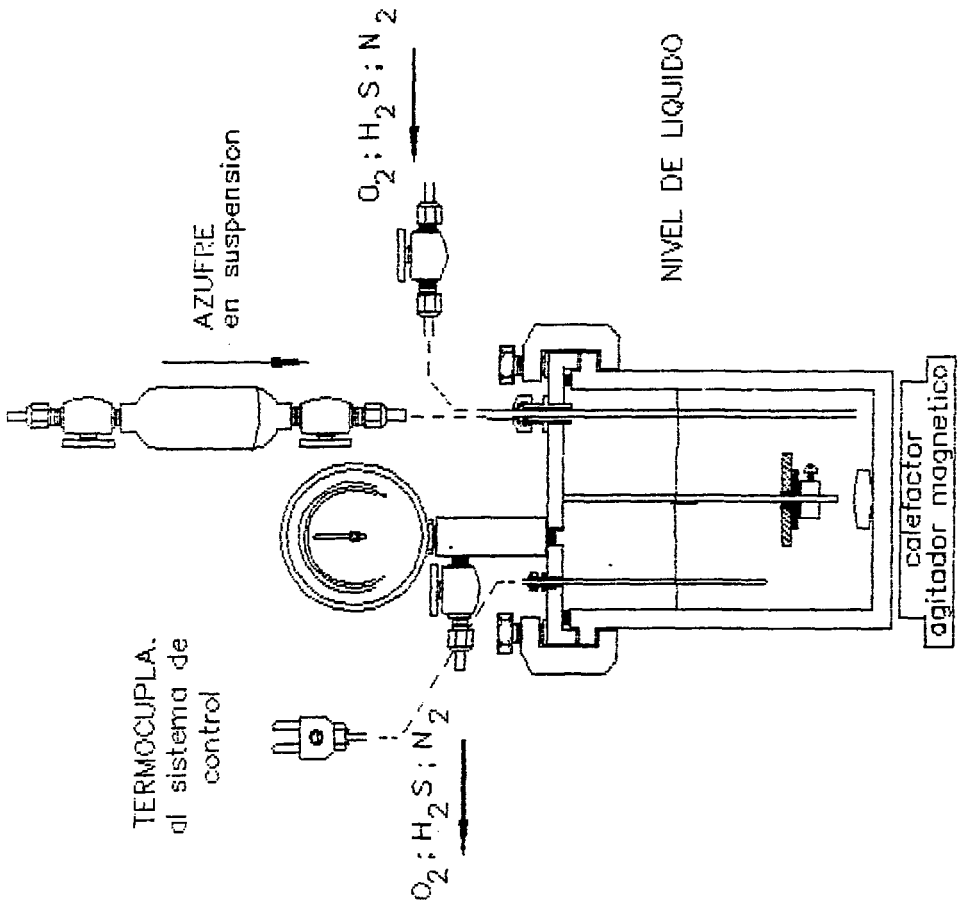


TABLA I

AGREGADO DE OXIGENO - CONDICIONES DE TRABAJO

OPERAC	ml O <sub>2</sub> PTN	MOMENTO DEL AGREGADO	PRESION TOTAL MAX. (MPa)	OBSERVAC.
101	100	comienzo operac.	1,3	
103	212	sexto dia	1,3	
104	295	noveno dia	1,2	
114	100	comienzo operac.	2,0	
115	100	comienzo operac.	1,9	10 <sup>-3</sup> M NaOH

Duración de las experiencias: entre 11 y 14 días.

Temperatura: 130 °C.

Presión total máxima: se refiere al momento de la carga.



TABLA II

AGREGADO DE AZUFRE - CONDICIONES DE TRABAJO

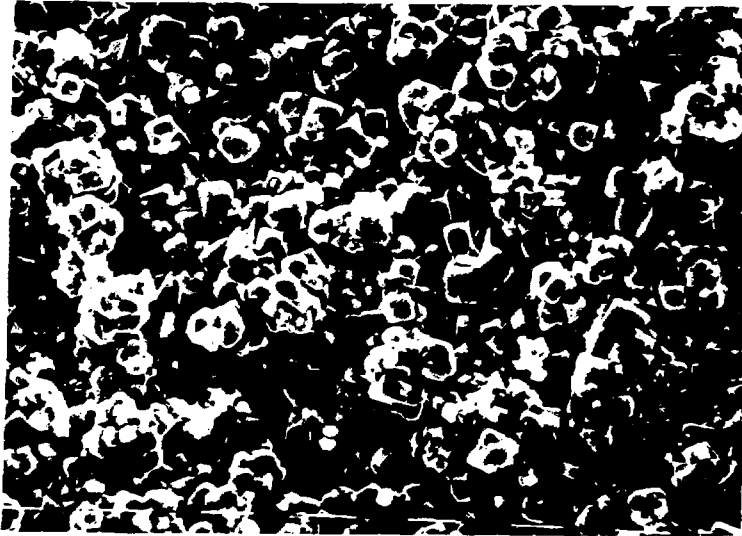
OPERAC.	AZUFRE (mg)	MOMENTO DEL AGREGADO	T (°C)	OBSERVAC.
110	100	comienzo operac.	130	
112	100	comienzo operac.	130	
108	100	octavo dia	130	
124	100	comienzo operac.	115	3 ppm RENEX 36
111	200	comienzo operac.	130	
128	200	comienzo operac.	130	
113	200	comienzo operac.	130	con agitación
127	200	comienzo operac.	115	
126	200	comienzo operac.	115	10 <sup>-3</sup> M NaOH
105	500	comienzo operac	130	
106	500	sexto dia	130	
107	700	noveno dia	130	

Duración de las experiencias: entre 11 y 14 días.

Presión total: Presión vapor de agua más Presión de H<sub>2</sub>S = 2 MPa.

FIGURA 3

CAPA PROTECTORA DE PIRITA - PIRROTITA FORMADA  
EN LAS CONDICIONES HABITUALES DE TRABAJO



Aumento x 300

TABLA III

AGREGADO DE OXIGENO - DIFRACCION DE RAYOS X

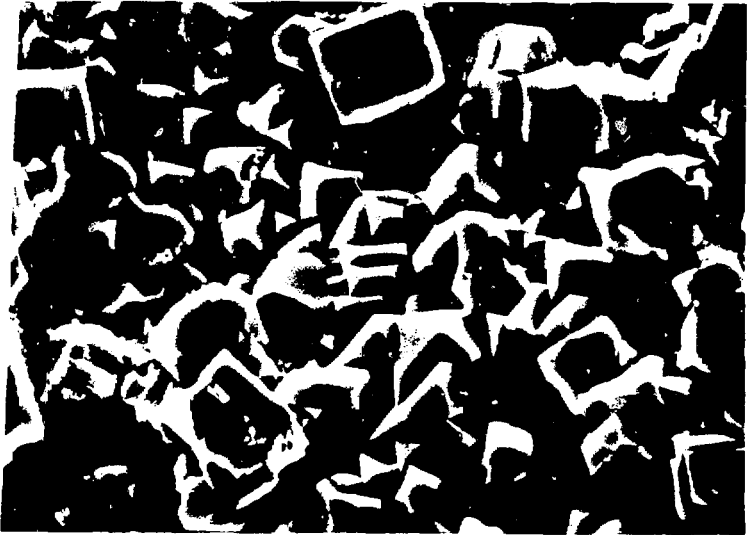
OPERAC.	COMP. MAYORITARIO	COMP. MINORITARIO
101	P	Py
103	P	Py
104	P - Py	Ma
114	P - Py	T - Ma
115	P - Py	M

P: pirrotita  
 Py: pirita  
 Ma: marcasita

T: troilita  
 M: mackinawita

FIFURA 4

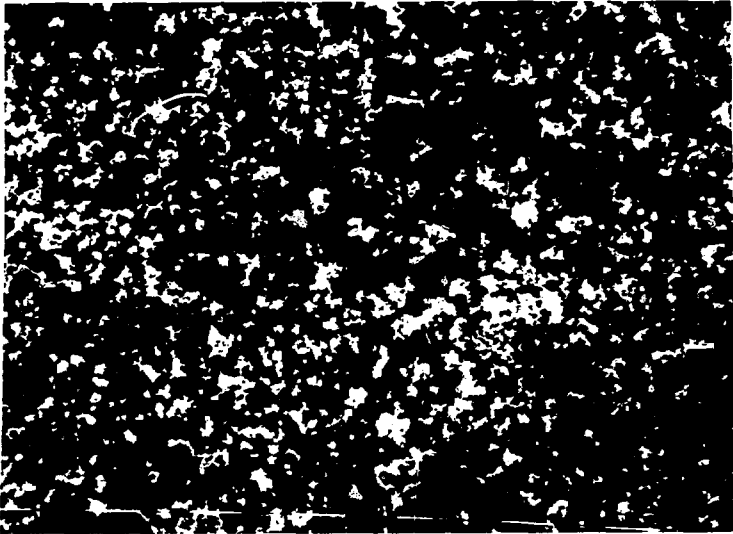
AGREGADO DE OXIGENO - OPERACION 103



Aumento x 800

FIGURA 5

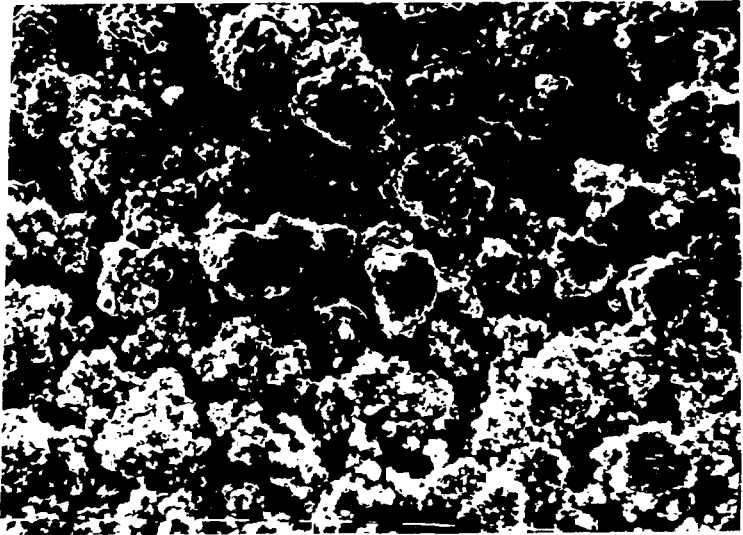
AGREGADO DE OXIGENO - OPERACION 114



Aumento x 800

FIGURA 6

AGREGADO DE OXIGENO - OPERACION 115



Alumina x 800

TABLA IV  
 AGREGADO DE AZUFRE - DIFRACCION DE RAYOS X

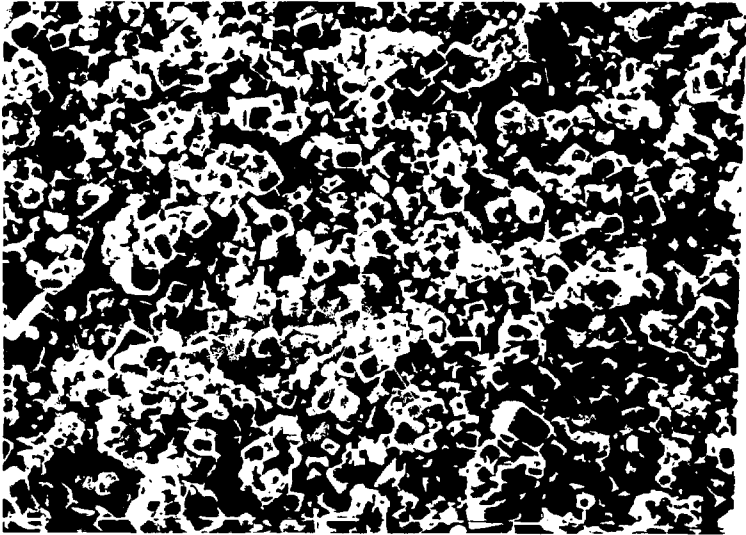
OPERAC.	COMP. MAYORITARIO	COMP. MINORITARIO
105	P - Fy	Ma
106	P - Fy	Ma
107	P	Fy - Ma
108	P	Fy
110	Fy	P
111	Fy	P - Ma
112	P - Fy	T - Ma
113	Fy - P	Ma
124	P	Fy
126	P	---
127	Fy	P
128	Fy - P	Ma

P: pirrotita  
 Fy: pirita

Ma: marcasita  
 T: troilita

FIGURA 7

AGREGADO DE AZUFRE - OPERACION 111

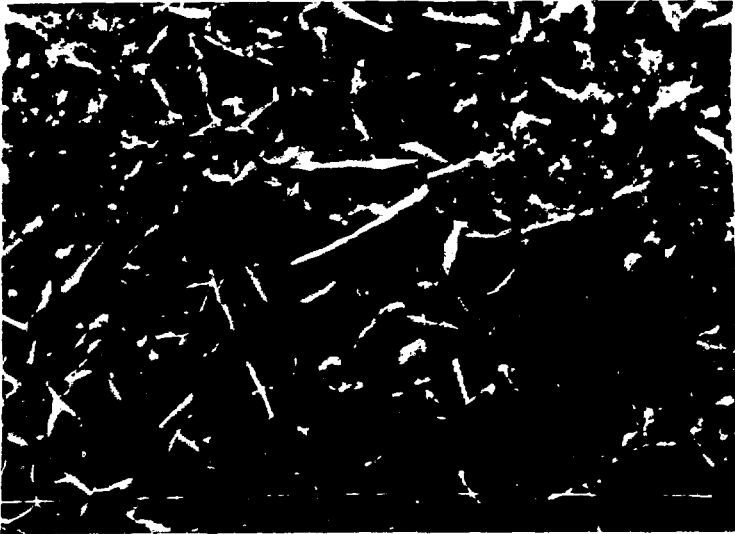


Aumento x 800



FIGURA 8

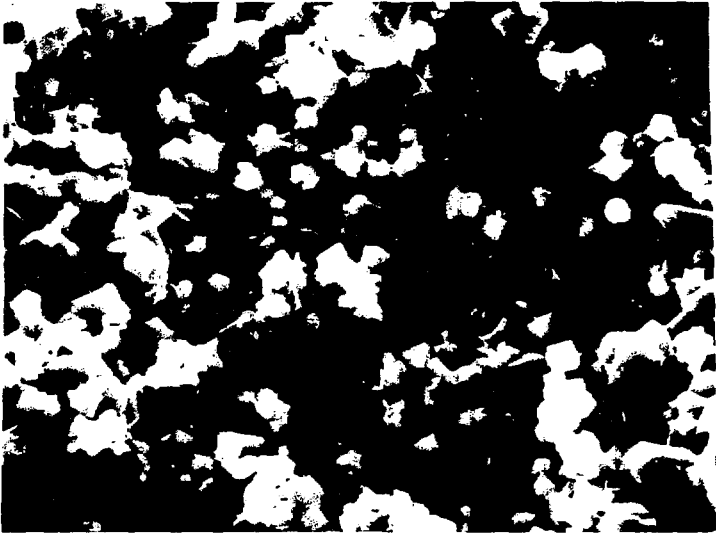
AGREGADO DE AZUFRE -- OPERACION 127



Aumento x 800

FIGURA 9

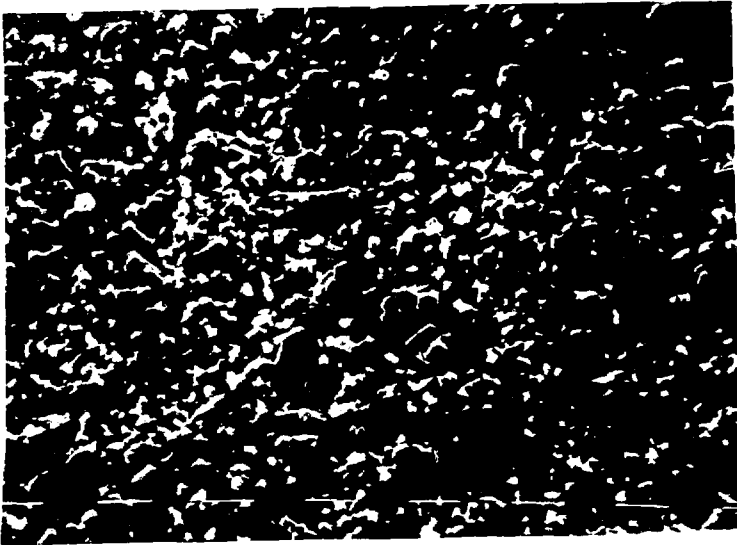
AGREGADO DE AZUFRE - OPERACION 113



Aumento x 800

FIGURA 10

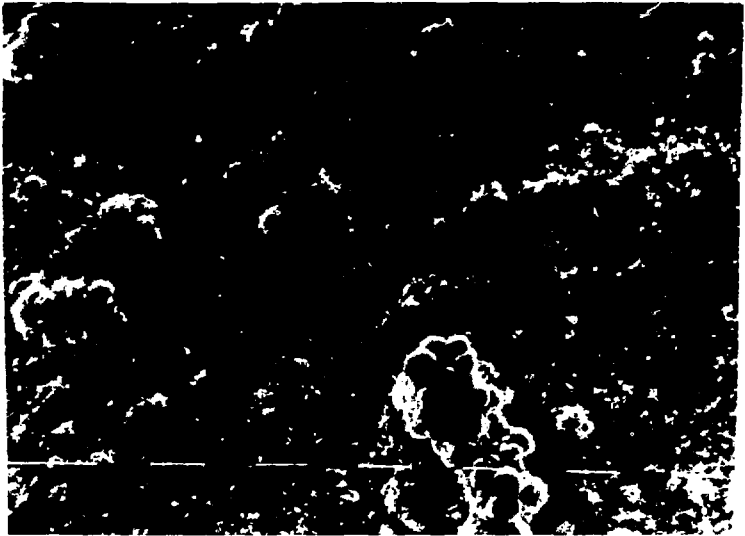
AGREGADO DE AZUFRE - OPERACION 124



Aumento x 800

FIGURA 11

AGREGADO DE AZUFRE - OPERACION 126



Aumento x 800

TABLA V (\*)

EFFECTOS DE LA EXPOSICION AL AIRE SOBRE EL CRECIMIENTO DE PIRITA

CONDICIONES	CANTIDAD DE MUESTRAS	
	CON PIRITA	SIN PIRITA
Expuestas	6	3
No expuestas	2	12

(\*) T. Andreef and B. D'Alves (10)

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.  
Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en plantas de agua pesada. Antecedentes y trabajos preliminares.  
PQ-Q-FQ-61 (1981).
- 2.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.  
Protección de aceros al carbono en plantas GS.  
Condiciones de formación de capas protectoras de sulfuros de hierro.  
PQ-Q-FQ-66 (1981).
- 3.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.  
Protección de aceros al carbono en plantas GS.  
III. Formación de la capa protectora en solución saturada de H<sub>2</sub>S en agua a pH 4,43.  
D-Q-FQ-86 (1985).
- 4.- A.L. Burkart.  
Protección de aceros al carbono en plantas GS.  
IV. Formación de la capa protectora de sulfuros de hierro sobre superficies cubiertas de cascarillas de laminación.  
D-Q-FQ-92 (1986).
- 5.- C.A. Delfino, O.A. Lires y E.A. Rojo.  
Protección de aceros al carbono en plantas GS.  
V. Estudio de la influencia de la presión sobre la formación de capas protectoras de sulfuros.  
D-Q-FQ-97 (1987).
- 6.- P.H. Tewari, M.G. Bailey and A.B. Campbell.  
The erosion - corrosion of carbon steel in aqueous H<sub>2</sub>S solutions up to 120 °C and 1,6 MPa pressure.  
Corr. Science 19, 573 (1978); AECL 6283.
- 7.- D. Shoesmith, P. Taylor, G. Bailey and D. Owen.  
The formation of ferrous monosulphide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulphide at 21 °C.  
J. Electrochem. Soc. 126, 1007 (1979).

- 8.- P. Taylor, T.E. Rummery and D. Owen.  
Reaction of iron monosulphide solids with aqueous hydrogen sulphide up to 160 °C.  
J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 1683 (1979); AECL 6599.
- 9.- D. Shoesmith, T.E. Rummery, M. Bailey and D. Owen.  
Electrocrystallization of pyrite and marcasite on stainless steel surfaces.  
J. Electrochem. Soc. 126, 911 (1978); AECL 6282.
- 10.- T. Andreeff and B. D'Alves.  
High temperature passivation of heavy water plants with iron pyrite scales.  
International Corrosion Forum. Paper number 221 (1980) Chicago USA.
- 11.- A.G. Wikjord, T.E. Rummery, F.E. Doern and D. Owen.  
Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide - water solutions.  
Corr. Science 20 651 (1980).
- 12.- D.D. Mac Donald and J.B. Hyne.  
The thermodynamics of the iron/sulphur water system.  
AECL 5811 (1979).
- 13.- C.A. Delfino, E.A. Rojo.  
Estudio de materiales para evitar la formación de espuma en plantas de agua pesada. III. Estabilidad química y trmica de surfactantes.  
D-G-FQ-100 (1988).