

31 2e1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA.

TESIS.

ESTUDIO TECNOLOGICO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Ma. ELENA ORTIZ GARCIA.
QUIMICO.

1990.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	PAG.
PRESENTACION.....	1
I. PROPIEDADES DEL AZUFRE.....	3
I.A. ESTADO NATURAL DEL AZUFRE.....	3
I.B. ALOTROPIAS DEL AZUFRE.....	5
I.B.1. AZUFRE ROMBICO.....	6
I.B.2. AZUFRE MONOCLINICO.....	7
I.B.3. AZUFRE AMORFO.....	8
I.B.4. AZUFRE PLASTICO.....	9
I.C. ACCION DEL CALOR SOBRE EL AZUFRE.....	14
I.D. PROPIEDADES QUIMICAS DEL AZUFRE.....	16
I.E. HIDRUROS DEL AZUFRE.....	17
I.F. HALUROS DEL AZUFRE.....	18
I.F.1. FLUORUROS DE AZUFRE.....	19
I.F.2. CLORUROS DEL AZUFRE.....	22
I.G. OXIDOS DE AZUFRE.....	23
I.G.1. DIOXIDO DE AZUFRE.....	23
I.H. PROPIEDADES DEL FLUOR.....	24
I.I. PROPIEDADES FISICAS DEL FLUOR.....	31
I.J. PROPIEDADES QUIMICAS DEL FLUOR.....	34
I.K. REACCIONES CON EL FLUOR.....	37
I.K.1. CON COMPUESTOS INORGANICOS.....	38
I.K.2. CON METALES.....	38
I.K.3. CON NO METALES.....	40
I.K.4. CON HALOGENOS.....	41
I.K.5. CON OXIGENO.....	41

I.K.6.	CON HIDROGENO.....	42
I.K.7.	CON GASES NOBLES Y NITROGENNO.....	42
I.K.8.	CON AMONIO.....	43
I.K.9.	CON COMPUESTOS ORGANICOS.....	43
I.K.10.	CON HIDROCARBUROS.....	44
I.K.11.	CON CARBON Y GRAFITO.....	45
II.	PROPIEDADES DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	47
II.	ANTECEDENTES DEL HEXA FLUORURO DE AZUFRE.....	47
II.A.	PROPIEDADES FISICAS DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	48
II.A.1.	DENSIDAD.....	51
II.A.2.	PRESSION DE VAPOR.....	54
II.A.3.	VISCOSIDAD.....	56
II.A.4.	TENSION SUPERFICIAL.....	58
II.A.5.	SOLUBILIDAD.....	58
II.B.	PROPIEDADES TERMODINAMICAS.....	59
II.B.1	CONDUCTIVIDAD TERMICA.....	59
II.B.2.	CAPACIDAD CALORIFICA.....	61
II.B.3.	CALOR DE VAPORIZACION.....	63
II.B.4.	CALOR DE FUSION.....	64
II.B.5.	CALOR DE SUBLIMACION.....	64
II.B.6.	CALOR DE FORMACION.....	64
II.B.7.	ENTROPIA.....	65
II.B.8.	ENTALPIA.....	66
II.B.9.	ENERGIA LIBRE.....	67
II.C.	PROPIEDADES QUIMICAS.....	67
II.D.	PROPIEDADES RELATIVAS A SU USO COMO AISLANTE ELECTRICO.....	72

II.D.1.	CARACTERISITICAS DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE PARA USO ELECTRICO.....	73
II.D.2.	PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION DE UN ARCO ELECTRICO.....	78
III.	METODOS DE OBTENCION.....	83
III.	ANTECEDENTES.....	83
III.A.	METODOS DE OBTENCION.....	84
III.A.1.	METODOS DIRECTOS.....	85
III.A.2	PREPARACION ELECTROLITICAS.....	95
IV.	METODOS DE ANALISIS.....	97
IV.	PANORAMA GENERAL.....	97
IV.A.	ANALISIS POR ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA.....	98
IV.A.1.	FUNDAMENTOS DE LA TECNICA.....	98
IV.A.2.	ANALISIS POR IR DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE Y DE SUS PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION POR HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	104
IV.A.2.1.	ESPECTRO INFRARROJO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	107
IV.A.2.2.	ESPECTRO INFRARROJO DEL TETRAFLUORURO DE AZUFRE.....	109
IV.A.2.3.	ESPECTRO INFRARROJO DEL DIFLUORURO DE DIAZUFRE.....	111
IV.A.2.4.	ESPECTRO INFRARROJO DEL DECAFLUORURO DE DIAZUFRE.....	112
IV.A.2.5.	ESPECTRO INFRARROJO DEL FLUORURO DE SULFURILO.....	114
IV.A.2.5.	ESPECTRO INFRARROJO DEL FLUORURO DE TIONILO.....	116

IV.A.2.6.	ESPECTRO INFRARROJO DEL TETRAFLUORURO DE CARBONO.....	118
IV.B.	ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES...	120
IV.B.1.	ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	120
IV.B.2.	TECNICAS DE CROMATOGRAFIA DE GASES PARA IDENTIFICACION DE LAS PRINCIPALES IMPUREZAS CONTENIDAS EN EL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	126
IV.B.2.1.	DETECCION DE GASES INORGANICOS.....	126
IV.B.2.2.	DETECCION DE MEZCLAS DE GASES INORGANICOS E HIDROCARBUROS C ₁ -C ₂	127
IV.B.2.3.	DETECCION DE MEZCLAS DE CLORUROS DE HIDROGENO, SULFURO DE HIDROGENO Y AGUA.....	129
IV.B.2.4.	METODO CROMATOGRAFICO PARA DETECCION DE PEQUENAS CANTIDADES DE VAPOR DE AGUA.....	131
IV.B.2.5.	ANALISIS DE MEZCLAS DE FLUORUROS DE AZUFRE Y FLUORUROS NO METALICOS, POR CROMATOGRAFIA LIQUIDO-GAS.....	132
IV.B.2.6.	COMPARACION DE COLUMNAS CROMATOGRAFICAS PARA LA SEPARACION DE MATERIAL FLUORADO.....	134
IV.B.2.7.	RESPUESTA DEL DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES PARA SUBSTANCIAS HALOGENADAS.....	136
V.	MENEJO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	138
V.A.	TOXICIDAD.....	138
V.A.	PANORAMA GENERAL.....	138
V.A.1	HEXAFLUORURO DE AZUFRE (SF ₆).....	139

V.A.2	TETRAFLUORURO DE AZUFRE (SF_4).....	140
V.A.3	TETRAFLUORURO DE TIONILO (SOF_4).....	141
V.A.4	FLUORURO DE TIONILO (SOF_2).....	142
V.A.5	FLUORURO DE SULFURIL (SO_2F_2).....	142
V.A.6	DIOXIDO DE AZUFRE (SO_2).....	143
V.A.7	DECAFLUORURO DE AZUFRE (S_2F_{10}).....	143
V.A.8	TETRAFLUORURO DE SILICIO (SIF_4).....	144
V.A.9	FLUORURO DE HIDROGENO (HF).....	145
V.A.10	MEZCLAS DE HEXAFLUORURO DE AZUFRE FORMADAS EN DESCARGA DE ARCO.....	145
V.B.	PURIFICACION.....	148
V.B.	GENERALIDADES.....	148
V.B.1.	METODO DE PURIFICACION.....	149
V.C.	ESPECIFICACIONES Y PRUEBAS DE ACEPTACION.....	153
V.C.1.	ESPECIFICACIONES.....	153
V.C.2.	MUESTREO.....	154
V.C.3.	PRUEBAS DE ACEPTACION.....	155
V.C.4.	PRUEBAS PARA EL CONTROL DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE EN SERVICIO.....	158
VI.	CONCLUSIONES.....	162
	REFERENCIAS.....	165

INDICE TABLAS.

NO. TABLA	TITULO.	PAG.
1	PROPIEDADES FISICAS DEL AZUFRE.....	10
2	HALOGENUROS DE AZUFRE.....	19
3	MINERALES QUE CONTIENEN FLUOR.....	27
4	PROPIEDADES FISICAS DEL FLUOR.....	32
5	ENERGIAS DE ENLACE Kcal/mol PARA COMPUESTOS DE LOS HALOGENOS.....	35
6	PROPIEDADES FISICAS DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	48
7	DENSIDAD EN ESTADO SOLIDO.....	52
8	DENSIDAD EN ESTADO LIQUIDO.....	53
9	DENSIDAD EN ESTADO GASEOSO.....	53
10	PRESION DE VAPOR.....	55
11	VISCOSIDAD EN FASE LIQUIDA.....	57
12	VISCOSIDAD EN FASE GASEOSA.....	57
13	TENSION SUPERFICIAL.....	58
14	CONDUCTIVIDAD TERMICA.....	60
15	CAPACIDAD CALORIFICA EN ESTADO SOLIDO.....	62
16	CAPACIDAD CALORIFICA EN ESTADO LIQUIDO.....	63
17	CALOR DE VAPORIZACION.....	63
18	ENTROPIA.....	65
19	ENTALPIA.....	66
20	ENERGIA LIBRE.....	67

21	COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS TERMODINAMICAS DE LOS GASES, SF ₆ , N ₂ , H ₂ Y AIRE.....	76
22	BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	108
23	BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL TETRAFLUORURO DE AZUFRE.....	109
24	BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL DIFLUORURO DE DIAZUFRE.....	111
25	BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL DECAFLUORURO DE DIAZUFRE.....	113
26	BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL FLUORURO DE SULFURILO.....	115
27	BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL FLURURO DE TIONILO.....	116
28	BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL TETRAFLUORURO DE CARBONO.....	118
29	ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL GAS HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	122
30	COMPARACION DE PRODUCTOS DE DESCOMPO- CISION CON FILTRO Y SIN FILTRO.....	123
31	CROMATOGRAMA DE GASES DEL HIDROGENO, OXIGENO, NITROGENO, METANO Y MONOXIDO DE CARBONO.....	127
32	CROMATOGRAMA DE GASES INORGANICOS E HIDROCARBUROS.....	129
33	CROMATOGRAMA DE GASES DEL CLORURO DE HIDROGENO, SULFURO DE HIDROGENO Y AGUA.....	130
34	CROMATOGRAMAS DE GASES DE FLUORUROS DE AZUFRE Y FLUORUROS DE CARBONO.....	133

35	EVALUACION DE COLUMNAS CROMATOGRAFICAS PARA LA SEPARACION DE MATERIAL FLUORADO.....	135
36	RESPUESTA DEL DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES PARA SUBSTANCIAS HOLOGENADAS.....	137

INDICE FIGURAS.

FIGURA No.	TITULO.	PAG.
1	PROCESO FRASCH.....	4
2	MOLECULA DEL AZUFRE.....	5
3	ESTRUCTURA DEL AZUFRE ROMBICO.....	6
4	ESTRUCTURA DEL AZUFRE MONOCLINICO.....	7
5	MOLECULA DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	20
6	ESTRUCTURAS DE LOS FLUORUROS DE AZUFRE. a) HEXAFLUORURO DE AZUFRE, b) TETRAFLUORURO DE AZUFRE Y c) DECAFLUORURO DE AZUFRE.....	21
7	VARIACION DE LA PRESION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.....	51
8	CURVA DE PRESION DE VAPOR SATURADO PARA EL GAS HEXAFLUORURO DE AZUFRE...	56
9	CONDUCTIVIDAD TERMICA DEL GAS HEXAFLUORURO DE AZUFRE SF ₆ Y NITROGENO N ₂	61
10	TENSION DE RUPTURA DIELECTRICA ENTRE DOS ESFERAS DE DIAMETRO 5 CM EN FUNCION DEL PRODUCTO	75
11	TENSION DE RUPTURA DIELECTRICA EN FUNCION DE LA PRESION PARA UN CAMPO ELECTRICO NO UNIFORME.....	77
12	REACTOR DE FLAMA.....	87
13	PROCESO CONTINUO.....	91

14	PROCESO POR ELECTROLISIS.....	94
15	ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.....	121
16	ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE DESPUES DE UNA DESCARGA DE ARCO EN UN INTERRUPTOR SIN FILTRO ABSORVEDOR.....	124
17	ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE DE UN INTERRUPTOR CON FILTRO ABSORVEDOR...	125

I. MATERIA PRIMA.

I. PROPIEDADES DEL AZUFRE.

I.A. ESTADO NATURAL DEL AZUFRE.

El azufre se encuentra en la naturaleza combinado con muchos metales en forma de sulfuros insolubles en agua; por ejemplo los sulfuros de cinc, plomo, cobre y mercurio. En la extracción de estos metales por tostación de sus sulfuros minerales, se obtiene como subproducto dióxido de azufre, del cual puede obtenerse por reducción el azufre elemental. Otra valiosa fuente de dióxido de azufre es la pirita de hierro, (FeS_2) .^(1,2)

El azufre se encuentra en estado libre en Japón y en mantos subterráneos en Texas y Louisiana (descubiertos por el Dr. Herman Frasch en 1867).

Para extraer el azufre subterráneo (proceso Frasch), se introducen tres tubos concéntricos a bastante

profundidad fig.1. Por el tubo exterior se suministra agua sobrecalentada a 170°C con lo cual se funde el azufre; por el tubo interior se inyecta aire comprimido para forzar al azufre líquido a subir a la superficie, donde solidifica. Mediante este proceso se obtiene azufre del petróleo de aproximadamente 99.5% de pureza.

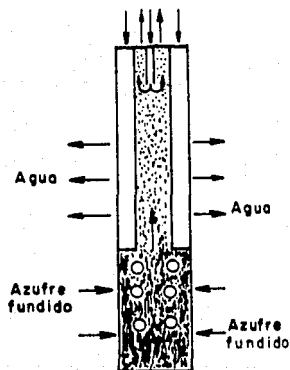
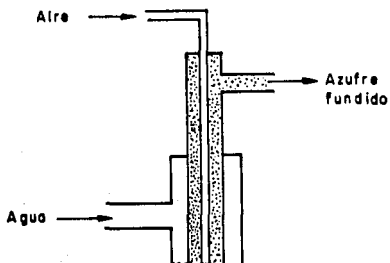


Figura No.1
Proceso Frasch

I.B. ALOTROPIAS DEL AZUFRE.

A diferencia del oxígeno el, cual forma moléculas discretas donde dos a lo sumo tres átomos de oxígeno están unidos por un enlace doble, los átomos de azufre muestran una marcada resistencia a formar enlaces dobles consigo mismo y los dos alótopos principales del azufre contienen moléculas de S_8 , en las cuales los átomos de azufre están unidos por enlaces simples y forman un anillo octagonal plegado fig.2. ^(3,4)

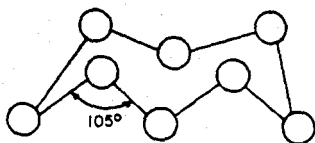


Figura No.2
Molécula del azufre.

El elevado peso molecular de estas unidades estructurales S_8 , explica por qué el azufre, a diferencia del oxígeno, es un sólido a temperatura ambiente. Los ángulos de enlace de 105° concuerdan con la teoría simple de la repulsión del par electrónico. ^(5,6)

1.B.1. AZUFRE ROMBICO.

Esta forma de azufre rombo es en la que normalmente se encuentra el azufre y consiste en un empaquetamiento de unidades estructurales S_8 que da lugar a cristales cuya forma se muestra en la fig.3. ^(7,8)

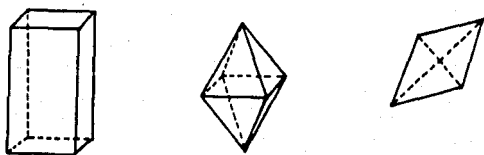


Figura No.3
Estructura del azufre rombo.

Pueden obtenerse cristales rómbicos de buen tamaño cuando se deja una solución de azufre en disulfuro de carbono se deja evaporar lentamente. Los cristales son de color amarillo transparente y tienen una densidad de 2.06 g cm^{-3} .

I.B.2. AZUFRE MONOCLINICO.

Esta forma del azufre se produce cuando se deja cristalizar azufre fundido a más de 95.6°C . El azufre monoclinico al igual que rómbico éste consista de unidades estructurales S_8 , sin embargo su distribución en el retículo cristalino es distinta y se representa en la fig. 4. (9,10)

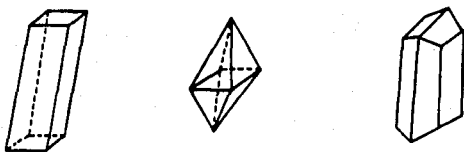


Figura No.4
Estructura del azufre monoclinico.

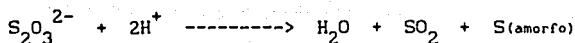
La temperatura de transición entre las formas rómbica y monoclinica es de 95.5°C , abajo de esta temperatura el azufre rómbico es el alótopo más estable y arriba de ella, el azufre monoclinico es la forma más estable de las dos. Este tipo de alotropía, en la cual - existe un punto de transición definido, donde dos formas son igualmente estables se denomina enantiotropía.

95.6°C
Azufre Rómbico -----> Azufre Monoclinico.

Los cristales del azufre monoclinico son de color amarillo ámbar y tienen una densidad de 1.96 g cm^{-3} . Por debajo de 95.6°C se transforman gradualmente hasta azufre rómbico, cada cristal retiene su forma pero cambia a una masa de pequeños cristales rómbicos.

I.B.3. AZUFRE AMORFO.

Cuando se produce azufre en reacciones químicas, pueden obtenerse varias formas que no poseen una estructura cristalina regular. Un ejemplo de esto es la acción de ácido clorhídrico diluido sobre una solución de tiosulfato de sodio. ⁽¹¹⁾



I.B.4. AZUFRE PLASTICO.

Se obtiene, como un sólido blando café ámbar, al verter azufre cerca de su punto de ebullición en agua fría. Consiste en una distribución por completo al azar de cadenas de átomos de azufre, las cuales, al estirarse, se alinean en forma paralela. Si se deja en reposo, cambia con lentitud hasta azufre rómbico, al romperse las cadenas lineales de átomos de azufre y reconstituirse las unidades cíclicas S_8 .

Las características físicas de las diversas - alotropías del azufre se resumen en la tabla No.1.

PROPIEDADES FISICAS DEL AZUFRE. ⁽¹²⁻¹⁶⁾

TABLA No. 1

PROPIEDADES	VALOR
<hr/>	
punto de fusión °C	
rómico, S	112.8 [↑]
	110.2 ^{↑↑}
monoclínico	119.3 [↑]
	114.5 ^{↑↑}
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
punto de ebullición, °C	444.6 ^{↑↑}
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
densidad de la fase sólida (a 20°C), g/cm ³	
rómico	2.07 ^{↑↑}
monoclínico	1.96 ^{↑↑}
amorfo	1.92 ^{↑↑}
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
densidad del líquido g/cm ³	
125°C	1.7988 ^{↑↑}
130°C	1.7947 ^{↑↑}
140°C	1.7865 ^{↑↑}
150°C	1.7784 ^{↑↑}
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
densidad del vapor a 444.6°C y 101.3kPa (=1atm), g/L	3.64 ^{↑↑}
<hr/>	

PROPIEDADES FISICAS DEL AZUFRE.

CONTINUACION TABLA No. 1

PROPIEDADES

VALOR

índice de refracción

n_D^{110}

1.929[†]

presión de vapor,

$p = \text{Pa}, T = \text{K}^a$

rómbico (20-80°C)

$\log p = 16.557 - 5166/T^{\dagger}$

presión de vapor,

$p = \text{Pa}, T = \text{K}^a$

monoclínico (96-116°C)

$\log p = 16.257 - 5082/T^{\dagger}$

líquido (120-325°C)

$\log p = 19.6 - 0.0062238T - 5405.1/T^{\dagger}$

(325-550°C)

$\log p = 12.3256 - 3268.2/T^{\dagger}$

tensión superficial,

mN/m (=din/cm)

120°C

60.83^{††}

150°C

57.67^{††}

temperatura crítica °C

1040^{††}

presión crítica, MPa^b

11.75^{††}

volumen crítico ml/g

2.48^{††}

calor específico, J/(kgK)^c

rómbico (24.9-95.5°C)

$C_p = 468 + 0.814T^{\dagger}$

monoclínico

(-4.5-118.9°C)

$C_p = 465 + 0.908T^{\dagger}$

PROPIEDADES FISICAS DEL AZUFRE.

CONTINUACION TABLA No. 1

PROPIEDADES	VALOR
calor específico, J/(KgK) ^c	
líquido(Sλ)	
(118.9-444.6°C)	Cp=706+0.65T [†]
gas(S) (25-1727°C)	Cp=709+0.034T-3.5×10 ⁶ T ⁻² †
gas(S ₂) (25-1727°C)	Cp=558+0.018T-5.2×10 ⁶ T ⁻² †

calor de transformación J/g ^c	
(rómboico a monoclinico)	
a 95.5°C,	11.25 ^{††}

calor de fusión, J/g ^c	
112.8°C	
(S) (rómboico) + Sλ(líquido)	49.8 ^{††}

calor de fusión, J/g ^c	
118.9°C	
(S) (monoclinico) +Sλ(líquido)	38.5 ^{††}

expansión térmica de	
azufre rómboico (lineal)	
0-13°C	4.567×10 ⁻⁵ †
13-50°C	7.433×10 ⁻⁵ †
50-78°C	8.633×10 ⁻⁵ †
78-97°C	20.67×10 ⁻⁵ †
98-110°C	103.2×10 ⁻⁵ †

PROPIEDADES FISICAS DEL AZUFRE.

CONTINUACION TABLA No. 1

PROPIEDADES	VALOR
calor latente de vaporización, J/g ^c	
200°C	L ^d 308.6↑
300°C	L ^d 289.3↑
400°C	L ^d 286.4↑
	L ^e 278.0↑↑
420°C	L ^d 287.6↑
	L ^e 276.3↑↑
440°C	L ^d 290.1↑
	L ^e 274.6↑↑
460°C	L ^d 293.1↑

resistividad eléctrica	
Ω cm 20°C	1.9×10 ¹⁷ ↑
110°C	4.8×10 ¹² ↑
400°C	8.3×10 ⁶ ↑

susceptibilidad magnética	
m ³ /mol ^f	
rómbico a 18°C	1.539↑↑
monoclínico a 112°C	1.539↑↑
líquido a 220°C	1.539↑↑

PROPIEDADES FISICAS DEL AZUFRE.

CONTINUACION TABLA No.1

PROPIEDADES	VALOR
potencial estandar de reducción S/S^{2-} , V	-0.508 ^{↑↑}

a Para convertir de $\log P_{pa}$ a $\log P_{psi}$ reste 3.8384 de la constante.

b Para convertir MPa a psi multiplique por 145

c Para convertir J a cal divida entre 4.184

d Incluyendo calor de disociación a S_2 presente en vapor
e Menos calor de disociación a S_2 en Vapor

f para convertir m^3/mol a emu/mol (unidades cgs) divida entre $4\pi \times 10^6$

↑ valor calculado

↑↑ valor experimental

I.C. ACCION DEL CALOR SOBRE EL AZUFRE.

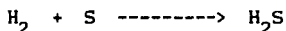
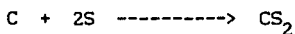
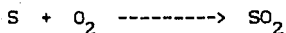
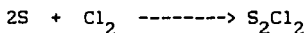
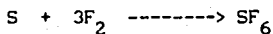
La fusión del azufre rómbico y monoclínico produce un líquido amarillo. A causa de la conversión del

azufre rómbico a monoclinico, y también a las posibles variaciones del porcentaje de los alótopos en el azufre líquido, sus puntos de fusión son imprecisos; el azufre rómbico funde alrededor de 113°C y el monoclinico aproximadamente a 119°C . A medida que asciende la temperatura, el color del líquido se oscurece hasta que es casi negro y adquiere consistencia viscosa. Alrededor de los 200°C se observa una máxima de la viscosidad y en su punto de ebullición, a 444°C , el líquido fluye de nuevo. Cuando el vapor de azufre se pone en contacto con una superficie fría, sublima como un sólido amarillo pálido. (17-18)

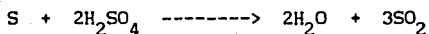
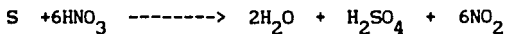
Aún existen dudas referentes a una explicación completa de estas observaciones, pero una teoría reciente⁽¹⁹⁾ lo justifica como sigue: a medida que el azufre funde, los anillos de S_8 comienzan a romperse y es posible que se formen otros sistemas cíclicos que probablemente contenga seis y cuatro átomos de azufre. Sin embargo, también se sabe que comienzan a formarse cadenas de azufre que alcanzan su máxima longitud a 200°C , temperatura a la cual el azufre adquiere su mínima viscosidad. La disminución de viscosidad del azufre líquido arriba de 200°C se explica en base a la ruptura de las cadenas largas y a la reformación de anillos de S_8 . El vapor de azufre se compone de anillo de S_8 y pequeños fragmentos de S_6 , S_4 y S_2 . A temperatura muy elevada se forma azufre atómico.

I.D. PROPIEDADES QUIMICAS DEL AZUFRE.

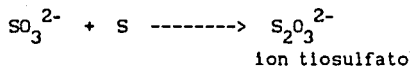
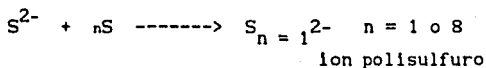
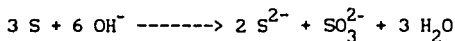
Entre los no metales que se combinan de manera directa con el azufre se pueden mencionar el flúor, cloro, oxígeno y carbono; con el hidrógeno se combina ligeramente en forma reversible, cuando éste se hace pasar a través de azufre fundido cerca de su punto de ebullición. (20-30)



Los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados oxidan al azufre.



Con soluciones concentradas calientes de álcalis se forman un sulfuro y un sulfito, los cuales al reaccionar con más azufre dan lugar a polisulfuros y a un tiosulfato, respectivamente.



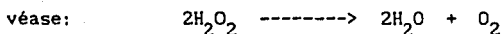
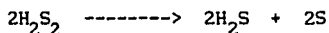
I.E. OTROS HIDRUROS DEL AZUFRE.

Además del H_2S , el azufre forma varios hidruros que contienen cadenas de átomos de azufre tales como H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 , etc.

Todos ellos son aceites amarillos que fácilmente se descomponen en sulfuro de hidrógeno y azufre libre; pueden representarse con la fórmula general:



El primer miembro de la serie ($n = 2$), es el análogo de azufre del peróxido de hidrógeno y se descompone de manera semejante:



I.F. HALUROS DEL AZUFRE.

El azufre forma una diversidad de compuestos binarios con el flúor y el cloro, que se enumeran en la tabla No.2.

Es interesante advertir que el azufre puede presentar estados de oxidación de 2, 4 y 6 en sus halogenuros y que se requiere un elemento muy electronegativo como el flúor para que se alcance su máximo estado de oxidación. Esto es posible ya que el azufre tiene orbitales d disponibles y la promoción sucesiva de los electrones de los niveles $3p$ y $3s$ a los niveles $3d$ da lugar a cuatro y seis electrones desapareados.

HALOGENUROS DE AZUFRE.

TABLA No. 2

FLUORUROS			CLORUROS		
	Pf °C			Pf °C	
SF ₄	-121	-40	S ₂ Cl ₂	-80	138
SF ₆	-51	-65*	SCl ₂	-78	descomp.
S ₂ F ₁₀	-55	29	SCl ₄	descomp	

* sublima

I.F.1. FLUORUROS DE AZUFRE.

El azufre forma tres fluoruros covalentes de fórmulas SF₄, SF₆ y S₂F₁₀; los dos primeros son gases y el último un líquido muy volátil. El hexafluoruro de azufre, SF₆, se obtiene por combinación directa de los elementos, al mismo tiempo que se forman trazas de los otros dos fluoruros.

El halogenuro de mayor importancia práctica es el hexafluoruro de azufre, producto principal de la reacción directa entre el azufre y el flúor. Es un gas inerte

extremadamente estable al calor, y a las descargas eléctricas por lo que se emplea como aislante gaseoso en los generadores de alto voltaje.

Los seis átomos de flúor del SF_6 están en los vértices de un octaedro regular con el átomo de azufre en el centro como se muestra en la fig.5.

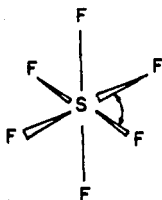
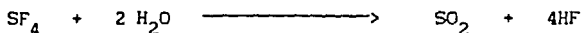


Figura No. 5
Molécula de hexafluoruro de azufre.

Los otros dos fluoruros de azufre bien caracterizados son SF_4 y S_2F_{10} .

El decafluoruro de diazufre, S_2F_{10} , es altamente venenoso (aún no se han dado explicaciones a sus propiedades tóxicas). Químicamente es bastante inerte, pero no al grado del hexafluoruro de azufre.

En contraste con esto, el tetrafluoruro de azufre, SF_4 , es extremadamente reactivo, contiene azufre tetravalente y se hidroliza inmediatamente en presencia de humedad a dióxido de azufre y fluoruro de hidrógeno.



Las estructuras de estos tres fluoruros de azufre concuerdan bastante con las previstas por la teoría del par electrónico ver figura No.6, aunque la del SF_4 no puede predecirse específicamente (en teoría son posibles dos estructuras).

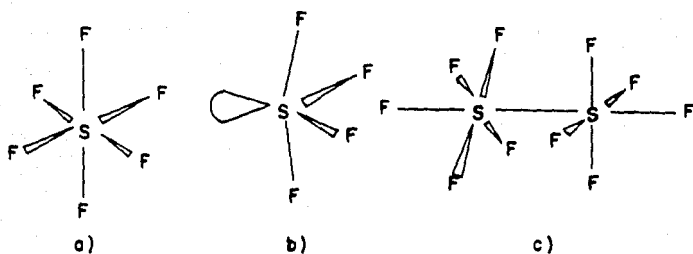


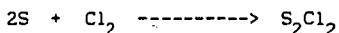
figura No. 6

Estructuras de los fluoruros de azufre.

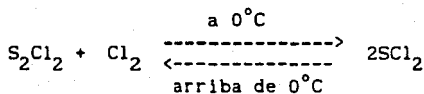
- a) Hexafluoruro de azufre b) tetrafluoruro de azufre
 C) Decafluoruro de diazufre.

I.F.2. CLORUROS DEL AZUFRE.

Los cloruros de azufre que se conocen son el dicloruro de diazufre, S_2Cl_2 , el dicloruro de azufre, $-SCl_2$ y el tetracloruro de azufre, SCl_4 ; el último es muy inestable y se descompone alrededor de los $-31^\circ C$. El dicloruro de diazufre se forma al pasar una corriente de cloro sobre azufre fundido y puede destilarse como líquido rojo de olor repugnante:



El dicloruro de azufre se prepara mediante la reacción del cloro con el dicloruro de diazufre a $0^\circ C$. Es un líquido rojo que fácilmente se disocia en cloro y dicloruro de diazufre:

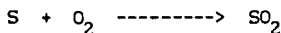


I.G. OXIDOS DE AZUFRE.

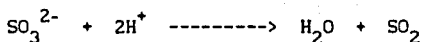
I.G.1. DIOXIDO DE AZUFRE. SO₂

PREPARACION.

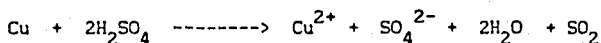
El dióxido de azufre se forma, junto con un poco del trióxido, cuando se quema azufre en aire u oxígeno:



En el laboratorio se genera rápidamente mediante la reacción de un sulfito con ácido sulfúrico diluido:



También puede obtenerse por calentamiento de cobre con ácido sulfúrico concentrado; la siguiente ecuación sólo representa parcialmente la reacción (ocurren además reacciones secundarias importantes):



I.H. PROPIEDADES DEL FLUOR.

Los nombres de flúor y fluorita se derivan del latín, "fluere", que significa flujo o fundente. El uso de la fluorita como fundente fue descrito en 1529. En 1670 se dio a conocer el grabado de vidrio por tratamiento ácido con fluorita. El flúor elemental fue aislado por Moissan en 1886,⁽³¹⁾ quien aplicó un método originalmente sugerido y probado sin éxito por Davey y Ampere en 1810-1812. El éxito de Moissan se debió al uso de una disolución de fluoruro de potasio en fluoruro de hidrógeno completamente anhidro, dando un electrólito de composición aproximada a $KF \cdot 12HF$.

El flúor se produjo comercialmente por vez primera cerca de 50 años después de su descubrimiento. En el tiempo intermedio, la química del flúor estuvo restringida al desarrollo de varios tipos de celdas electrolíticas a nivel laboratorio. La demanda de fluoruros inorgánicos, especialmente para la industria del aluminio, ha venido creciendo de manera continua desde aproximadamente 1900. Adicionalmente ciertos freónes gaseosos como el CCl_2F_2 se desarrollaron en 1928 de manera específica para la ingeniería de refrigeración, siendo usados también como propulsores en sistemas presurizados y aerosoles. En 1938 se sintetizó el plástico no adherente politetrafluoroetileno (PTFE) comercialmente conocido como teflón. En la segunda guerra mundial, la demanda de hexafluoruro

de uranio, UF_6 , en los Estados Unidos de Norte America e Inglaterra y la de trifluoruro de cloro, ClF_3 , en Alemania, llevó al desarrollo de celdas comerciales de generación de flúor. La gran fuerza oxidante del flúor y de muchos de sus compuestos con nitrógeno y oxígeno los hace particularmente adecuados para propulsores de cohetes y a partir de ahí se han desarrollado aplicaciones industriales a gran escala del HF anhidro. ⁽³²⁾

Actualmente el principal uso comercial del flúor es en la producción de hexafluoruro del uranio, UF_6 , compuesto intermedio para la obtención del combustible nuclear como UO_2 enriquecido, que es el más comúnmente utilizado para la producción de energía eléctrica en los reactores nucleares. El amplio uso del UF_6 también ha estimulado el desarrollo de compuestos orgánicos fluorados empleados como materia prima para lubricantes y sellos que son resistentes a su acción corrosiva y que pueden obtenerse en forma de aceites, grasas o polímeros.

Otro importante uso del flúor se relaciona con la producción de hexafluoruro de azufre, SF_6 , como dieléctrico gaseoso para equipo eléctrico de potencia. Su alta capacidad dieléctrica, aunada a su inercia química, estabilidad térmica y fácil manejo, condujeron a un fuerte incremento de su uso como gas dieléctrico, lo que permitió a su vez reducciones en tamaño, peso y costo de una gran variedad de equipo eléctrico de alto voltaje. El flúor elemental es también usado para producir tetrafluoruro de azufre, SF_4 , por la reacción de azufre y flúor bajo condiciones controladas. El tetrafluoruro de azufre es un agente fluorante selectivo usado como intermediario

en la industria farmacéutica y herbicida.

El flúor reacciona con los demás halógenos para producir varios interhalógenos, compuestos de importancia industrial. El trifluoruro de cloro ClF_3 , se usa en la recuperación del hexafluoruro de uranio en la industria nucleoelectrónica. El pentafluoruro de iodo se usa como agente fluorante selectivo en la producción de intermedios fluoroquímicos.

La fluoración de tungsteno y renio produce sus hexafluoruros correspondientes. Estos fluoruros metálicos volátiles son utilizados en la industria de depósitos de vapor químico para metalizar superficies diversas.

El flúor reacciona en presencia de bifluoruro de amonio para dar trifluoruro de nitrógeno NF_3 utilizado en láseres. El flúor elemental es también usado en estos sistemas de láser, pero el NF_3 es la fuente predominante de flúor debido a su fácil manejo comparado con el del flúor.

Recientemente la industria de moldeado por soplado ha desarrollado la producción de contenedores de poliolefina resistentes a disolventes agresivos.⁽³³⁾ En esta aplicación el aire, normalmente usado en el moldeado de los contenedores, es reemplazado ventajosamente por una mezcla de nitrógeno y flúor en baja concentración.

El flúor no se encuentra libre en la naturaleza, excepto por rastros en materiales radioactivos, pero es común encontrarlo en combinación con otros elementos.

Su concentración aproximada es de 0.065% en peso de la corteza terrestre.⁽³⁴⁾ Entre los elementos es el treceavo en abundancia. Los minerales más importantes que contienen flúor se presentan en la tabla No.3.

MINERALES QUE CONTIENEN FLUOR.

TABLA No. 3

Mineral	Formula	% en peso de Flúor
Fluorita	CaF_2	49
Criolita	Na_3AlF_6	45
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3-4
Topacio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH.F})_2$	
Sellaíta	MgF_2	61
Villiaumita	NaF	55
Bastnaesita	$(\text{Ce.La})(\text{CO}_3)\text{F}$	9
Hidrosilicatos de flúor	$n \text{Mg}(\text{OH.F})_2 4\text{MgSiO}_4 +$ $m \text{TiO}_2 4\text{Mg}_2\text{TiO}_2$	

La fuente natural más importante de flúor para propósitos industriales es el mineral fluorita (CaF_2), que contiene alrededor del 49% de flúor en peso. Los depósitos de fluorita se encuentran ampliamente distribuidos en la superficie terrestre y casi todas las naciones

industrializadas cuentan con ellos, siendo México el primer productor mundial. El fluoruro de calcio (fluorita) reacciona con el ácido sulfúrico para dar fluoruro de hidrógeno, que es el reactivo más utilizado para la producción de compuestos fluorados. Con la disminución del abastecimiento de fluorita de alto grado de pureza, la fluorapatita ha incrementado su importancia como fuente secundaria de flúor.

Los principales depósitos de fluorapatita se encuentran en los Estados Unidos de Norte America, la URSS, el norte de Africa, las islas del Pacífico y Brasil. Además se estima que las reservas actuales de fluorita se agotarán hacia fines de siglo, por lo que se requiere la búsqueda de nuevos depósitos de fluorita o piedra fosfática así como aumentar la efectividad de recuperación en los usos industriales. (35)

Se anticipa por esto que la explotación de piedra fosfática se volverá predominante, ya que estas reservas son suficientes para abastecer bien la demanda mundial hasta avanzado el próximo siglo. Otro mineral rico en flúor es la criolita (Na_3AlF_6) que contiene alrededor del 45% en peso de flúor. El depósito comercial mayor está en Groenlandia. La criolita natural no puede ser considerada como un material útil para la industria química del flúor porque su abastecimiento está relativamente limitado y por su alto costo. La sellaita (MgF_2) reacciona lenta e incompletamente con el ácido sulfúrico por lo que el fluoruro de magnesio tampoco es un sustituto competitivo con el fluoruro de calcio en la manufactu

ra de ácido fluorhídrico. La villiamita (NaF) es venenosa si se ingiere o se inhala, por contacto produce irritación de la piel, ojos y tracto respiratorio. Minerales tales como el topacio y la bastaesita también contienen flúor en cantidades variables. El agua natural contiene trazas de flúor, que en algunos casos llegan a ser significativas, como en el agua de mar con una concentración de alrededor de 0.3 mg/l. Trazas de flúor se presentan también en plantas y animales, principalmente en las partes calcáreas de los animales, mientras que en las plantas está concentrado en los extremos, los cuales son a su vez ricos en fósforo.

El flúor se produce industrialmente por electrólisis de bifluoruro de potasio anhidro (KHF_2) o mezclas (KF.HF), con concentraciones variables de HF libre. Los iones fluoruro se oxidan en el ánodo liberando gas flúor y los iones hidrógeno se reducen en el cátodo liberando hidrógeno. El fluoruro de hidrógeno no puede usarse directamente como electrolito debido a su baja conductividad eléctrica.

Las celdas para generación de flúor se clasifican en tres tipos distintos, dependiendo de su temperatura de operación: celdas de temperatura baja (-80° a 20°C) celdas de temperatura media (60° a 110°C) y celdas de temperatura alta (220° a 300°C). Las celdas de operación a baja y alta temperatura fueron desarrolladas primero, pero cayeron en desuso debido a problemas de corrosión.

Las celdas de temperatura media ofrecen las siguientes ventajas:

a) La presión de vapor de HF sobre el electrolito es menor;

b) La composición del electrolito puede variar en un intervalo relativamente amplio sin perjudicar las condiciones de operación de la celda o su eficiencia;

c) Se reducen los problemas de corrosión;

d) Puede usarse agua templada como líquido refrigerante; y

e) Se reduce considerablemente la formación de una película de alta resistividad sobre la superficie del ánodo si se compara con la celda de temperatura alta.

La primera celda de temperatura media tuvo una composición de electrolito correspondiente a KF-3HF y operaba a 65-75°C con un cátodo de cobre y un ánodo de níquel. Una celda posterior operó a 75°C usando KF-2HF como electrolito y níquel y grafito como materiales del ánodo.

Actualmente todas las instalaciones de flúor comercial emplean celdas de temperatura media con corriente de operación de 6000 A o más, utilizando ánodos de carbón para evitar la corrosión excesiva encontrada en el metal. El electrolito para las celdas se prepara mezclando KF.HF con HF para formar KF.2HF. El material de

partida, fluoruro de hidrógeno anhidro, es almacenado y cargado en un tanque apropiado desde el cual se está alimentando continuamente a la celda. El contenido de fluoruro de hidrógeno se mantiene entre 40% y 42% mediante adiciones continuas. Las celdas se operan a 95-105°C y se enfrían con agua a 75°C.

I.I. PROPIEDADES FISICAS DEL FLUOR.

El flúor es un gas amarillo pálido que condensa a un líquido naranja amarillento a -188°C. Este se transforma en un sólido amarillo a -220°C, que se vuelve blanco por una transición de fase a -228°C. El flúor tiene un olor fuerte fácilmente detectable a concentraciones tan bajas como 20 ppb. El olor se parece al de los demás halógenos y es comparable en su intensidad al del ozono.

El isótopo natural existente tiene un peso atómico de 18.9984 y forma una molécula diatómica con un peso molecular de 37.9968. Otros isótopos radiactivos con pesos atómicos entre 17 y 22 han sido preparados artificialmente y tienen vidas medias que oscilan entre 4 segundos para el ^{22}F y 110 minutos para el ^{18}F . (36)

Debido a la extrema dificultad en el manejo del flúor los valores experimentales obtenidos por distintos autores presentan ligeras diferencias. Las propiedades

físicas presentadas en la Tabla No.4 muestran los valores generalmente aceptados.

PROPIEDADES FISICAS DEL FLUOR.

TABLA No.4.

PROPIEDADES.	VALOR.
Punto de fusión, °C	-219.61
Punto de ebullición, °C	-188.13
Temperatura de transición de fase, °C	-227.60
Temperatura crítica, Kpa	-129.2
Presión crítica, KPa	5571.0
Calor de vaporización a -188.44°C y 98.4 KPa, J/mol.	6544.0
Calor de fusión, J/mol	510.0
Calor de transición, J/mol	727.6
Capacidad calorífica, J/(mol-K)	
sólido a -223°C	49.338
a -238°C	31.074
a -253°C	12.987
líquido	57.312
gas, Cp	31.46
Densidad del líquido en el punto de ebullición, Kg/m ³	1516.0
Densidad de sólido, Kg/m ³	1900.0

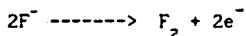
PROPIEDADES FISICAS DEL FLUOR.

CONTINUACION TABLA No.4

PROPIEDADES	VALOR
Indice de refracción	
del líquido en el punto de ebullición	1.2
del gas a 0°C y 101.3 KPa	1.000214
Tensión superficial, dina/cm	
líquido a -193.26°C	14.8
a -192.16	14.60
Viscosidad, cp	
líquido a -187.96°C	0.257
a -203.96	0.414
gas a 0°C y 101.3 KPa	0.218
Conductividad térmica, gas a 0°C y 101.3 KPa, W/(m.K)	24.77 x 10 ⁻⁷
Constante dieléctrica, E	
a -189.95°C	1.517
a -215.76	1.567
Presión de vapor, Kpa	
líquido a 53.56 K°	0.22
a 63.49 K°	2.79
a 72.56 K°	18.62
a 83.06 K°	80.52
a 89.40 K°	162.11

I.J. PROPIEDADES QUIMICAS DEL FLUOR.

El flúor es el elemento más reactivo de la tabla periódica es el más electronegativos de los elementos y es mucho más reactivo que los elementos más electronegativos siguientes, oxígeno y cloro. En condiciones de presión y temperatura ambientales el flúor se presenta como un gas amarillo pálido formado por moléculas diatómicas (F_2), originadas por la combinación del elemento F, de número atómico 9, primer miembro del grupo VII A (Halógenos) de la tabla periódica. El flúor ocupa la esquina del extremo superior derecho del sistema periódico. El átomo tiene nueve electrones, que se encuentran en los niveles de energía $1s^2 2s^2 2p^5$. La tendencia a completar la capa exterior con ocho electrones explica la extrema actividad química del flúor. El intervalo de enlace del flúor va de iónico a covalente, pero siempre con algún grado de carácter iónico. La estabilidad de los iones fluoruros queda reflejada por el potencial de electrodo estandar, $E^0 = - 2.85 \text{ eV}$, para la transición:



La reactividad del flúor es atribuida no sólo a esta afinidad electrónica alta sino también a la baja energía de disociación de su molécula. Los valores aceptados para la energía de disociación, potencial

de ionización y afinidad electrónica son 37.9 Kcal/mol, 401 Kcal/mol y 79.49 Kcal/mol, respectivamente. ⁽³⁷⁾

El flúor es el primer miembro de la familia de los halógenos pero en muchos aspectos sus propiedades - presentan cambios cuantitativos importantes en relación con las de los otros halógenos. La energía de enlace del flúor con otros elementos es mayor de lo que pudiera esperarse por extrapolación de la de los otros halógenos. La tabla No.5 muestra las energías de enlace de las moléculas de los cuatro halógenos, ⁽³⁸⁾ así como los haluros de hidrógeno, carbón, boro ⁽³⁹⁾ y aluminio. ⁽⁴⁰⁾

ENERGIAS DE ENLACE (KCAL/MOL) PARA COMPUESTOS DE LOS HALOGENOS.

TABLA No. 5

	XX	HX	BX ₃	AlX ₃	CX ₄
F	37.71	135.99	154.16	139.10	108.00
Cl	58.25	103.01	106.12	102.06	78.15
Br	46.13	87.95	87.95	86.04	65.01
I	36.11	70.98	65.01	68.12	57.12

De estos datos se puede apreciar que al comparar entre sí las reacciones de halogenación, las entalpías de fluoración son mucho mayores que las de cualquier otra halogenación. Por lo tanto, las reacciones de fluoración ocurren más rápidamente con desprendimientos de calor intenso y frecuentemente en condiciones en las que otros halógenos no reaccionan.

El flúor es un elemento oxidante extremadamente fuerte que puede inducir estados de oxidación inusualmente altos en los elementos con los cuales reacciona, p. ej., IF_7 , PtF_6 , PuF_6 , BiF_5 , TbF_4 , CmF_4 y AgF_2 . Realmente, el flúor es diferente en términos cuantitativos a los elementos de su mismo grupo. Estas desviaciones pueden ser explicadas por:

a) Sus electrones están bien sujetos y no son ionizados o polarizados fácilmente como en los últimos miembros del grupo.

b) No tiene orbitales "d" disponibles para formar enlaces.

La energía de ionización es mucho mayor para el flúor que para los otros halógenos, por lo que la formación de estados de oxidación positivos es virtualmente imposible de conseguir. En consecuencia, el flúor es exclusivamente univalente y sus compuestos se forman cada uno por ganancia de 1 electrón para dar F^- ($2s^2 2p^6$) o por compartición de 1 electrón en un enlace simple covalente. Debe hacerse notar, sin embargo, que la presencia

de pares electrónicos sin compartir permiten que el mismo lón flúor y también ciertos fluoruros moleculares actúen como base de Lewis en las cuales el número de coordinación del flúor es mayor que 1.

I.K. REACCIONES DEL FLUOR.

El flúor es el elemento más reactivo, se combina con la mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos a temperatura menor o igual a la ambiente.

El flúor reacciona virtualmente con todos los elementos incluyendo algunos de los gases nobles. fluoruros de xenón, radón y kripton han sido preparados por combinación directa con flúor elemental. Los átomos de flúor, debido a su pequeño tamaño, pueden ser geométricamente dispuestos en un número relativamente grande alrededor de un átomo dado de otro elemento. Esta propiedad combinada con su alta afinidad electrónica, resulta en la formación de muchos fluoruros simples y complejos en los cuales los elementos muestran sus valencias más altas - (AgF_2 , BiF_5 , OsF_8 , K_2NIF_6 , IF_7 , UF_6 , SF_6). Esto también es la causa de que muchos fluoruros inorgánicos tengan propiedades físicas y químicas completamente diferentes de los correspondientes cloruros, bromuros o ioduros. Muchos compuestos fluorados, tal como hexafluoruro de azu-

fre, trifluoruro de nitrógeno y los fluorocarburos, son extremadamente estables; otros, tales como el ácido - fluorhídrico y los fluoruros de halógenos, son extremadamente reactivos.

I.K.1. CON COMPUESTOS INORGANICOS.

El flúor reacciona con la mayoría de los compuestos inorgánicos. Con las sales de otros elementos se producen reacciones de desplazamiento que dan origen a fluoruros metálicos.

Con el agua forma ácido fluorhídrico, oxígeno y difluoruro de oxígeno. El flúor oxida las sales cobaltosas a cobálticas y las sales de cromo (III) a ácido crómico.

I.K.2. CON METALES.

El flúor reacciona vigorosamente a temperatura

ambiente con la mayoría de los metales para formar fluoruros. Un número de metales incluyendo aluminio, cobre, hierro y níquel, reaccionan con el flúor formando una película compacta del fluoruro correspondiente en la superficie con lo cual retardan ataques posteriores, por lo que la temperatura debe incrementarse para continuar la reacción. El aluminio forma tres fluoruros, AlF , AlF_2 y AlF_3 , y una serie de fluoroaluminatos de los cuales la criolita es más importante comercialmente. El monofluoruro de aluminio no se conoce en el estado condensado, ya que a bajas temperaturas se desproporciona en trifluoruro de aluminio y aluminio metálico. El difluoruro de aluminio, ha sido detectado en equilibrio entre el aluminio y sus fluoruros a alta temperatura. El trifluoruro de aluminio, es un sólido cristalino blanco en el cual los átomos de aluminio están coordinados a 6 átomos de flúor en un octaedro asimétrico con tres Al-F a distancias de 0.17 nm y tres a 0.189 nm. La separación entre átomos de F es de 0.253 nm. Los distintos octaedros AlF_6 están conectados entre sí por sus vértices, con separación Al-Al de 0.351 nm.⁽⁴¹⁾ El AlF_3 se forma por tratamiento de Al_2O_3 con HF gaseoso a 700°C. El estaño reacciona completamente con flúor alrededor de 150°C en una proporción que depende fuertemente del tamaño de partícula. La conversión del titanio a tetrafluoruro de titanio (TiF_4), es completa a temperatura próxima a los 200°C. El flúor reacciona con circonio (ZrF_4), con una conversión del 90% a 420°C.⁽⁴²⁾ El hierro se funde en presencia de flúor a 672°C, El cobre macizo reacciona a 692°C y la lana de cobre a 121°C. El níquel se funde en flúor a 1147°C, mientras que el aluminio lo hace por arriba de su punto de fusión.⁽⁴³⁾ La susceptibilidad al ataque depende

en gran medida del estado físico del metal. El polvo de hierro, tamaño de malla 100 se enciende y funde violentamente. No hay reacción aparente entre flúor líquido y - polvo de níquel tan fino como el de malla 100. Los fluoruros metálicos no iónicos tienen la propiedad única de su volatilidad. Compuestos volátiles tales como hexafluoruro de wolframio (WF_6), y hexafluoruro de molibdeno (MoF_6), se obtienen mediante la reacción del metal con flúor elemental.

I.K.3. CON NO METALES.

El silicio reacciona fácilmente con el flúor formando SiF_4 , reactivo volátil e incoloro, con un fuerte descenso en el punto de fusión comparándolo con el fluoruro de aluminio que pertenece a la misma fila de la tabla periódica (p.f. $AlF_3 = 1291^\circ C$ sublima), (p.f. $SiF_4 = -90^\circ C$).⁽⁴⁴⁾ El boro se quema en flúor formando trifluoruro de boro (BF_3). El antimonio, arsénico y fósforo forman tri o pentafluoruros; selenio y telurio forman hexafluoruros. La reacción del flúor y el azufre produce el singularmente estable hexafluoruro de azufre (SF_6). A la vez se pueden producir una mezcla de fluoruros inferiores, tales como difluoruro de diazufre (S_2F_2), decafluoruro de diazufre (S_2F_{10}) y tetrafluoruro de azufre (SF_4), si hay deficiencia de flúor.

I.K.4. CON HALOGENOS.

El flúor reacciona con otros halógenos formando interhalógenos, tales como ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 , BrF_5 , IF_5 y IF_7 .

I.K.5. CON OXIGENO.

El oxígeno no reacciona fácilmente de manera directa con el flúor, aunque se conocen cuatro fluoruros de oxígeno: ⁽⁴⁵⁾ difluoruro de oxígeno (OF_2), difluoruro de dioxígeno (O_2F_2), difluoruro de trioxígeno (O_3F_2), y difluoruro de tetraoxígeno (O_4F_2). Estos compuestos se producen con la ayuda de una descarga eléctrica a temperaturas criogénicas controlando la relación flúor-oxígeno.

I.K.6.. CON HIDROGENO.

La reacción entre el flúor y el hidrógeno es de autoencendido y extremadamente energética. Esto ocurre espontáneamente a temperatura ambiente.

I.K.7. CON GASES NOBLES Y NITROGENO.

El flúor reacciona difícilmente con el nitrógeno, el cual es comúnmente usado como diluyente del flúor en reacciones fase vapor. Sin embargo, se puede producir trifluoruro de nitrógeno (NF_3), por métodos radioquímicos, ⁽⁴⁶⁾ de descarga de arco, ⁽⁴⁷⁾ o de síntesis de plasma. ⁽⁴⁸⁾

El flúor reacciona con xenón a temperatura ambiente en presencia de radiación ultravioleta para producir un difluoruro (XeF_2). ⁽⁴⁹⁾ El tetrafluoruro (XeF_4), se obtiene por la reacción de 5 volúmenes de flúor y un volumen de xenón, calentado a 400°C , ⁽⁵⁰⁾ o por el paso de una chispa eléctrica. El flúor y xenón a 300°C bajo una presión de 60-67 atmósferas producen el hexafluoruro - (XeF_6). ⁽⁵¹⁾ La reacción entre 1 volumen de kriptón y 2

volumenes de flúor en un recipiente de descarga eléctrica a temperatura de aire líquido y aproximadamente 10mm de presión producen difluoruro de kriptón.⁽⁵²⁾ No se conocen aún fluoruros de He, Ne o Ar.

I.K.8. CON AMONIO.

El amonio reacciona con exceso de flúor en fase gaseosa produciendo una mezcla de N_2 , NF_3 , N_2F_2 , HF y NH_4F . Esta reacción es difícil de controlar en fase vapor debido al intenso calor de reacción y en algunos casos sólo se producen N_2 y HF. El trifluoruro de nitrógeno fue obtenido con un 6% de rendimiento en una reacción fase gas sobre cobre.⁽⁵³⁾

I.K.9. CON COMPUESTOS ORGANICOS.

Generalmente, la reacción de flúor con compuestos orgánicos va acompañada de ignición o explosión violenta. Puesto que el calor desprendido en estas reacciones es siempre alto, su eliminación es el problema principal en la fluoración directa. Las velocidades de reacción pueden moderarse por el uso de grandes cantidades de

gas inerte diluyente, tal como nitrógeno, o por la presencia de relleno metálico finamente dividido. Esto último es usado en la también llamada fluoración "catalítica" de vapores orgánicos, proceso, originalmente desarrollado en los Estados Unidos de Norte America por Bigelow⁽⁵⁴⁾ y colaboradores. En él se utiliza un reactor empacado con metal, (tela metálica de cobre, un tamizado metálico, alambre, rebabas, cordón o tiras) y se controla la reacción por reducción del calentamiento local.

I.K.10. CON HIDROCARBUROS.

Los hidrocarburos saturados, bajo condiciones controladas, reaccionan con flúor elemental para dar perfluorocarburos, estando la reacción usualmente acompañada por alguna fragmentación y polimerización. Así, por reacción con el metano se obtienen tetrafluoruro de carbono (CF_4), difluorometano (CH_2F_2), fluoroformo (CHF_3), fluoruro de metilo (CH_3F), perfluoroetano (C_2F_6) y perfluoropropano (C_3F_8).⁽⁵⁵⁾ El etano produce altos rendimientos de perfluoroetano, bajo condiciones controladas con pequeños desdoblamientos de polimerización.⁽⁵⁶⁾ La reacción del flúor con compuestos aromáticos puede dar productos de degradación, polímeros, compuestos insaturados inestables o derivados de ciclohexano altamente fluorados. No se obtiene compuestos aromáticos. Los principales produc

tos resultantes de la fluoración completa del metanol son fluoruro de carbonilo (COF_2) y trifluorometil hipofluorito (CF_3OF).⁽⁵⁷⁾ La fluoración directa de acetona produce tetrafluoruro de carbono (CF_4), fluoruro de carbonilo (COF_2), trifluoro-acetil de flúor (CF_3COF), perfluoroacetona (CF_3COCF_3), monofluoroacetona ($\text{CH}_2\text{FCOCH}_3$) y fluoruro de oxalilo [$(\text{COF})_2$].⁽⁵⁸⁾

En la adición de flúor a dobles enlaces, el calor de reacción es menor que en la sustitución en enlaces simples, p.ej., en la sustitución de flúor en enlaces simples C-C es de 351.5-368.2 KJ/mol (84-88 Kcal/mol) - mientras que en y la adición a dobles enlaces C-C es sólo 251.4-292.9 KJ/mol (60-70 Kcal/mol).⁽⁵⁹⁾ Esta energía de adición al doble enlace no es suficiente para afectar la estructura de la cadena carbonada. Se ha establecido experimentalmente que usando como reactivo inicial un hidrocarburo insaturado se da una fragmentación menor y - correspondientemente se obtiene un alto rendimiento en la mayoría de los procesos de fluoración convencionales.

I.K.11. CON CARBON Y GRAFITO.

El flúor reacciona con formas amorfas de carbón tales como lana de carbón, iniciándose la reacción en - condiciones ambientales pero continuando a temperaturas

elevadas, para formar tetrafluoruro de carbón con pequeñas cantidades de fluoro-carburos, tales como C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} . Este es la base para un método simple y económico de destrucción de desechos de flúor. (60) El grafito requiere calentamiento al rojo para iniciar la reacción bajo condiciones controladas para producir un monofluoruro de polycarbón $(CF_x)_n$, donde $x = 0.1-1.3$. Los monofluoruros carbonados pueden ser utilizados como un lubricante sólido superior (61) y como material catódico en baterías de alta energía. (62)

II. PROPIEDADES DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.

II. ANTECEDENTES DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.

El empleo eficiente de estaciones de alto voltaje en instalaciones científicas e industriales ha dado lugar al desarrollo de gases aislantes de alta resistencia eléctrica y estabilidad química. Muchos elementos, compuestos y mezclas han sido probados, desde el más simple de obtener, el aire, hasta compuestos sumamente elaborados como pueden ser algunos derivados del flúor. El haber recorrido este camino ha llevado a los investigadores al estudio del hexafluoruro de azufre (SF_6) compuesto con características dieléctricas y químicas.

Sin duda el hexafluoruro de azufre es el compuesto de uso más extendido como aislante en dispositivos eléctricos. Sin embargo, sus características fisicoquímicas no están aun comprendidas enteramente y los diferentes artículos citados en la bibliografía no coinciden enteramente en cuanto los valores reportados. Este hecho influyó en la elaboración del presente trabajo y la información aquí contenida es un conjunto de contribuciones de diferentes autores realizadas desde 1900 hasta nuestros días.

Todas estas referencias fueron evaluadas y resumidas a fin de contribuir con este trabajo al estudio del hexafluoruro de azufre.

II.A. PROPIEDADES FISICAS DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.

El hexafluoruro de azufre a temperatura ambiente es un gas incoloro, insípido y no tóxico,⁽⁶⁵⁾ sublima a presión atmosférica y sus principales propiedades físicas son:⁽⁶⁶⁾

PROPIEDADES FISICAS.

TABLA No. 6

Peso molecular	146.054 gr/mol
Temperatura crítica	45.5°C
Temperatura de sublimación	-63.8°C
Temperatura de solidificación	-50.8°C
Presión de vapor a (21.1°C)	22.77 atm

PROPIEDADES FISICAS.

CONTINUACION TABLA No. 6

Presión crítica	37.1 atm
Velocidad del sonido a (30°C)	138.4 m/seg
Punto de sublimación a (101.325 Kpa)	-63.7°C
Punto de fusión (224 Kpa)	-50.8°C
Densidad absoluta del gas (101.325 Kpa, 20°C)	6.162 Kg/m ³
Densidad del líquido. presión de saturación (50°C)	1.91 Kg/l
Densidad relativa del gas (101.325 Kpa 20°) (aire=1)	5.114
Densidad crítica	0.736 Kg/dm ³
Volumen específico (21.1°C, 101.325 Kpa)	156.1 dm ³ /Kg
Volumen crítico	1.356 dm ³ /Kg
Conductividad térmica del gas (101.325 Kpa, 30°C)	33.6 × 10 ⁻⁶ $\frac{\text{cal}}{\text{s cm}^{\circ}\text{C}}$
Factor de compresibilidad Crítica	0.267
Calor de sublimación (209.45°K)	5640 cal/mol
Calor latente de fusión (222.35°K, 224 Kpa)	1200 cal/mol
Calor específico molar del gas (101.325 Kpa, 25°C presión cte.)	97.152 J/mol ⁰ K

PROPIEDADES FISICAS

CONTINUACION TABLA No. 6

Calor específico molar del líquido (225°K)	110.876 J/mol·K
Viscosidad del gas (101.325 Kpa, 25°C)	0.0156 Cp
Viscosidad del líquido (229.85°K)	0.500 Cp
Tensión superficial (-50°C)	11.63 mN/m
Constante dieléctrica del gas (101.325 Kpa, 25°C)	1.002049
Índice de refracción del gas (101.325 Kpa, n_D 0°C)	1.000783
Solubilidad en H ₂ O, presión Parcial del SF ₆ de (101.325 Kpa, 25°C)	5.4 cm ³ /Kg H ₂ O

La variación de la presión en función de la temperatura es lineal y relativamente débil dentro de una gama de temperatura de servicio (-15°C a 50°C), tal como se muestra en la figura No. 7.

P bars

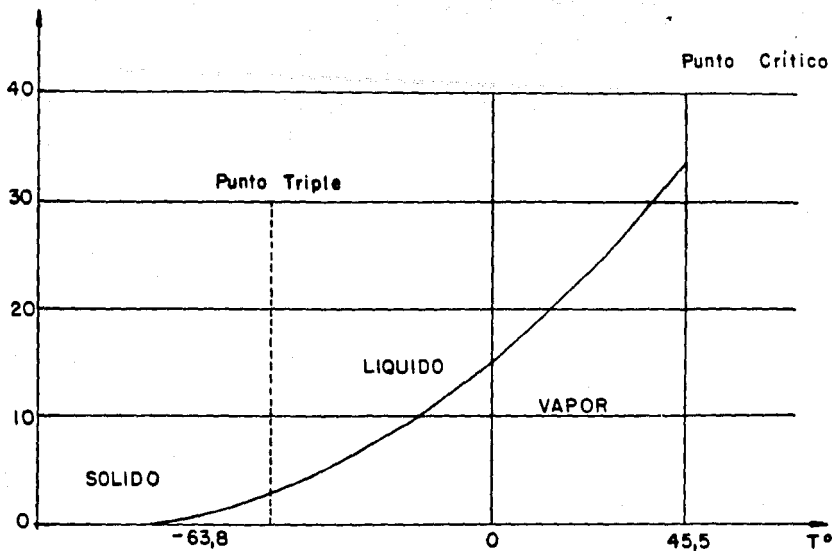


Figura No.7

Variación de la presión en función de la temperatura.

I.B.1 DENSIDAD. ⁽⁶⁷⁾

Fue calculada de acuerdo a la ecuación de Beattie-Bridgman en el estado gaseoso:

$$P = \frac{RT(1-c)}{V^2} (U + B) - \frac{A}{V^2}$$

con: $A = -15.78 (1 - 0.1062 V^{-1})$

$B = 0.336 (1 - 0.1236 V^{-1})$

$[c] = \frac{C}{V T^3}$

$[P] = \text{atmosferas}$

$[T] = ^\circ K$

la cual puede ser reducida a:

$$PV^2 = RT (V + B) - A$$

bajo las condiciones de: $V > 0.3 \text{ l/mol}$ y $t < 373 \text{ }^\circ K$; en el estado líquido se usó:

$$(\rho_g + \rho_l) / 2 = 0.8073 - 0.001993 t$$

con: $\rho_g = \text{Densidad del vapor saturado}$

$\rho_l = \text{Densidad del líquido}$

$[T] = ^\circ C$

$[\rho] = \text{gr/ml}$

DENSIDAD EN ESTADO SOLIDO.

TABLA No.7

$t (^\circ C)$	$\rho \text{ (g/ml)}$	Estado
-273	2.74	Sólido
-195	2.683	Sólido
-50	2.51	Sólido

DENSIDAD EN ESTADO LIQUIDO.

TABLA No. 8

t (°C)	ρ (g/ml)	Estado
-50	1.878	Líquido
-45	1.879	Líquido
-39	1.787	Líquido
-20	1.67	Líquido
0.0	1.54	Líquido
14.8	1.432	Líquido
29.65	1.27	Líquido
34.04	1.202	Líquido
39.22	1.111	Líquido
42.05	1.038	Líquido
43.98	0.968	Líquido
45.58	0.734	Líquido

DENSIDAD EN ESTADO GASEOSO.

TABLA No. 9

t (°C)	P (atm)	ρ (g/lt)	Estado
21.1	1	6.139	Gaseoso
21.1	2	12.4	Gaseoso
21.1	3	18.8	Gaseoso
21.1	5	32.3	Gaseoso
21.1	10	69.6	Gaseoso

II.A.2 PRESION DE VAPOR. ⁽⁶⁵⁾

Los valores pueden ser calculados con suficiente aproximación para diferentes rangos de temperatura por medio de la ecuaciones:

RANGO: -190 a -80°C

$$\log P_{mm} = 2.78753 - \frac{624.29}{t} + 0.014731 t$$

RANGO: -98 a -66°C

$$\log P_{mm} = 8.711 - \frac{1222}{t}$$

RANGO: -72 a -46°C

$$\log P_{mm} = 8.7648 - \frac{1231.3}{t}$$

RANGO: -50.8 a 45.6°C

$$\log P_{atm} = 4.3571 - \frac{889.85}{t}$$

PRESION DE VAPOR.

TABLA No. 10

t (°C)	Pv (atm)
-190	3.900×10^{-7}
-150	4.396×10^{-4}
-100	7.020×10^{-1}
-90	1.550×10^{-1}
-80	3.270×10^{-1}
-70	6.460×10^{-1}
-60	1.2683
-50	2.3038
-40	3.561
-30	5.117
-20	7.160
-10	9.788
0.0	13.040
10	17.010
20	21.850
30	27.510
40	34.210
45.6	36.652

La figura No.8 muestra la presión de vapor saturada $p = f(t)$.

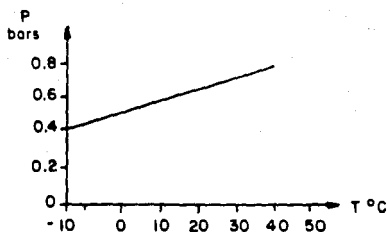


Figura No.8

Curva de presión de vapor saturado para el gas SF_6 .

II.A.3. VISCOSIDAD. ⁽⁶⁶⁾

La viscosidad de la fase gaseosa puede ser calculada con la ecuación:

$$\eta = 0.0142 + (5.49 \times 10^{-5} t)$$

con: $\eta = \text{cp}$

$[t] = ^\circ\text{C}$.

$[P] = 1 \text{ atm}$.

VISCOSIDAD EN FASE LIQUIDA.

TABLA No. 11

t (°C)	η (Cp)	Estado
-43.3	0.500	Líquido
-34.6	0.466	Líquido
-20.6	0.404	Líquido
-17.9	0.396	Líquido
-10.2	0.369	Líquido
0.60	0.333	Líquido
13.52	0.305	Líquido

VISCOSIDAD EN FASE GASEOSA.

TABLA No. 12

t (°C)	η (Cp)	Estado
-40	0.012	Gaseoso
-30	0.0125	Gaseoso
-20	0.0131	Gaseoso
-10	0.0136	Gaseoso
0.0	0.0142	Gaseoso
10	0.0147	Gaseoso
20	0.0152	Gaseoso
30	0.0158	Gaseoso
40	0.0163	Gaseoso
50	0.0169	Gaseoso
100	0.01969	Gaseoso

II.A.4. TENSION SUPERFICIAL.

TENSION SUPERFICIAL.

TABLA No. 13

t (°C)	σ ($\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$)
-50	11.63
-20	8.02

II.A.5. SOLUBILIDAD.

La solubilidad del hexafluoruro de azufre en -
Agua a 25°C y 1 atm de presión es de :

$$0.297 - 0.41 \frac{\text{ml SF}_6}{\text{ml A.T.}}$$

El agua en hexafluoruro de azufre líquido a 30°C tiene una solubilidad de 0.035 % peso \pm 0.01.

El hexafluoruro de azufre en aceite transformador a 25°C y 1 atm, presenta una solubilidad variable - entre:

$$0.297 - 0.41 \frac{\text{ml SF}_6}{\text{ml A.T.}},$$

A.T. = Aceite transformador dependiendo del aceite usado.

II.B. PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

II.B.1 CONDUCTIVIDAD TERMICA. ⁽⁶⁶⁾

Es más baja que la del aire, pero combinado con la baja viscosidad resulta en un coeficiente general de transferencia de calor muy parecido al del helio o el hidrógeno. Los valores se pueden calcular por la ecuación:

$$K_t = 1.54 \times 10^{-7} t^{0.942}$$

$$[t] = ^\circ\text{K}$$

$$[K_t] = \frac{\text{cal}}{\text{seg cm}^2 ^\circ\text{C/cm}}$$

CONDUCTIVIDAD TERMICA.

TABLA No. 14

t ($^{\circ}\text{C}$)	$K_t \left(\frac{\text{cal}}{\text{seg cm}^2 \text{ } ^{\circ}\text{C/cm}} \right)$	Estado
-40	2.610×10^{-5}	Gaseoso
-30	2.721×10^{-5}	Gaseoso
-20	2.826×10^{-5}	Gaseoso
-10	2.931×10^{-5}	Gaseoso
0.0	3.036×10^{-5}	Gaseoso
10	3.141×10^{-5}	Gaseoso
20	3.245×10^{-5}	Gaseoso
30	3.349×10^{-5}	Gaseoso
40	3.454×10^{-5}	Gaseoso
50	3.557×10^{-5}	Gaseoso
100	4.074×10^{-5}	Gaseoso

En la figura No.9 se observa la curva de conductividad térmica del hexafluoruro de azufre contra la temperatura, la cual es notablemente inferior a la del N_2 . El pico de la curva de conductividad térmica corresponde a la temperatura de disociación del SF_6 (2100-2500 K), el proceso de recombinación posterior de la molécula conlleva una importante absorción de calor que favorece el enfriamiento rápido del medio.

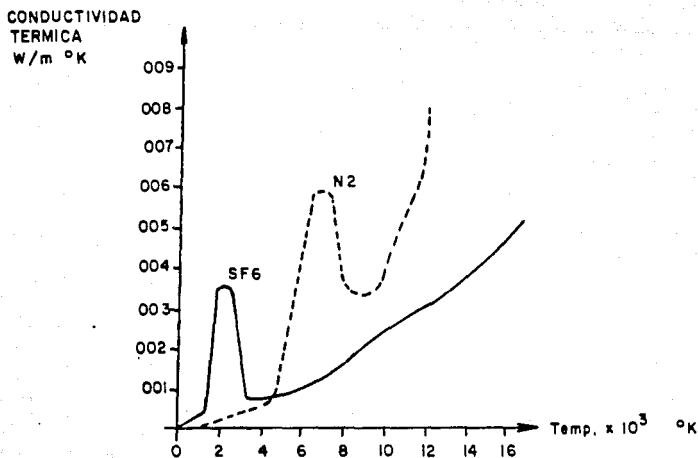


Figura No.9.
Conductividad térmica del gas SF₆ y el nitrógeno.

II.B.2. CAPACIDAD CALORIFICA.⁽⁶⁶⁾

Tomando las propiedades termodinámicas del gas ideal a 1 atm., las diferencias de entalpia y la capacidad calorífica puede ser relacionadas por:

$$H_T^\circ - H_{298.16}^\circ = 31.89 T + (2.1 \times 10^{-3} T^2) +$$

$$(9.01 \times 10^5 T^{-1}) - 12717$$

$$C_p^\circ = 31.89 + (4.2 \times 10^{-3} T) - (9.01 \times 10^5 T^{-2})$$

$$[T] = ^\circ K$$

$$[C_p] = \frac{\text{cal}}{\text{g mol}}$$

$$[\Delta H] = \frac{\text{cal}}{\text{g mol}}$$

CAPACIDAD CALORIFICA EN ESTADO SOLIDO.

TABLA No. 15

t ($^\circ C$)	$C_p \left(\frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^\circ C} \right)$	Estado
-173	13.94	Sólido
-153	15.40	Sólido
-133	17.06	Sólido
-113	18.95	Sólido
-93	21.43	Sólido
-83	22.98	Sólido
-73	24.98	Sólido

CAPACIDAD CALORIFICA EN ESTADO LIQUIDO.

TABLA No. 16

t ($^{\circ}\text{C}$)	$C_p \left(\frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^{\circ}\text{C}} \right)$	Estado
-48	26.50	Líquido
-43	28.56	Líquido

II.B.3. CALOR DE VAPORIZACION.⁽⁶⁶⁾

CALOR DE VAPORIZACION.

TABLA No. 17

t ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H \left(\frac{\text{cal}}{\text{g mol}} \right)$
-50.8	4500
-40.0	4280
-20.0	3690
0.0	3000
20	2200
40	1000
45.6	0

II.B.4. CALOR DE FUSION.

$$\text{Calor de fusión: } \Delta H = 1200 \frac{\text{cal}}{\text{g mol}}$$

II.B.5. CALOR DE SUBLIMACION. ⁽⁶⁶⁾

El calor de sublimación únicamente para temperaturas arriba de -10°C . Abajo de este valor pueden ocurrir discrepancias.

$$\Delta H = 5640 \frac{\text{cal}}{\text{g mol}}$$

II.B.6. CALOR DE FORMACION.

El calor de formación para el estado gaseoso a 25°C es de:

$$\Delta H = -262 \frac{\text{Kcal}}{\text{g mol}}$$

II.B.7. ENTROPIA.

ENTROPIA.

TABLA No. 18

t (°C)	S° ($\frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^\circ\text{C}}$)	Estado
25	69.5	Gaseoso
127	77.0	Gaseoso
227	83.5	Gaseoso
327	89.2	Gaseoso
427	94.3	Gaseoso
527	98.9	Gaseoso
627	103.0	Gaseoso
727	106.7	Gaseoso

II.B.8. ENTALPIA.

ENTALPIA.

TABLA No.19

t (°C)	$\Delta H \left(\frac{\text{cal}}{\text{g mol}} \right)$	Estado
25	0.0	Gaseoso
127	2595	Gaseoso
227	5515	Gaseoso
327	8675	Gaseoso
427	11980	Gaseoso
527	15390	Gaseoso
627	18820	Gaseoso
727	22420	Gaseoso

II.B.9. ENERGIA LIBRE.

ENERGIA LIBRE.

TABLA No. 20

t (°C)	$\Delta G \left(\frac{\text{cal}}{\text{g mol}} \right)$	Estado
25	20700	Gaseoso
127	28200	Gaseoso
227	36200	Gaseoso
327	44800	Gaseoso
427	54000	Gaseoso
527	63700	Gaseoso
627	73800	Gaseoso
727	84300	Gaseoso

II.C. PROPIEDADES QUIMICAS.

Como existen seis pares de electrones alrededor del átomo de azufre, la descripción del enlace en el SF₆ en función de los orbitales atómicos involucra a los or-

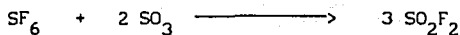
bitales 3d así como también a los 3s y 3p del azufre. Debido a su geometría octaédrica regular con seis enlaces equivalentes azufre-flúor se dice que el SF₆ no es particularmente fuerte D (SF₅-F) = 86 ± 3 Kcal con una energía de enlace S-F 68 Kcal/ mol.

El hexafluoruro de azufre, SF₆, contiene azufre hexavalente y es químicamente inerte frente a los álcalis fundidos y al oxígeno. Esta estabilidad extrema tal vez se debe a que el azufre exhibe su máxima valencia; quizás la protección del átomo central de azufre por los seis átomos de flúor es igualmente importante.

El hexafluoruro de azufre se considera químicamente inerte. No reacciona, con soluciones acuosas ni metales alcalinos fundidos. La gran estabilidad del hexafluoruro de azufre es debida a su cinética más que a su termodinámica. (68)

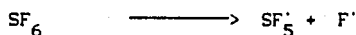
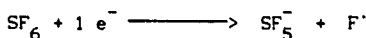
Termodinámicamente es estable frente al agua. El hecho de que agentes nucleofílicos no ataquen al hexafluoruro de azufre se puede atribuir a la dificultad de formación de un compuesto de transición mediante un mecanismo S_N2, debido a que el átomo de azufre no tiene orbitales suficientemente bajos de energía para permitir su coordinación con los pares de electrones no apareados de los reactivos nucleofílicos entrantes.

Usando datos termodinámicos publicados puede explicarse la reacción entre el hexafluoruro de azufre y trióxido de azufre a 250°C, dando como producto el fluoruro de sulfúril.

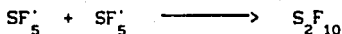
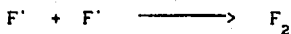


Como se mencionó el hexafluoruro de azufre es esencialmente estable, es decir no reacciona fácilmente bajo condiciones normales de presión y temperatura. Sin embargo se conocen algunas reacciones favorecidas principalmente por un incremento en la temperatura y/o la presencia de un campo eléctrico intenso.

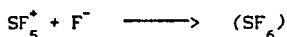
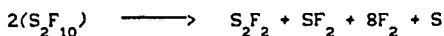
Por efecto de un campo eléctrico cerca del punto de corona pueden darse los procesos siguientes :⁽⁶⁹⁻⁷⁰⁾



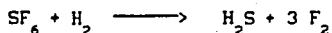
Que pueden originar las siguientes recombinaciones:



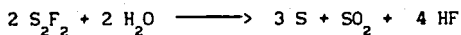
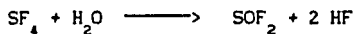
A voltajes más altos pueden ocurrir combinaciones de iones positivos y negativos:



Cuando además se introduce hidrógeno puede ocurrir: (71)

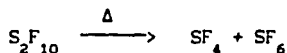
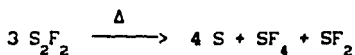


Si existe humedad los productos de descomposición reaccionarían con el agua para dar:

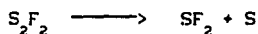
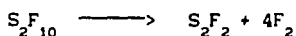
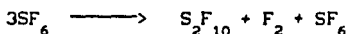


Estas reacciones pueden tener lugar en un amplio intervalo de temperatura.

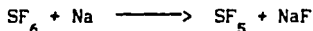
Para temperaturas un poco elevadas (arriba de 200°C) se llevarían a cabo las siguientes reacciones:



Resumiendo la actividad del hexafluoruro de azufre en un campo eléctrico intenso se tienen las reacciones siguientes:



Fuera de un campo eléctrico la reacción que más se reporta del hexafluoruro de azufre, es la que ocurre con el sodio a temperatura elevada ($T > 250^\circ\text{C}$):



y en el amoníaco líquido a ($T < -64^\circ\text{C}$).

II.D. PROPIEDADES RELATIVAS A SU USO COMO AISLANTE ELECTRICO.

Las excelentes propiedades del gas hexafluoruro de azufre (obtenido por primera vez en París, Francia en 1900) han sido conocidas desde muchos años atrás. Las investigaciones para su aplicación en equipos eléctricos comenzaron en 1950 en los Estados Unidos y en 1953 apareció en el mercado el primer interruptor en hexafluoruro de azufre.

Las excelentes características dieléctricas, del hexafluoruro de azufre gran estabilidad térmica, alta capacidad para extinguir el arco eléctrico, gran inercia y estabilidad química justifican su aplicación como aislante gaseoso ampliamente usado en la industria e instituciones de investigación.

Una de las mayores aplicaciones del gas hexafluoruro de azufre es en la industria eléctrica como gas de llenado de interruptores de alta tensión. El empleo del SF_6 permite la construcción de minisubestaciones que sustituyen las subestaciones convencionales especialmente adecuadas en ciudades densamente pobladas donde se carece de terreno suficiente para la construcción de subestaciones convencionales.

II.D.1. CARACTERISTICAS DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE PARA USO ELECTRICO.

Las propiedades más importantes que posee el hexafluoruro de azufre y que lo hacen aplicable en equipos de alta tensión, capacidad para cumplir con funciones de aislante eléctrico, refrigerante y agente de extinción del arco eléctrico, son: (72-77)

- a). Alta rigidez dieléctrica
- b). Estabilidad química
- c). Estabilidad térmica
- d). Baja temperatura de licuefacción
- e). No inflamabilidad
- f). Alta conductividad térmica
- g). Inerte fisiológicamente
- h). Capacidad para extinguir el arco eléctrico.

Este aislante tiene una densidad (a 20°C, y 760 mmHg) de 6.139 Kg/m³ (alrededor de 5 veces más denso que el aire), se licúa a -62°C a presión atmosférica y a 0°C a una presión de 12 Kg/cm².

Debido a que su temperatura crítica es de

45.6°C, el gas puede licuarse por compresión a temperatura ambiente; normalmente se transporta como líquido en cilindros de acero inoxidable.

Las constantes críticas del hexafluoruro de azufre son:

- a). Temperatura crítica 45.6°C
- b). Presión crítica 37.8 bars
- c). Densidad crítica 730 Kg/m³

El calor específico del hexafluoruro de azufre en relación con la unidad de volumen es 3.7 veces superior al del aire.

En la tabla No.21 se hace una comparación de las características termodinámicas de los gases, hexafluoruro de azufre, aire, nitrógeno y hidrógeno.

La velocidad del sonido en el gas hexafluoruro de azufre representa alrededor de un tercio a la velocidad en el aire, lo que le hace un buen aislante acústico.

El hexafluoruro de azufre gaseoso tiene buenas propiedades para extinguir el arco eléctrico, sus pérdidas dieléctricas son muy pequeñas y su rigidez dieléctrica es alta. No obstante que la rigidez dieléctrica del gas hexafluoruro de azufre varía con el material, forma y tamaño de los electrodos, se considera que en un campo eléctrico uniforme tiene un valor 2.4 veces mayor que la del aire a una presión de 3 atmósferas (44.08 lb/pulg.²), el cual au

menta con el incremento de presión y es igual a la del - aceite aislante a una presión aproximadamente de 2 kg/cm^2 (a 20°C). El gas SF_6 puede interrumpir corrientes del orden de 100 veces las que interrumpe el aire. La constante dieléctrica del gas SF_6 es aproximadamente 1.0 y debido a que la molécula no tiene momento dipolar, esta propiedad no cambia con la frecuencia. En la figura No.10 se ilustra la ventaja que tiene el gas SF_6 sobre el gas nitrógeno N_2 en cuanto a la rigidez dieléctrica.

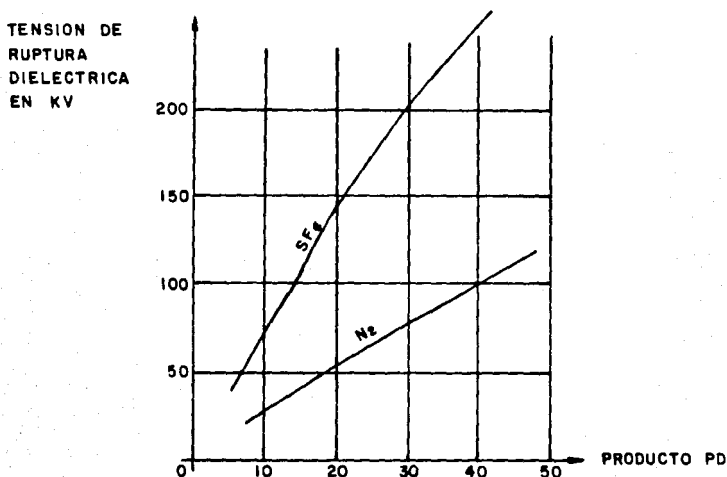


Figura No. 10

Tensión de ruptura dieléctrica entre dos esferas de diámetro 5 cm en función del producto.

COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS TERMODINAMICAS
DE LOS GASES SF₆, N₂, H₂ Y AIRE.

TABLA No.21

CARACTERISTICAS	SF ₆	N ₂	H ₂	AIRE
Masa molecular	146.07	28.016	2.016	28.98

Punto triple				
temperatura en C°	-50.8	210.065	-259.20	
presión de vapor				
en bars	170	95.6	54.75	

Punto crítico				
temperatura en C°	45.55	-146.95	-235.95	-140.73
presión en bars	37.8	34.1	13.2	37.9
masa espezifca				
en Kg/m ³	730	310	31	328

Conductividad tér-				
mica λ 10 ³ en W/cm°K				
t = 300°K	0.14	0.24	1.68	0.24

Calor específico Cp				
a presión constante				
en Kcal/kg °K	0.216	0.258	3.393	0.239

Calor específico Cv				
a volumen constante				
en Kcal/ kg °K	0.165	0.178	2.404	0.172

Para campos eléctricos no uniformes se obtiene un máximo de tensión de ruptura dieléctrica para presiones vecinas de 2 bars, como se muestra en la figura No.11.

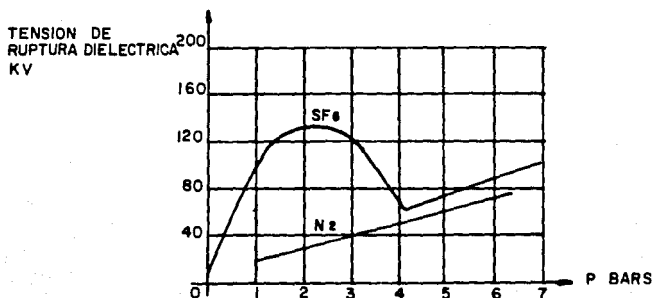


Figura No. 11

Tensión de ruptura dieléctrica en función de la presión para un campo eléctrico no uniforme.

La rigidez dieléctrica del gas SF_6 no se afecta grandemente por la presencia de aire. Se considera que un contenido de aire tan alto como el 10% en el gas SF_6 afecta a la rigidez dieléctrica solamente alrededor de 2%.

II.D.2. PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION EN UN ARQUEO ELECTRICO.

Los interruptores de muy alta tensión utilizan el gas hexafluoruro de azufre, debido principalmente a su capacidad de absorber los electrones que se desprenden durante la apertura y cierre de los interruptores, lo cual facilita la extinción del arco eléctrico. Esta capacidad de absorción de electrones por parte del SF₆ se relaciona con la alta electronegatividad del flúor, el cual se obtiene por la descomposición del arco del SF₆. El interruptor está provisto de un sistema de recirculación y un cartucho absorbedor que mantiene el gas seco y elimina los productos de arco originados por las operaciones del mismo. Cuando se tienen pequeñísimas cantidades de humedad libre, la proporción de productos de arco formada es mínima.

Cuando ocurre una falla en el interior del tanque del interruptor, puede formarse mayores cantidades de fluoruros metálicos y es característico que se presente un olor a huevos podridos debido a la formación de H₂S. La cantidad de productos de arco depende de la duración y de la energía del arco eléctrico.

La naturaleza de los productos de arco depende del contenido de humedad y materiales que se encuentran presentes en la vecindad del arco.

Con la finalidad de tomar en cuenta algunas precauciones necesarias para el manejo adecuado del gas hexafluoruro de azufre y sus productos de descomposición, se dan las siguientes observaciones: ⁽⁷⁸⁻⁸⁷⁾

1. El hexafluoruro de azufre es más pesado que el aire y tiende a permanecer en lugares bajos. Aunque el hexafluoruro de azufre que no ha sido expuesto a un arco eléctrico no es tóxico, sin embargo, puede desplazar al oxígeno y causar asfixia. Por tal motivo deben tomarse las precauciones necesarias cuando se esté trabajando en el fondo del interruptor o en lugares donde pueda acumularse el gas hexafluoruro de azufre.

2. El hexafluoruro de azufre puro es inodoro, incoloro, no tóxico y tampoco inflamable.

3. Sus productos de descomposición originados por un arco eléctrico son tóxicos.

4. En presencia de humedad durante un arco eléctrico se forma también el ácido fluorhídrico, HF el cual tiene un olor característico.

5. Todos los interruptores en hexafluoruro de azufre, tienen en su interior filtros absorbentes de humedad, que contienen ácidos y productos de arco. Cuando se vaya a trabajar con estos filtros, se debe evitar que el personal de mantenimiento esté expuesto directamente a cantidades significativas de productos de arco, que por algún motivo permanecieron libres después de evacuado el interruptor.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

6. La ausencia de cualquier olor o síntomas de irritación podría indicar condiciones seguras de trabajo.

Todos los productos de arqueo del hexafluoruro de azufre se consideran como productos que contienen determinado grado de toxicidad, estos productos son generalmente fluoruros de azufre de más bajo peso molecular. Los productos de descomposición del hexafluoruro de azufre, se forman debido a la presencia de:

1. De un arqueo eléctrico engendrado por la curvatura de los contactos, los cuales se fabrican generalmente de wolframio, cobre o níquel y contienen impurezas de oxígeno e hidrógeno.

2. De impurezas del gas hexafluoruro de azufre, aire, tetrafluoruro de carbono CF_4 y vapor de agua.

3. De los soportes aislantes, constituidos por materiales plásticos a base de carbono, hidrógeno, flúor y silicio.

4. De otros materiales metálicos o no metálicos que constituyen el equipo.

Los productos típicos de ruptura dieléctrica - asociados con la interrupción del arco eléctrico son: (88-94)

Acido fluorhidrico HF

Dioxido de carbono CO_2

Anhidrido sulfuroso SO_2

Tetrafluoruro de carbono CF_4

Tetrafluoruro de silicio SiF_4
 Fluoruro de tionilo SOF_2
 Tetrafluoruro de tionilo SOF_4
 Fluoruro de sulfurilo SO_2F_2
 Tetrafluoruro de azufre SF_4
 Agua H_2O
 Decafluoruro de diazufre S_2F_{10}
 Fluoruro de diazufre S_2F_2

Los átomos de oxígeno e hidrógeno provienen de las diminutas partículas de humedad en el gas hexafluoruro de azufre. Sin embargo, pueden proceder de algunos materiales asociados con el equipo, por ejemplo, la resina epóxica que se utiliza como soporte dentro del equipo.

Los productos de arqueo que contienen difluoruros de silicio (SiF_2) provienen de la sílice que contienen el aislamiento de porcelana.

Es deseable eliminar los productos de arqueo del hexafluoruro de azufre para poder reusarlo en el equipo eléctrico. Para ello es necesario recircularlo por los filtros absorbedores, de alúmina activada u otro material similar, que forman parte del equipo.

Cuando se manejan grandes volúmenes de hexafluoruro de azufre contaminado, se justifica el uso de un equipo especial de regeneración con el propósito de eliminar al máximo el contenido de humedad, ácidos y productos de arqueo, produciendo así una mejora en las propiedades dieléctricas del hexafluoruro de azufre.

Generalmente el hexafluoruro de azufre nuevo - contiene ciertas impurezas que deben evitarse al máximo, para no causar daño al equipo eléctrico, las cuales no se les da importancia cuando el porcentaje es pequeño.

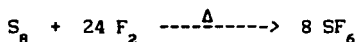
Otra categoría de impurezas deben limitarse a cantidades tales que ya sea en forma libre o mezcladas no presenten peligro en la operación del equipo eléctrico. Un ejemplo de tales impurezas son: agua, ácidos y oxígeno - (especialmente combinado), las cuales pueden fomentar la corrosión de las partes metálicas y en consecuencia originar una falla mecánica de operación; el agua en combinación con cualquier impureza ácida puede condensarse a baja temperatura de operación y alta presión causando un peligro a la seguridad del equipo eléctrico; por lo tanto, la cantidad de tales impurezas deben ser pequeñas con la finalidad de que la corrosión y la condensación sea insignificantes.

No obstante que el hexafluoruro de azufre no - tiene olor característico y además no es tóxico, sus productos de arqueo presentan características inversas. Los productos de arqueo producen irritación en la nariz, boca y ojos. Esta reacción ocurre en segundos, por tal motivo el personal de mantenimiento debe tomar las precauciones necesarias, utilizando los equipos de seguridad adecuados.

III. METODOS DE OBTENCION.

III. ANTECEDENTES.

En 1900 Moissan y Lebeau⁽⁹⁵⁾ encontraron que al calentar azufre (S) en una atmósfera de flúor (F₂), se formaba como, producto principal de la reacción un gas, el cual fue caracterizado como un producto incoloro, inodoro y muy inerte bajo condiciones ordinarias de reacción. Este gas se identificó como hexafluoruro de azufre (SF₆) y se obtiene de acuerdo a la siguiente reacción:



En 1930 Schumb y Gamble⁽⁹⁶⁾ efectuaron algunas modificaciones al proceso descrito por Moissan y Lebeau con la finalidad de obtener un mejor rendimiento en la producción del hexafluoruro de azufre, lo cual lograron al hacer pasar el flúor sobre la superficie del azufre caliente. En su trabajo hacen mención, por primera vez de un pequeño sistema para la purificación del hexafluoruro de azufre.

De esta manera Schumb y Gamble obtuvieron un producto de mejor calidad que el de Moissan y Lebeau, aunque no especificaron la pureza obtenida con este método de purificación.

En el transcurso de las décadas de los 30 y 40 una serie de investigaciones llevaron a descubrir una de las principales aplicaciones industriales que tienen - actualmente el hexafluoruro de azufre, el de ser un buen medio aislante para los equipos de alto voltaje. (97-99)

III.A. METODOS DE OBTENCION.

Mucho se ha avanzado en el diseño y operación para la obtención del hexafluoruro de azufre, los procesos de obtención reportados se pueden subdividir en dos tipos métodos electrolíticos y métodos directos de los cuales se habla en seguida.

III.A.1. METODOS DIRECTOS.

Un método consiste en pasar flúor procedente del generador a través de dos tubos en U de cobre llenos con hojuelas de fluoruro de potasio para eliminar el fluoruro de hidrógeno. Enseguida el flúor purificado se hace pasar por un tubo de cobre de 2.5 cm, de diametro, con una longitud de 50 cm, el cual debe estar lleno de partículas pequeñas de azufre. El contacto directo del flúor con el azufre produce inmediatamente la reacción, que se pone de manifiesto por el calentamiento del tubo de cobre en la zona de combustión. Los gases de reacción a la salida del tubo pasan a través de una columna conteniendo hidróxido de potasio recientemente fundido a partir de hojuelas del mismo para eliminar en gran parte los subproductos de reacción en forma de fluoruros o sulfuros y el dióxido de azufre presentes. (100)

Un segundo proceso consiste en quemar azufre en un contenedor horizontal de acero inoxidable con una corriente de flúor la cual va pasando a través de una sucesión de charolas. Al entrar por en la charola superior al azufre se enciende en presencia de esta corriente, produciendo un gas crudo cuyo componente principal es hexafluoruro de azufre, pero que contiene además otros fluoruro de azufre, fluoruro de hidrógeno, cierta cantidad de compues

tos oxigenados, y también algo de aire, pues éste no puede ser completamente excluido del sistema. ⁽¹⁰¹⁾

Un tercer proceso de preparación consiste en introducir en la zona de reacción, de manera separada pero simultáneamente flúor gaseoso y compuestos sulfurados, en forma de vapor, sólido o líquido. La reacción se va efectuando conforme se da la mezcla de los reactivos. El flúor utilizado puede ser puro o diluido por un gas inerte. El azufre puede variar en su forma elemental o combinado en forma de ácido sulfúrico, tetrafluoruro de azufre o disulfuro de carbono. Para facilitar el manejo y la volatilización del compuesto sulfurado se puede diluir este compuesto con un gas inerte. Cada reactivo se introduce en la zona de reacción en proporciones estequiométricas, pero de preferencia con un ligero exceso de flúor para evitar la formación de subfluoruros. ⁽¹⁰²⁾ Ver figura No.12.

El diagrama de la figura No.12 muestra el quemador (1) está constituido por un simple arreglo de dos tubos concéntricos por los que se hace llegar el azufre (tubo 2) y el flúor (tubo 4). Este quemador se encuentra en el interior del reactor (6) con temperatura controlada mediante la doble pared externa por donde recircula agua. Los gases de reacción pasan por un intercambiador de temperatura hasta el condensador (7), refrigerado por circulación de un líquido con una temperatura menor a 0°C.

Los gases reaccionantes no condensados en la etapa anterior pasan a un segundo condensador (8) refrigerado por aire líquido, donde se recolecta el hexafluoruro de azufre.

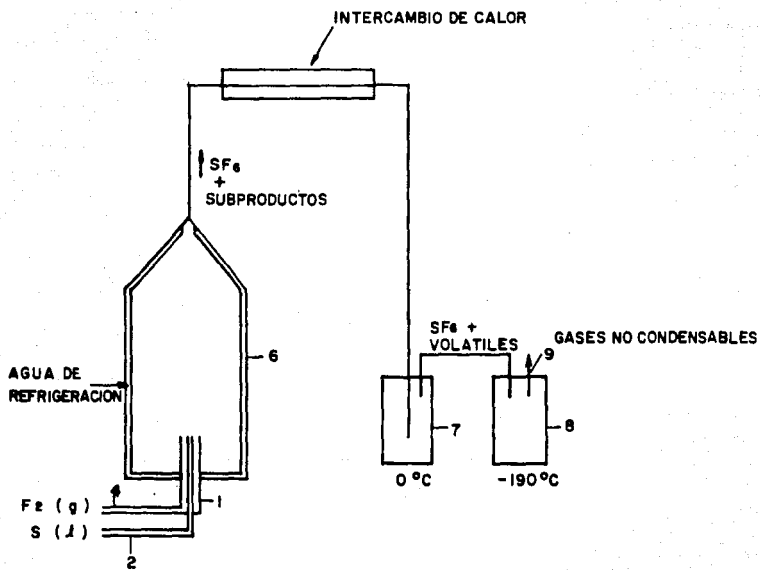


Figura No. 12.
Reactor de flama.

Un cuarto proceso contempla la fabricación - continua de hexafluoruro de azufre dentro de un reactor de flama. En este método el flúor gaseoso sin diluir es - transportado hasta el reactor donde se encuentra con una corriente de azufre fundido que es pulverizado bajo presión hidráulica. El flujo del flúor depende del flujo del azufre, con un exceso de fluor del 1-5% con respecto a la realación de la estequiometria.

A pesar de la simplicidad de este proceso presenta los siguientes inconvenientes: Requiere niveles de temperatura altos, alrededor de 250° a 550°C. Su productividad es pequeña, dada la dificultad de manejar problemas térmicos, aún cuando las cantidades de reactivos se vuelven importantes. Se forman cantidades importantes de - subfluoruros tales como tetrafluoruro de azufre, difluoruro de diazufre y decafluoruro de diazufre. ⁽¹⁰³⁾ Ver figura No.13.

El esquema de la figura No.13, muestra otro método alternativo para la obtención del hexafluoruro de - azufre: el azufre es fundido dentro de los fundidores (1) y (2) que son recipientes de acero inoxidable, calentadas por una doble pared externa por la que se hace pasar vapor de agua con una presión de 9 bars. Estos fundidores se - usan alternativamente, estando uno en la etapa de fusión mientras el otro está en servicio: un juego de llaves permite el paso de un fundidor al otro sin interrupción del flujo del azufre líquido.

El azufre fundido es alimentado por una bomba (3) que es de preferencia una bomba de engranes cuya car

casa es de acero inoxidable se calienta con una doble pared por donde circula vapor a 9 bars de presión. El flujo del azufre líquido es medido por un flujómetro (4). La señal del flujómetro se transmite a un proporcionador acoplado a un regulador que maneja la presión del flúor a la entrada del tubo (8), así el flujo del flúor depende del flujo del azufre líquido.

El azufre fundido pasa a través de un filtro (5) que elimina todas las partícula sólidas que pueda llevar. La presión de reciclaje de la bomba (6). Todas las canalizaciones de circulación de azufre fundido son de acero - inoxidable y de doble pared para permitir la circulación del vapor de agua que controla la temperatura del azufre este control es un parámetro esencial del proceso por la dependencia de la viscosidad del azufre líquido con la - temperatura.

El reactor (9) está constituido por un tubo de monel en posición vertical, con una relación fija longitud/diámetro. Este reactor es refrigerado mediante una doble pared externa dividida en cuatro zonas (Z_1 , Z_2 , Z_3 y Z_4) dentro de las cuales se hace circular aire de enfriamiento con un ventilador. La productividad del reactor se aumenta si se pulveriza agua dentro del aire que refrigera las tres zonas superiores de la doble capa del reactor.

La extremidad superior del reactor lleva el - dispositivo de introducción del azufre fundido, (9) con el pulverizador dentro del reactor. Este inyector puede ser simple pieza metálica con más ventajas, un pulverizador clásico de acero inoxidable.

El flúor llega a la parte superior del reactor por dos tubos de monel, situados de un lado y del otro lado del pulverizador del azufre. Su flujo depende del flujo del azufre, de manera que se tenga de preferencia exceso de flúor del 1-5%.

La extremidad inferior del reactor está conectada por una brida a una vasija de residuo (10) del mismo diámetro del reactor. La temperatura medida en este nivel da la temperatura de salida de los gases, que son mandados a través del tubo (11) hasta una columna lavadora que contiene una solución de sosa o de potasa cáustica y otra columna lavadora de agua. Los gases son después secados sobre un tamiz molecular y finalmente comprimidos.

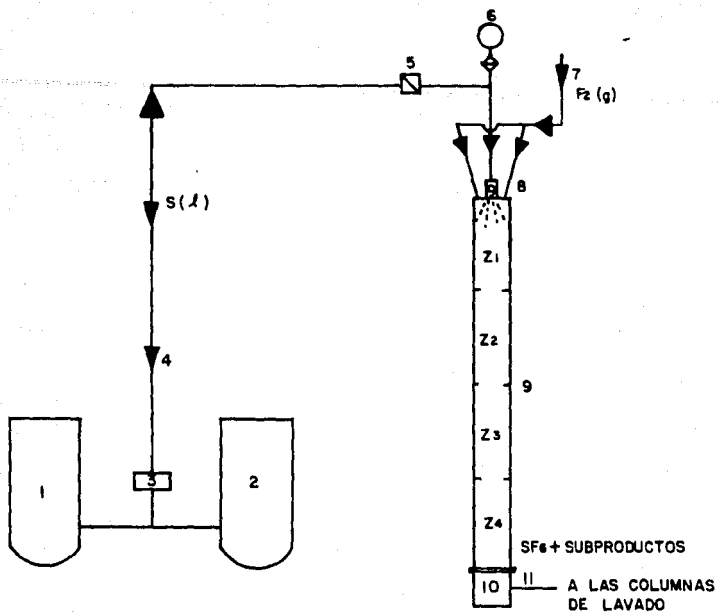


Figura No. 13
Proceso continuo.

El siguiente proceso puede iniciarse desde la producción de flúor a partir de una mezcla KF, HF, con un voltaje de operación de 4-9 volts, una densidad de corriente de 0.5-9 A/dm³ y un rango de temperatura de 75° a 100°C.

La celda electrolítica, con un enfriador de reflujo hecho de acero, presenta un sistema de electrodos con ánodo de níquel y cátodo de acero, o alternativamente de fierro y carbón amorfo, siendo este último el menos usual debido a que se forman subproductos indeseables tales como fluorocarbonos. La distancia entre los electrodos varía usualmente entre 2 a 5 mm. Con el objetivo de eliminar los componentes ácidos de los productos gaseosos de la electrólisis, éstos son lavados con agua y solución de hidróxido de sodio para eliminar el difluoruro de oxígeno que pueda ser causa de explosiones.⁽¹⁰⁴⁾ Ver figura No. 14.

En la celda electrolítica (1) hecha de acero - V2A, enfriada por debajo de 0°C, se colocan los dos electrodos consistentes de ánodo de níquel y cátodo de acero. En la parte externa de la celda se pone un condensador de reflujo (2) hecho también de acero V2A el cual debe tener una temperatura de -30°C. El condensador de reflujo permite el paso del gas a la vasija de seguridad (3) que puede ser de cloruro de polivinilo y que evita el regreso del agua a la celda electrolítica.

El gas pasa a través de una válvula (5) y por el lavador de agua (4) hecho de cloruro de polivinilo. Para prevenir la entrada de gas y de agua conjuntamente se pa

sa por un sifón (6), el gas pasa posteriormente por los lavadores (9) y (8) conteniendo sulfato de sodio. Como secado se usa una torre (9) con hidróxido de potasio y otra torre (10) con cloruro de calcio anhidro.

La condensación del hexafluoruro de azufre se efectua por medio de una trampa (11) enfriada con nitrógeno líquido y los subproductos no condensables se escapan por medio de la trampa (12).

La dosis del sulfuro esta en el tanque (13) que pasa por una cámara de vacío (14), la cual esta controlada por la válvula I. La válvula II permite la entrada a la cámara electrolítica.

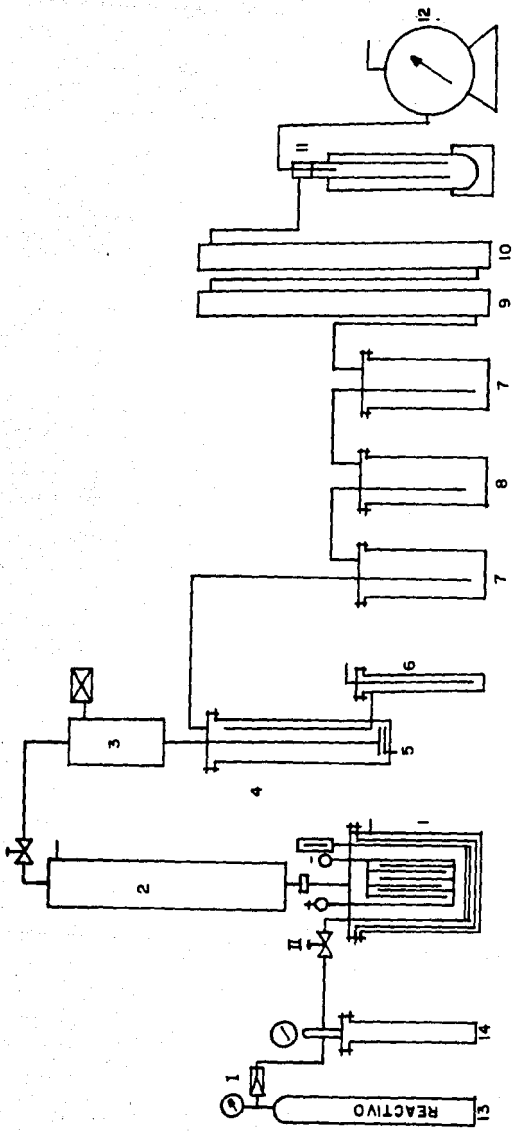


Figura No. 14
 Proceso por electrólisis.

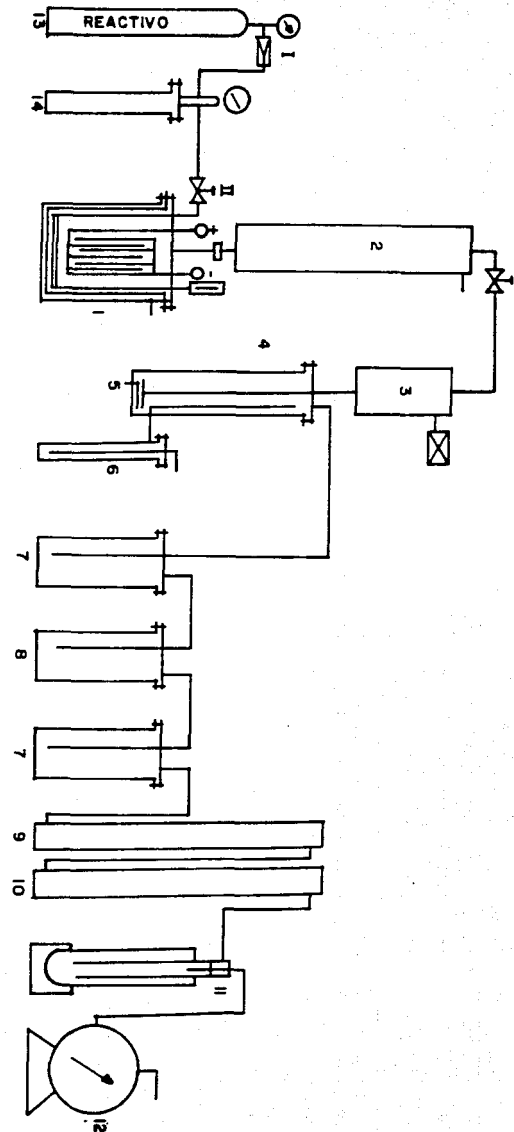


Figura No. 14
 Proceso por electrolisis.

III.A.2. PREPARACION ELECTROLITICA.

Este proceso de preparación del hexafluoruro de azufre se realiza mediante la electrolisis del tetrafluoruro de azufre (SF_4), y el fluoruro de hidrógeno (HF) evitando así el manejo del flúor elemental.

La electrólisis del tetrafluoruro de azufre en presencia del fluoruro de hidrógeno se lleva a cabo a temperaturas menores a $0^{\circ}C$ para mantener los reactivos en fase líquida. Deseablemente la temperatura debe ser inferior a $-20^{\circ}C$ e idealmente menor a $-40^{\circ}C$. Es preferible operar a presiones atmosféricas para evitar el uso de los complejos equipos requeridos a presiones superiores. La relación molar del tetrafluoruro de azufre y del fluoruro de hidrógeno debe variar entre 1:1 y 5:1 respectivamente.

Para obtener mejores resultados los reactivos empleados deben de ser anhídros y sin contaminación alguna. La electrolisis puede llevarse a cabo de manera ser un proceso continuo, adicionando las cantidades de reactivos durante el curso de la misma de una manera aproximadamente equivalente a la velocidad en que son consumidos.

El proceso puede requerir voltajes de 75 volts o más. Sin embargo es deseable emplear voltajes menores para prevenir efectos de polarización. El voltaje deseable se

encuentra en el intervalo de 25-50 volts con una corriente directa de 1/2 a 2 amperes.

La celda usada en este sistema está constiuida como sigue: Una vasija cilíndrica de níquel que sirve como cátodo la cual contienen una tapa de politetrafluoruro de etileno. De la parte superior de esta tapa está soportado otro cilindro de níquel que sirve como ánodo. La celda está perfectamente sujeta con acero inoxidable, lleva una camisa por la que circula un líquido frío para condensar los vapores de la reacción y regresarlos a la celda de -electrólisis. (105)

IV. METODOS DE ANALISIS.

IV. PANORAMA GENERAL.

El empleo del hexafluoruro de azufre (SF_6), como un gas dieléctrico en equipos de alto voltaje, requiere que este compuesto tenga una pureza superior al 99%. Cuando el SF_6 se contamina durante su obtención o empleo, su utilidad como dieléctrico se reduce notablemente, por lo que es necesario identificar la naturaleza de estas impurezas así como sus concentraciones para establecer los diferentes criterios con vista a su posterior purificación.

Por todo ello resulta imprescindible analizar periódicamente el gas para evaluar su pureza. La espectroscopía infrarroja (IR) y la cromatografía de gases, son ampliamente empleados para tal fin. Por estos métodos analíticos se obtienen los criterios para la evaluación de pureza del gas, mediante el establecimiento de un patrón de referencia frente al cual se contrastan los resultados de los análisis periódicos que se realicen.

IV.A. ANALISIS POR ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA.

IV.A.1. FUNDAMENTOS DE LA TECNICA.

Los equipos dispersivos típicos utilizan una fuente de IR, cuya señal es dirigida alternadamente mediante una serie de espejos y mecanismos, hacia dos diferentes regiones, en las cuales se tienen portamuestras. En una de estas regiones se coloca la muestra a analizar - mientras que la otra se pone un material que sirve de referencia. En general, esta referencia es de algún material con el cual se desea comparar la muestra, así por ejemplo, puede ser que se deje libre el portamuestras de referencia, en cuyo caso la referencia será solamente el aire - mismo o, puede ser que se coloque en dicho portamuestras, el disolvente utilizado para realizar la solución o cualquier otro material, el cual se desee restar a la muestra. En estos últimos casos la referencia será el aire más el material que se colocó.

De esa manera, el equipo compara la cantidad de energía que absorbe la muestra en cada una de las longitudes de onda con la energía que absorbe la referencia, eliminándose así las bandas de absorción pertenecientes ex

clusivamente a la referencia, ya que para esas longitudes de onda la diferencia en las energías es cero.

El proceso de diferenciación que lleva a cabo el instrumento no es sencillo, ya que la manera de hacerlo es la siguiente: mediante una serie de espejos los haces provenientes de la muestra y de la referencia son dirigidos alternadamente hacia un mecanismo llamado "chopper" que gira para reflejar los haces con una cierta frecuencia. Los haces son dirigidos alternativamente hacia la zona llamada de monocromador; dada esta característica del "chopper", el detector recibe una señal óptica alterna, la que convertirá en una señal eléctrica que posteriormente será amplificada.

Una vez que el haz infrarrojo pasa por el - chopper se enfoca mediante espejos hacia una rendija colimadora, que es la entrada a la zona del monocromador donde existe una serie de rejillas de difracción, que separan la radiación infrarroja en sus distintas frecuencias; una vez hecho ésto, el haz proveniente de las rejillas es dirigido hacia otro colimador que dejará pasar una región del IR. Esta región depende de la posición que guarden entre sí las rejillas de difracción, mientras que el ancho depende de las dimensiones del colimador; ésto es, entre menor sea la apertura del colimador, el ancho de la región del IR será menor y por lo tanto el instrumento podrá diferenciar entre dos frecuencias muy próximas, traduciendo ésto en una mayor resolución. Pero existe un inconveniente para hacer más estrecho el colimador, ya que la energía que llega al detector está dada por la dimensión de éste - teniéndose así un compromiso entre energía y resolución.

Una vez que el detector mide la intensidad relativa, manda mediante un proceso electrónico una señal al graficador que a su vez recibe otra señal del motor, la cual indica qué frecuencia se está muestreando en ese momento, obteniéndose gráficamente la relación que existe entre frecuencia e intensidad, convirtiéndose en porcentaje de energía transmitida.

Una desventaja de los equipos dispersivos es que no presentan forma alguna de calibración interna por lo que únicamente se podrá realizar ésta en forma manual y externa. Para ello se corre un espectro de un estándar - (polietileno), para analizar en que estado se encuentra el equipo, se deben observar las localizaciones de las bandas características del estándar, para proceder entonces a hacer los ajustes que sean necesarios, en el equipo. Este proceso se repite hasta que las bandas queden en la posición correcta.

Se puede decir que los equipos dispersivos de IR, no son de baja calidad, sino que las exigencias de las nuevas técnicas de muestreo han hecho que tecnológicamente se hayan quedado rezagados, respecto a otras técnicas más modernas, ya que en la actualidad se piden análisis más a fondo y de una gran versatilidad, tanto en la técnica de muestreo como en la presentación de los materiales.

El funcionamiento de los equipos es muy simple, ya que el haz es dirigido por un espejo hacia un divisor en donde, se separa en dos partes, 50% de la radiación es transmitida hacia un espejo móvil, y el resto es reflejado hacia otro fijo. Una vez que ambas ramas del haz original

llegan a los espejos vuelven a ser reflejadas hacia el divisor del haz, en donde se tiene una interferencia entre ambas ondas incidentes.

Esta interferencia puede ser constructiva o destructiva dependiente de la posición que guarde el espejo móvil con respecto al divisor de haz, ya que ésto dará la diferencia de fase que habrá entre ambas ondas. Esto es, si la distancia entre el divisor de haz y el espejo móvil es la misma que hay entre el divisor y el espejo fijo, se tiene que la distancia que recorren ambas ondas es exactamente la misma por lo que estarán en fase e interferirán constructivamente, teniendo así, una amplitud mayor. A este punto se le denomina ZPD, por sus siglas en inglés de "diferencia de trayectoria cero". Pero si el espejo móvil se mueve hacia atrás $1/4$ de longitud de onda (L), la onda que fue transmitida hacia allá tendrá que recorrer una distancia mayor, y la diferencia entre ambas distancias se definirá por:

$$2 (1/4) L = 1/2 L$$

(el factor de 2 proviene de que la onda recorre de ida y vuelta $1/4$ de L más)

por lo que al regresar al divisor e interferir con la onda que no modificó su recorrido, se verán desfasadas por $1/2 L$, lo que provocará una interferencia destructiva entre ambas ondas. Este patrón de interferencia se da cada vez que el espejo se mueve hacia atrás. En general el desfaseamiento entre las dos ondas se puede expresar como:

$$\eta_f = n (1/4) L$$

en donde n puede ser cualquier número entero, cuando éste sea par se tendrá una interferencia constructiva; y cuando sea non será destructiva.

Hasta ahora sólo se ha presentado el caso en que la luz fuese monocromática, pero sin embargo, en los equipos de FT-IR la fuente no produce una señal monocromática, sino por el contrario, presenta una banda de frecuencias bastante amplia, que se puede monitorear al mismo tiempo. A continuación se analizará que sucede en el interferómetro en este caso.

Se ha visto que al entrar una señal monocromática a un interferómetro se modula con una frecuencia que depende de la velocidad a la que se mueve al espejo, al salir se obtiene una señal cosenoidal, la misma que observará el detector. Pero si en lugar de una señal compuesta de una sola frecuencia se hace incidir al interferómetro una señal compuesta por un grupo de frecuencias, se tendrá a la salida que cada una de éstas ha sido modulada y que todas tienen en el punto ZPD un máximo, sin embargo, el detector observará la suma de las frecuencias ya moduladas presentando así un patrón, al cual se le llama interferograma o espectro en el dominio del tiempo.

Aquí se debe de tomar en cuenta que todos los puntos de este interferograma se formaron con la suma de los puntos de cada una de las frecuencias que incidieron sobre el divisor de haz. Por lo tanto en el interferograma, se tiene toda la información necesaria sobre todas las frecuencias emitidas por la fuente, así como de sus amplitudes. Esto se puede interpretar como la relación que

existe entre la intensidad y el movimiento del espejo, que además puede interpretarse como una medida del tiempo, por lo que después de este proceso se tiene una relación entre las frecuencias de IR y el tiempo, es decir, un espectro en tiempo. El pico más grande que se ve en el interferograma, corresponde al punto de ZPD, en el cual todas las frecuencias tienen su interferencia constructiva y es precisamente el punto en el que los dos espejos están a la misma distancia del divisor, teniéndose así todas las ondas en fase.

La manera en que el equipo sabe cuando tomar un dato es mediante la ayuda de un rayo laser, el cual por tener una frecuencia bien definida, sirve como pulso de reloj al sistema para tomar un dato; ésto es el equipo y está programado para tomar un dato cada vez que se cumpla un número determinado de períodos de la frecuencia del laser. Además, este laser sirve como referencia interna para la calibración, por lo que no es necesario que el usuario la realice.

La resolución en este tipo de equipos se determina a partir de la distancia que se desplaza el espejo del ZPD, ya que solamente se pueden distinguir dos frecuencias si su onda modula existieran mayor número de datos adquiridos, los cuales se pueden utilizar para diferenciar pequeñas variaciones en frecuencia. Así la resolución viene dada como : $1/X \text{ max.}$: en donde $X \text{ max.}$, es la diferencia máxima de caminos entre una onda y otra, es decir, es el doble del desplazamiento máximo que tiene el espejo móvil medido en cm, por lo que una resolución de 1 cm^{-1} se dará sólo que el desplazamiento sea de 0.5 cm.

Una vez que la radiación IR sale del interferómetro es dirigida hacia el compartimiento de muestras, en donde se hace pasar por el material a analizar, el cual a su vez absorberá parte de la radiación. Posteriormente el IR se dirige hacia el detector mediante una serie de espejos, en donde el haz es detectado y convertido a una señal eléctrica, que se amplifica para ser enviada a un convertidor analógico-digital que es transmitida finalmente hacia un procesador, que se encarga de realizar algunas funciones matemáticas, entre otras, la transformada de Fourier, así como de promediar todos los barridos que haya realizado el interferómetro.

IV.A.2. ANALISIS POR IR DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE Y DE SUS PRODUCTOS DESCOMPOSICION DEL SF₆.

El amplio empleo de la técnica de espectroscopía infrarroja ha hecho posible la interpretación de casi todas las bandas de absorción observadas en términos de la estructura molecular supuesta. A continuación se detallan los pasos a seguir para la identificación, por espectroscopía infrarroja, de los productos y subproductos de descomposición de una muestra de SF₆, utilizando un equipo disperso.

Muestra de referencia: hexafluoruro de azufre con especificaciones de pureza >99.5%.

1.- Se toma la muestra de SF_6 en una jeringa muestreadora de gases de un litro de capacidad y se inyecta a la celda circular del infrarrojo por medio de un sistema para transporte de gas construido de fluoreteno o teflón. Este sistema debe limpiarse previamente al análisis haciendo pasar un volumen de la muestra de SF_6 .

El procedimiento de purga o de limpieza del sistema debe realizarse en una campana extractora de gases y contar con las medidas de seguridad para el manejo de gases.

2.- Se instala la celda para gases en el espectrofómeto, se coloca la línea base del instrumento en -0.05 de absorbancia y se atenúan las señales fundamentales.

3.- El espectro se corre a una velocidad media y con el SLIT normal del instrumento, a temperatura ambiente (20-25°C) y a diferentes presiones: 760, 525 y 10 mmHg.

4.- El espectro de absorción infrarroja se corre en el intervalo de 2 a 25 μ en dos partes. El primer intervalo de frecuencia comprende de 4000 a 1330 cm^{-1} y el segundo de 1330 a 400 cm^{-1} .

5.- La región de 10 a 18 μ se estudia a bajas presiones para ver el máximo de absorción de las bandas fundamentales.

6.- Las frecuencias al máximo de absorción para

cada banda se dan en cm^{-1} y las intensidades relativas se expresan por los siguientes símbolos.

vs = muy fuerte

s = fuerte

m = medio

w = débil

vw = muy débil

A continuación se cita el equipo y las condiciones empleadas, así como las frecuencias y las intensidades relativas al máximo de absorción de cada banda para los espectros de los siguientes compuestos.

FLUORUROS DE AZUFRE.

Hexafluoruro de azufre (SF_6)

Tetrafluoruro de azufre (SF_4)

Difluoruro de diazufre (S_2F_2)

Decafluoruro de diazufre (S_2F_{10})

OXIFLURUROS DE AZUFRE.

Fluoruro de sulfurilo (SO_2F_2)

Fluoruro de tionilo (SOF_2)

FLUORURO CARBONES.

Tetrafluoruro de carbono (CF_4)

IV.A.2.1. ESPECTRO INFRARROJO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE (SF₆)⁽¹⁰⁶⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer modelo 21 y modelo 12c, con celdas de 10 cm y prismas de NaCl y KBr.

CONDICIONES DE OPERACION.

El espectro de absorción infrarroja del hexafluoruro de azufre gaseoso fue corrido en el rango de 2 a 25 μ a 25°C y a una presión del gas de 762 mmHg. La porción del espectro en la región de 10 a 11 μ fue obtenida con presión 4 mmHg. Ver tabla No.22.

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE

TABLA No.22

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad	Frecuencia cm^{-1}	Intensidad
546	w	1132	w
605		1206	vw
615	vw	1250	m
626		1276	w
693	vw	1303	vw
705	vw	1380	m
812	w	1422	vvw
825	w	1455	w
865		1580	m
875	m	1635	w
887		1710	m
927	m	1756	w
940	vs	1830	vw
984	s	1880	vw
995	s	2004	vw
1026	vw	2220	w
1046	vw	2315	vvw
1072	vvw	2457	vw
1114	vw	2786	vw

IV.A.2.2. ESPECTRO INFRARROJO DEL TETRAFLUORURO DE AZUFRE (SF₄).⁽¹⁰⁷⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Espectrofotómetro Beckman IR-9 y espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 521, con celdas de 10 cm y ventanas de CsBr y CsI.

CONDICIONES DE OPERACION.

El espectro de infrarrojo del tetrafluoruro de azufre gaseoso fue corrido de 5000 a 400 cm⁻¹, a temperatura ambiente. Ver tabla No.23.

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DE TETRAFLUORURO DE AZUFRE
TABLA No. 23

Frecuencia cm ⁻¹	Intensidad
463	vw
532	s
557	m
715	m
728	vs
768	

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DE TETRAFLUORURO DE AZUFRE

CONTINUACION TABLA No.23

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad
867	vs
889	vs
961	vw
1070	vw
1091	w
1098	w
1114	w
1125	vw
1177	vw
1281	m
1369	vw
1421	w
1617	vw
1678	vw
1710	vw
1727	vw
1744	m
1778	vw

IV.A.2.3.ESPECTRO INFRARROJO DEL DIFLUORURO DE DIAZUFRE
(S₂F₂).⁽¹⁰⁸⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Espectrofotómetro Beckman IR-9, con celda de 10 cm y con prismas de KBr.

CONDICIONES DE OPERACION.

El espectro de infrarrojo del difluoruro de diazufre fue corrido en la región de 3 a 50 μ , a temperatura ambiente. Ver tabla No.24.

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL DIFLUORURO DE DIAZUFRE
TABLA No.24

Frecuencia cm ⁻¹	Intensidad
319	NR
326	NR
333	NR
607	NR

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL DIFLORURO DE DIAZUFRE
CONTINUACION TABLA No. 24

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad
615	NR
668	NR
677	NR
684	NR
708	NR
718	NR
1354	NR
1387	NR
1405	NR

(NR)= No la reportan.

IV.A.2.4. ESPECTRO INFRARROJO DEL DECAFLUORURO DE DIAZUFRE
(S_2F_{10})⁽¹⁰⁹⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 12c, con una celda de 10 cm y prismas de KBr y NaCl.

CONDICIONES DE OPERACION.

El espectro fue corrido en la región de 2.5 a 20 μ a 4 y 37mmHg. Para cubrir el rango de 2.5 a 15 μ se usó un prisma de NaCl se uso un o de KBr para 15-20 μ . Ver tabla No.25.

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL DECAFLUORURO DE DIAZUFRE
TABLA No.25

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad.
544	s
576	s
605	w
683	m
733	w
827	vs
890	s
917	s
940	vs
988	m
1107	vw
1130	vw
1182	w
1206	w
1242	m
1256	s

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL DECAFLUORURO DE DIAZUFRE
(CONTINUACION) TABLA No. 25

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad.
1256	s
1299	w
1323	w
1404	w
1497	s
1550	w
1629	w
1763	w

IV.A.2.5. ESPECTRO INFRARROJO DEL FLUORURO DE SULFURILO
(SO_2F_2)⁽¹¹⁰⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Espectrómetro Perkin-Elmer modelo 12c y modelo 12B, con una celda de 4.0 cm y prismas de NaCl, KBr y bromioduro de talio.

CONDICIONES DE OPERACION.

El espectro fue corrido de 4000 a 300 cm^{-1} a temperatura ambiente y a diferentes presiones: 760, 25 y 10mmHg. Ver tabla No.26.

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL FLUORURO DE SULFURILO

TABLA No. 26

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad
385	
539	m
544	m
553	s
767	w
848	s
885	vs
1091	vs
1269	s
1389	m
1502	s
1716	m
1772	m
2051	vW
2115	w
2536	vW
2762	w
2993	vW

IV.A.2.5. ESPECTRO INFRARROJO DEL FLUORURO DE TIONILO - (SOF₂)⁽¹¹¹⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Espectrógrafo Perkin-Elmer modelo 12c y espectrofotómetro Baird Associates con celdas de 4 a 10 cm y con prismas de NaCl, KBr, KRS-5 y CsBr.

CONDICIONES DE OPERACION.

El espectro fue corrido de 5000 a 300 cm⁻¹, a temperatura ambiente, con una celda de 4.0 cm y a 760, 15, 12 y 7 mmHg. Ver tabla No.27.

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL FLUORURO DE TIONILO.

TABLA No. 27

Frecuencia cm ⁻¹	Intensidad
365	m
385	m
393	s
409	m

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL FLUORURO DE TIONILO.
CONTINUACION TABLA No.27

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad
518	m
532	s
549	m
746	vs
756	s
793	s
806	s
818	vs
920	vw
950	vw
1136	m
1333	s
1482	m
1546	w
1612	w
1718	vw
2144	vw
2652	w

IV.A.2.6. ESPECTRO INFRARROJO DEL TETRAFLUORURO DE CARBONO (CF₄).⁽¹¹²⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Espectrómetros infrarrojos Perkin-Elmer modelo 12C y modelo 21, con celdas de 10 cm y prismas de NaCl.

CONDICIONES DE OPERACION.

El espectro fue corrido en la región de 2 a 15 μ , a temperatura ambiente y a una presión de 500 mmHg.

La región del espectro de 7.5 a 8.5 μ fue corrido a 8 mmHg. Ver tabla No.28.

BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DEL TETRAFLUORURO DE CARBONO.

TABLA No. 28

Frecuencia cm ⁻¹	Intensidad
632	vs
1061	m

BANDAS DE ABSORCIÓN DEL ESPECTRO DEL TETRAFLUORURO DE CARBONO

CONTINUACION TABLA No. 28

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad
1261	m
1275	
1283	vvs
1337	m
1495	m
1538	s
1717	m
1916	m
2106	vW
2147	m
2164	m
2187	s
2248	vW
2407	vW
2444	m
2556	s
2811	w
3048	vW
3184	w
3450	vW
3794	w
3850	vW
4062	vW
4710	vW

IV.B. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES.

IV.B.1. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES DEL SF₆.

El análisis cromatográfico de gases es una herramienta muy útil para controlar algunas características del hexafluoruro de azufre, durante su aceptación, en servicio y como un método de investigación.

Al momento de la recepción, el hexafluoruro de azufre, debe cumplir con determinado límite máximo aceptable de impurezas para su aplicación en equipos eléctricos y el método más rápido y adecuado para su control es el de cromatografía de gases. En la tabla No.29 se ilustra un análisis cromatográfico del gas hexafluoruro de azufre nuevo.

En la figura No.15 se observa el cromatograma del análisis cromatográfico de gases del hexafluoruro de azufre nuevo.

Son numerosos los componentes que se pueden estudiar a través de análisis cromatográfico de gases, tal como los productos de descomposición por arco eléctrico.

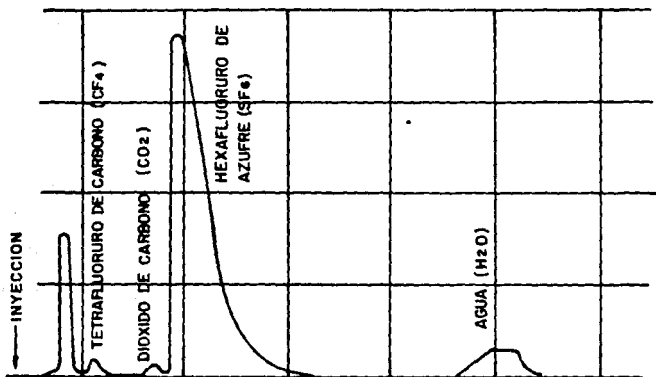


Figura No. 15

Análisis cromatografico del hexafluoruro de azufre.

ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL GAS HEXAFLUORURO DE AZUFRE.

TABLA No. 29

Naturaleza de las impurezas	concentración máxima admisible (por peso)	Valor obtenido
Aire en %	0.05	0.043
Tetrafluoruro de carbono en %	0.05	0.003
Contenido de agua en ppm.	15	
Acidez (ácido fluorhídrico) en ppm.	0.03	$H_2O + HF = 15$
Fluoruros hidrolizables en ppm.	1.0	
Dióxido de carbono en ppm.		Trazas
Hexafluoruro de azufre		Complemento a 100%

En la tabla No.30 se ilustra un análisis cromatográfico de gases muestreados de un interruptor prototipo sin la presencia de un filtro y con la presencia del mismo.

COMPARACION DE PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION CON
 FILTRO Y SIN FILTRO.

TABLA No. 30

NATURALEZA DE LAS IMPUREZAS.	SIN FILTRO	CON FILTRO
Aire en %	0.17	0.03
Tetrafluoruro de carbono en %	2.83	2.80
Tetrafluoruro de silicio en %	2.88	0.25
Dioxido de carbono en %	0.24	
Fluoruro de sulfu- rilo en %	0.12	
Fluoruro de tioni- lo en %	3.95	Trazas
Agua + Acido fluorhídrico	0.20	0.05
Dioxido de azufre en %	2.90	Trazas
Hexafluoruro de azufre en %	Complemento	Complemento
	a 100%	a 100%

En las figuras No. 16 y 17 se observan los cromatogramas de ambos casos donde se observa la eficiencia del filtro en los equipos eléctricos.

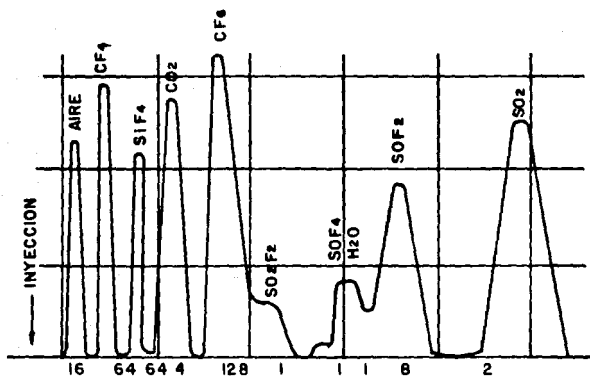


Figura No.16.

Análisis cromatográfico del SF_6 después de una descarga de arco en un interruptor sin filtro absorbedor.

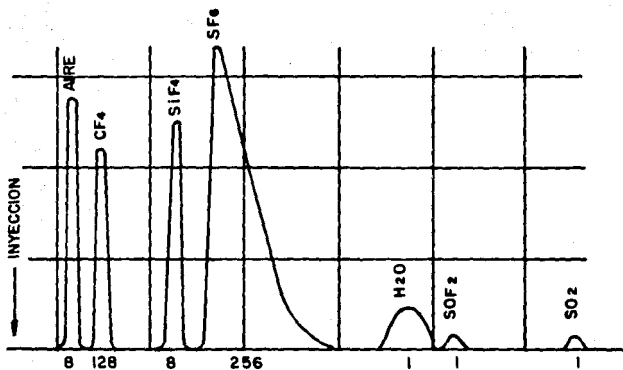


Figura No.17.

Análisis cromatográfico del SF₆ de un interruptor con filtro absorbedor.

IV.B.2. TECNICAS DE CROMATOGRAFIA DE GASES PARA IDENTIFICACION DE GAS. PRINCIPALES IMPUREZAS CONTENIDAS EN HEXAFLUORURO DE AZUFRE.⁽¹¹³⁾

IV.B.2.1. DETECCION DE GASES INORGANICOS.

EQUIPO EMPLEADO.

Detector de conductiviada térmica Gow-Mac.

Registrador de 0-25 mv.

Columna cromatográfica, de 16 pies de longitud por 5mm diámetro, tubo de vidrio, empacada con tamiz molecular 5A, de 30/60 mallas.

CONDICIONES DE OPERACION.

Temperatura de la columna 100°C.

Gas acarreador helio. Flujo 25 ml/min., de helio.

Volumen de muestra = 1 ml.

La columna se activa a 350°C bajo vacío. Los resultados se encuentran en la tabla No.31.

**CROMATOGRAMA DE GASES DEL HIDROGENO, OXIGENO, NITROGENO,
METANO Y MONOXIDO DE CARBONO.**

TABLA No. 31

Componentes	Tiempo (min) de retención	% Volumen
Hidrógeno	3.82	20
Oxígeno	6.12	40
Nitrógeno	9.18	40
Metano	13.00	20
Monoxido de carbono	21.67	20

**IV.B.2.2. DETECCION DE MEZCLAS DE GASES INORGANICOS E HI-
DROCARBUROS C₁-C₂.⁽¹¹⁴⁾**

EQUIPOS EMPLEADOS.

Cromatógrafos de gases F y M. modelo 720 y
700-231 Hewlett-Packard.

Detectores de conductividad térmica.

Registrador de imv con integrador de disco
automático.

COLUMNAS CROMATOGRÁFICAS.

1.- 1.812 m x 1/4 de pulgada de diámetro exterior, tubo de aluminio, empacada de tamiz molecular 5A de 30/60 mallas.

2.- 0.906 m x 1/4 de pulgada de diámetro exterior, tubo de aluminio, empacada con sílica gel de 30/60 mallas.

CONDICIONES DE OPERACION.

Temperatura de las columnas 50°C.

Temperatura del detector 140°C.

Corriente del detector 200 mA.

Velocidad del flujo de helio 50 ml/min

Volúmen de muestra 1/2 ml.

Se activó la columna de tamiz molecular a 50°C por 3 h., y la de sílica gel a 160°C or 4 h.

Los resultados se encuentran en la tabla No.32.

CROMATOGRAFIA DE GASES INORGANICOS E HIDROCARBUROS.

TABLA No. 32

Componentes	tiempo (min) de retención	% Vol.	2m. TM SA [*]	1m. SG ^{**}
H ₂	0.89	20	-	
O ₂	1.59	7	-	
N ₂	2.90	3	-	
CH ₄	4.81	4	-	
CO	9.59	36	-	
C ₂ H ₆	3.78	5		-
CO ₂	6.00	20		-
C ₂ H ₄	7.80	5		-

* Referencia: N₂ (2.9 min.) TM = tamiz molecular

** Referencia: N₂ (0.6 min) SG = silica gel.

IV.B.2.3. DETECCION DE MEZCLAS DE CLORURO DE HIDROGENO,
SULFURO DE HIDROGENO Y AGUA. ⁽¹¹²⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Detector de conductividad térmica Gow-Mac con

filamentos tipo wolframio, W.

Registrador de 5-mv, 1 segundo.

COLUMNA CROMATOGRAFICA.

2.5 m. x 1/4 de pulgada de diámetro exterior x 0.030 de pulgada (grosor de pared), tubo de teflón empacado con 5% Carbowax 20 mallas sobre Fluoropak-80.

CONDICIONES DE OPERACION.

Temperatura de la columna 90°C.

Temperatura del detector 100°C

Gas acarreador helio flujo 33 cc/min.

Volumen de muestra 1.00 cc.

Los resultados se muestran en la tabla No.33.

CROMATOGRAMA DE GASES DEL CLORURO DE HIDROGENO, SULFURO DE HIDROGENO Y AGUA.

TABLA No.33

Compuesto	tiempo (min) de retención	% Volumen
H ₂ S	0.97	90.4
HCl	3.2	0.07
H ₂ O	0.2	9.52

IV.B.2.4. METODO CROMATOGRAFICO PARA LA DETECCION DE PE- QUENAS CANTIDADES DE VAPOR DE AGUA. ⁽¹¹¹⁶⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Cromatógrafo de gases Barber-Coleman modelo -
5340 con detector de conductividad térmica y filamentos
del tipo W-2.

Registrador Sargent modelo MR.

COLUMNA CROMATOGRAFICA.

Columna cromatográfica de 2 m. x 1/4 de pulgada
de diámetro exterior, de tubo de aluminio (24 BWG),
empacada con 20% Carbowax 20 M sobre Teo-Six 100/120
mallas.

CONDICIONES DE OPERACION.

Temperatura de la columna 115°C.

Temperatura del detector 130°C.

Temperatura del inyector 125°C.

Velocidad del flujo de helio 120 cc/min.

IV.B.2.5. ANALISIS DE MEZCLAS DE FLUORUROS DE AZUFRE Y -
FLUORUROS NO METALICOS POR CROMATOGRAFIA
LIQUIDO-GAS. ⁽¹¹¹⁷⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Cromatógrafo de líquido-gas Perkin-Elmer modelo
154 B y 154 C

COLUMNA CROMATOGRAFICA.

Columna cromatográfica de cobre 20-pies x 1/4-
pulgada de diámetro exterior. 33% (W/W) Kel/F aceite No.3
sobre choromosorb W 35/80 mallas.

CONDICIONES DE OPERACION.

Temperatura de la columna 25°C.

Velocidad del flujo de helio 37 ml/min.

Volúmen de la muestra 0.25 ml.

CROMATOGRAMAS DE GASES DE FLUORUROS DE AZUFRE Y FLUORUROS DE CARBONO.

TABLA No. 34

Compuesto	tiempo (min) de retención	Vr*	Vr°	Vol. Ret. Rel***
SF ₄	5.40	198.3	126.5	0.80
SF ₆	4.95	181.7	115.9	0.74
SOF ₂	6.70	246.4	157.2	1.00
SF ₅ Cl	8.50	313.0	199.7	1.27
S ₂ F ₁₀	17.0	627.5	400.3	2.55
CF ₄	4.50	165.0	105.3	0.67
CHF ₃	4.60	168.7	107.6	0.68
C ₂ F ₄	5.00	183.5	117.1	0.74
C ₃ F ₆	6.20	227.9	145.4	0.92

* Vr = Volúmen de retención total.

** Vr° = Volúmen de retención corregido.

$$Vr^{\circ} = Vr \times 3 \times \left[\frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{2 \times [(P_i/P_o)^3 - 1]} \right]$$

*** Vol. Ret. Rel = Volumen de retención relativa
(SOF₂=1.0)

IV.B.2.6. EVALUACION DE COLUMNAS CROMATOGRAFICAS PARA LA SEPARACION DE MATERIAL FLUORADO.¹¹⁸

EQUIPO EMPLEADO.

Detector de conductividad térmica Gow-Mac,
modelo 9285.

Registrador de 5 mv.

COLUMNAS CROMATOGRAFICAS.

Columna cromatográfica de acero inoxidable 3.3 metros x 1/4 pulgadas de diámetro exterior, empacadas con 30% de fase líquida sobre 70% chromosob W (80/100 mallas).

CONDICIONES DE OPERACION.

Temperatura de la columna 26°C.

Corriente del detector 180 mA.

Velocidad del flujo de helio 33 ml/min.

Los resultados se reportan en la tabla No.35.

EVALUACION DE COLUMNAS CROMATOGRAFICAS PARA LA SEPARACION DE MATERIAL FLUORADO.

TABLA No.35

Columnas	Tiempos de retención (min.)					
	SiF ₄	CF ₄	SF ₆	CClF ₃	Cl ₂	CCl ₂ F ₂
Aceite						
Halocarbon						
11-14	2.8	2.9	4.3	3.3	5.5	5.8

Kel-f						
Acid 9114	3.3	3.4	4.2	4.3	6.2	6.4

Fluoroalquil						
Tosil	3.2	3.7	3.1	3.2	8.0	4.8

Zony E-91	4.0	3.8	4.4	4.3	6.2	6.2

Aceite						
Halocarbon						
13-21	2.8	4.0	12.5	14.0	50.0	56.0

IV.B.2.7. RESPUESTA DEL DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES PARA SUBSTANCIAS HALOGENAS. ⁽¹¹⁹⁾

EQUIPO EMPLEADO.

Cromatógrafo de gases Micro-tek, modelo 150 con un detector de captura de lectrones de tritio con 300 mCi.

Registrador de 0-1 mV.

COLUMNMA CROMATOGRAFICA.

Columna cromatográfica 8 pies x 1/8 pulgadas de diámetro exteior, empacada con mallas Baymal (alumina coloidal) 80/100 mallas.

Columna cromatográfica 4 metros x 1/8 pulgadas de diámetro exterior, empacada con 10% SF-96 sobre sílica gel, 50/60 mallas c-22 firebrick.

CONDICIONES DE OPERACION.

Temperatura del detector 100°C.

Voltaje de polarización 11 a 14 V.

Velocidad del flujo de nitrógeno 99 ml/min.

Volumen de la muestra 0.3 ml.

La respuesta del detector de captura de

electrones para varios compuestos halogenados se informa en la tabla No.36.

RESPUESTA DEL DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES PARA SUBSTANCIAS HALOGENADAS.

TABLA No.36

Compuesto	Concentración	Respuesta pulgadas cuadradas/ pmm.
CHF ₃ ^a	4000	<10 ⁻⁴
CF ₄ ^a	4000	3 x 10 ⁻⁴
CF ₃ Cl ^a	4000	1 x 10 ⁻³
CF ₂ Cl ₂ ^c	0.5	9
CFC1 ₃ ^c	0.004	370
CCl ₄ ^c	0.005	650
SF ₆ ^a	0.003	580
SF ₅ (CF ₂) ₂ Cl ^c	0.002	520
SOF ₂ ^b	0.25	5
SOFCl ^b	0.5	0.2

a = columna de Baymal a 65°C.

b = columna de SF-96 a 30°C.

c = columna de SF-96 a 65°C.

V. MANEJO DEL HEXAFLUORURO DE AZUFRE.

V.A. TOXICIDAD.

V.A. PANORAMA GENERAL.

El hexafluoruro de azufre gaseoso puro ha mostrado tener un bajo nivel de toxicidad. Su acción tóxica es como asfixiante, por lo tanto la única precaución que se necesita tener es común a la todos los gases más densos que el aire, con tendencia a acumularse en los puntos bajos de las instalaciones. Una adecuada ventilación suficiente para mantener un flujo adecuado de oxígeno en los puntos donde el hexafluoruro de azufre podría estacionarse. Ahora bien en la descomposición eléctrica del gas se originan compuestos mucho más tóxicos, que requieran atención especial, por lo que se han llevado a cabo estudios especiales con mezcla de aire y hexafluoruro de azufre degradado.

Por ejemplo Truhaut en 1973⁽¹²⁰⁾ llevó a cabo

un estudio muy detallado en el que examina los efectos de los productos de descomposición.

En cuanto a los productos intermedios de descomposición existe información contradictoria, sin embargo todo parece indicar que son muy reactivos y que su vida media es muy corta excepto en condiciones especiales.

HEXAFLUORURO DE AZUFRE
TETRAFLUORURO DE AZUFRE
TETRAFLUORURO DE TIONILO
FLUORURO DE TIONILO
FLUORURO DE SULFURIL
DIOXIDO DE AZUFRE
DECAFLUORURO DE AZUFRE
TETRAFLUORURO DE SILICIO
FLUORURO DE HIDROGENO
MEZCLAS DE HEXAFLUORURO DE AZUFRE
FORMADAS EN DESCARGAS DE ARCO

V.A.1. HEXAFLUORURO DE AZUFRE (SF_6).

Para el hexafluoro de azufre se da un TLV-TWA de 1000 ppm en aire.⁽¹²¹⁾ Este material aun en grandes - concentraciones parece ser relativamente no tóxico incluso con exposiciones prolongadas.⁽¹²²⁾ No se ha reportado nin

guna muerte en ratas expuestas en ambiente con 170000 ppm de hexafluoruro de azufre en aire por 18 horas. (123) Sin embargo Troshikhin y Isaakyan en 1975 (124) observaron ritmo respiratorio creciente en ratas expuestas a una atmósfera con 80% de hexafluoruro de azufre y 20% de oxígeno. Estas observaciones sugieren que el hexafluoruro de azufre en unas condiciones de exposición prolongada puede actuar como un simple asfixiante. Un dato que da mayor confiabilidad en la poca toxicidad del hexafluoruro de azufre se puede tener al observar que ha sido usado crecientemente para el diagnóstico de procedimientos que evidencian el intercambio gaseoso en los pulmones, así como para investigar las condiciones experimentales de fisiología pulmonar. (125-127)

V.A.2. TETRAFLUORURO DE AZUFRE (SF₄).

El TLV del tetrafluoruro de azufre en aire es de 0.1 ppm según NIOSH, (128) (National Institute for Occupational Safety and Health) quedando registrado dentro de sustancias químicas con efectos tóxicos. El tetrafluoruro de azufre en presencia de agua se convierte en fluoruro de tionilo (SOF₂), que tiene un LC_{Lo} de 19 ppm en ratas expuestas durante cuatro horas. En un estudio a cargo de por Du Pont, (129) uno de cada dos animales sometidos a 50 ppm de tetrafluoruro de azufre por cuatro horas murieron. Una

exposición de una hora en 10 ppm nos da como resultado una respiración anormal y unos signos de irritación nasal y ocular, pero no una modificación patológica. Después de dos semanas las ratas que fueron expuestas a cuatro horas al día en 12 días consecutivos a 4 ppm experimentaron problemas respiratorios y dificultades, después de dos meses de observaciones no había problemas histológicos a la hora de la autopsia.

V.A.3. TETRAFLUORURO DE TIONILO (SO_2F_2).

El tetrafluoruro de tionilo en presencia de agua se hidroliza para producir fluoruro de sulfurilo. No hay ninguna referencia del tetrafluoruro de tionilo en los registros de toxicidad de NIOSH⁽¹²⁸⁾. Truhaut en 1973⁽¹²⁰⁾ sugiere que el tetrafluoruro de tionilo, es el menos tóxico de todos los productos de descomposición del hexafluoruro de azufre sin embargo Boudine en 1974⁽¹³⁰⁾ sugiere que el fluoruro de sulfurilo (SO_2F_2) es menos tóxico aún.

V.A.4. FLUORURO DE TIONILO (SOF₂).

El TLV-TWA para el SOF₂ ha sido dado por NIOSH en 1982.⁽¹²¹⁾ La dosis letal en pequeños animales ha sido reportada mediante el LD₅₀ 1920 mg/kg en ratas. Un LC_{Lo} de 260 ppm/1 h. en ratones y de un 1000 ppm/1 hora en conejos, fue dado por la NIOSH en 1982.⁽¹²¹⁾ El fluoruro de tionilo se hidroliza en medios ácidos para producir el azufre y el flúor según Truhaut en 1973⁽¹²⁰⁾ y es un agente pulmonar muy agresivo.

V.A.5. FLUROURO DE SULFURIL (SO₂F₂).

El fluoruro de sulfurilo es usado comercialmente como fumigante. Actúa como un convulsivo de disposición letal, su TLV es de 5 ppm en aire.⁽¹²⁸⁾ Las concentraciones letales son LC₅₀ 3020 ppm/1 hora para ratas, LC_{Lo} 1200 ppm/1 hora para ratones, y LC_{Lo} 5000 ppm / 1 hora en conejos.⁽¹²⁸⁻¹³¹⁾ Una exposición de 100 ppm por 7 horas/día, 5 días/ semana, en ratas, conejos, puercos de guinea y

changos, no produjo fue sin ninguna mortalidad ni ningún incremento en lesiones histológicas en los principales órganos. (132)

V.A.6. DIOXIDO DE AZUFRE (SO_2).

El dióxido de azufre tiene un TLV de 2 ppm y los estándares OSHA son de 5 ppm, sin embargo un estándar de 0.5 ppm ha sido recomendado en documentos críticos, que hablan sobre la menor concentración letal en humanos, para la que dan un LC_{Lo} de 400 ppm/ 1 minuto. (128) Este valor parece bajo ya que para ratones es mucho más alto, LC_{Lo} 600 ppm/ 5 horas.

V.A.7. DECAFLUORURO DE DIAZUFRE (S_2F_{10}).

En la mayoría de las mediciones durante la descomposición del hexafluoruro de azufre no ha sido posible detectar el decafluoruro de azufre, debido a su baja temperatura de descomposición ($200\text{-}300^\circ\text{C}$) que es mucho menor

a la temperatura de un arco eléctrico. ⁽¹³⁰⁾ El decafluoruro de azufre tiene un TLV-TWA de 0.025 ppm. Su toxicidad letal es bastante baja para las ratas el LC_{Lo} 1780 ppm/hora y para ratones es de LC_{Lo} 130mg/m³/10 minutos.

Es tóxico, más no letal inmediatamente, afecta los pulmones y una hora de la exposición de ratas al decafluoruro de azufre a 10 ppm causó severas lesiones; ⁽¹³³⁾ 1 ppm causó irritación y 0.1 ppm no tienen acción tóxica. La exposición por 16-18 horas a 1 ppm causó mortalidad, a 0.5 ppm lesiones severas, a 0.1 ppm irritación en los pulmones y a 0.01 ppm no tuvo efectos considerables.

V.A.8. TETRAFLUORURO DE SILICIO (SiF₄).

La presencia de fluoruros metálicos depende del tipo de materiales de construcción usados en el equipo eléctrico. En un caso en el que el silicio esté presente en un aislador se deberá tener en cuenta la posible presencia del tetrafluoruro de silicio. La toxicidad del tetrafluoruro de silicio no ha sido bien investigada, se espera que tenga una alta toxicidad debido a que en la hidrólisis se forma un producto hidratado de sílice y ácido fluorosilícico y posiblemente ácido fluorhídrico. ⁽¹³³⁾ Sin embargo la mortalidad por la inhalación momentánea del tetrafluoruro de silicio a bajas concentraciones no ha sido determinada.

V.A.9. FLUORURO DE HIDROGENO (HF).

El fluoruro de hidrógeno o ácido fluorhídrico, ataca la piel al igual que la mucosa nasal y los pulmones. Su TLV es de 3 ppm según NIOSH. ⁽¹²⁸⁾ Presenta un nivel - bastante bajo para producir mortalidad en los humanos, - (LC_{Lo} 50 ppm/ 30 minutos, LC_{Lo} 110 ppm/ 1 minuto). Para otras especies los animales son: la rata LC₅₀ = 1276 ppm/ 1 hora; ratones LC₅₀ 456 ppm/ 1 hora; changos LC₅₀ = 1774 - ppm/ 1 hora; ratones LC₅₀ 456 ppm/ 1 hora; en conejos LC₅₀ 260 mg/m³/ 2 horas; puercos de guinea LC₅₀ 4327 ppm/ 15 minutos.

V.A.10. MEZCLAS DE HEXAFLUORURO DE AZUFRE FORMADAS EN DESCARGAS DE ARCO.

Los efectos adversos a la gente de los productos de descomposición del SF₆ fueron examinados primeramente por Camilli en 1952. ⁽¹³⁴⁾ Se identificaron como productos de descomposición el difluoruro de azufre, SF₂, el tetrafluoruro de azufre, SF₄, y en algunos casos el H₂S y el

ácido fluorohídrico HF. El decafluoruro de diazofre no fue encontrado, después de llevar a cabo la degradación de una mezcla de 10% de hexafluoruro de azufre con aire. Los resultados fisiológicos y los efectos de los experimentos se realizaron en ratas. Camilli demostró la reducción de la toxicidad mediante la exposición a la descarga de hexafluoruro de azufre en presencia de metales que fueran capaces de absorber subfluoruros.

Resultados cualitativos similares fueron obtenidos por Arams en 1957⁽¹³⁵⁾ y por Boudine en 1974.⁽¹³⁰⁾ Boudine expuso grupos de ratas por 1 y 2 horas a mezclas de productos de degradación de hexafluoruro de azufre con 20% de oxígeno. Las muestras del producto de descomposición; con alto circuito voltaico en presencia de materiales absorbentes esperados que menos del 0.01% de fluoruro de tionilo SOF_2 estaba presente. En otra muestra en un circuito con voltaje reducido, solamente tuvo trazas de las cantidades de productos de descomposición bajo estas condiciones no se observó ninguna dificultad respiratoria o cambio de conducta, la mortalidad siguió en cero y la patología anatómica llevada a cabo 24 horas y 1 semana después de la exposición no revelaron características ni lesiones a los pulmones. En esta muestra y en el equipo en servicio, al estar acompañados de materiales adsorbentes, no se encontró evidencia de materiales tóxicos.

LD_{50} Es la dosis letal al 50%. Esto significa: La dosis que causa la muerte por lo menos al 50% de una población animal experimental.

LD_{LO} Es la dosis letal mínima, o cantidad de sustancia que debe ser introducida en una o varias porciones por otro método que no sea inhalación, durante un periodo determinado de tiempo para producir la muerte en animales o humana.

TLV-TWA Es el valor límite de exposición y el promedio de tiempo según el peso. Esto es, un promedio de las concentraciones normales durante 8 horas de trabajo diario o 40 horas a la semana, a la que se puede estar expuesto día tras día sin ningún efecto adverso. En el presente trabajo todas las referencias al TLV se refieren a las concentraciones promedio ponderadas.

LC_{LO} (Concentración letal baja). La más baja concentración de la sustancia (en aire) que ha sido reportada como causa de muerte en humanos o animales. LC_{LO} 1200 ppm/ 1 hora en ratones y LC_{LO} 5000 ppm/ hora en conejos (NIOSH, 1982; Vernot 1977). Espesa que 100 ppm en 7 horas/durante un día o 5 días/ en una semana para ratas, conejos, puercos de guinea y changos fue tolerada cuando no se incrementaba en mortalidad y no se incrementa significativamente en lesiones, exámenes histológicos en los órganos principales. La toxicidad en humanos la reporta (Taxay, 1966).

V.B. PURIFICACION.

V.B. GENERALIDADES.

Los métodos de purificación descritos a continuación son los principales que se reportan en la literatura, aplicables todos ellos para la obtención de hexafluoruro de azufre ya sea a nivel laboratorio o industrial, así como para su regeneración.

Cuando se obtiene el hexafluoruro de azufre por cualquier método sus principales contaminantes son: decafluoruro de diazufre (S_2F_{10}), tetrafluoruro de azufre, - (SF_4), ácido fluorhídrico (HF), difluoruro de diazufre (S_2F_2), fluoruro de sulfurilo (SO_2F_2) y fluoruro de tionilo (SOF_2).

Por otro lado, los principales contaminantes del hexafluoruro de azufre usado son: aire, agua (H_2O), tetrafluoruro de carbono (CF_4), tetrafluoruro de azufre (SF_4), fluoruro de sulfurilo (SO_2F_2) y decafluoruro de diazufre (S_2F_{10}).

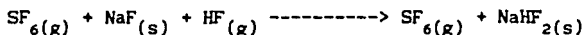
Con el objeto de conocer la eficiencia de los procesos de purificación, se evaluaron estos tanto cuantitativa como cualitativamente a partir de los análisis de las muestras antes y después de la purificación. Las impurezas encontradas en muestras de hexafluoruro de azufre son estables a 25°C, no es así cuando éstas se encuentran a 400°C, donde el decafluoruro de diazufre (S_2F_{10}) se descompone térmicamente en SF_6 y SF_4 .

Los diversos sistemas de purificación en su conjunto revelan un aceptable nivel de eficiencia tanto para la reducción del contenido de aire como para la eliminación de las impurezas tóxicas y corrosivas, llegándose a obtener un gas con una pureza del 99.97%. Esta pureza nos da la confianza y seguridad para poder emplear el hexafluoruro de azufre como agente aislante.

V.B.1. METODO DE PURIFICACION.

Yost y Claussen⁽¹³⁶⁾ diseñaron un pequeño sistema de purificación a nivel laboratorio el cual consiste en un tubo de cobre empacado con fluoruro de sodio anhidro (NaF) para eliminar el ácido fluorhídrico HF, seguido de una serie de contenedores para alto vacío enfriados con aire líquido para atrapar los productos volátiles, finalmente el SF_6 se burbujea en una trampa con alcohol etílico

enfriado con hielo seco, para absorber el posible remanente de impurezas que hayan quedado en él. En su trabajo no se cuantifica la pureza obtenida para el SF₆ con este sistema.

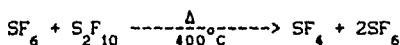


Generalmente para su purificación el SF₆, se hace pasar a través de una columna empacada con hidróxido de potasio (KOH) fundido con el objeto de eliminar la mayor cantidad de impurezas tales como, F₂, HF, SO₂ y fluoruros de azufre. Posteriormente el gas se pasa por una trampa fría (-60°C) para eliminar la mayor parte de su humedad, y a continuación a través de una columna de secado adicional empacada con cloruro de calcio (CaCl₂). Finalmente el SF₆ se colecta por solidificación⁽¹⁰⁰⁾

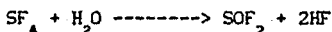
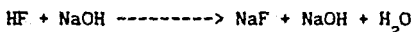
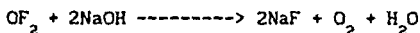
En 1947, Schumb⁽¹⁰¹⁾ perfeccionó su método para la purificación del SF₆ descrito anteriormente. Detectó que al producir el gas crudo de SF₆ como producto principal de la reacción, se producían cantidades considerables de ácido fluorhídrico (HF) y posiblemente difluoruro de oxígeno (OF₂) provenientes del generador de flúor. Además se formaban una cantidad variable de fluoruros de azufre, como monofluoruro de azufre (S₂F₂), tetrafluoruro de azufre (SF₄) y decafluoruro de diazufre (S₂F₁₀) durante el proceso de reacción del azufre con el flúor, más restos de aire, el cual no se eliminaba completamente del sistema. La purificación del gas crudo se llevó a cabo en un sistema diseñado en tres etapas, las cuales se describen a con

tinuación.

1.- El gas crudo pasa a través de un tubo de níquel o de una aleación de monel, (70% Ni, 30% Cu) calentado eléctricamente a 400°C para pirolizar el S₂F₁₀ en SF₄ y SF₆. La eficiencia de este proceso resulta ser superior al 99% de regeneración de hexafluoruro de azufre SF₆ a partir de S₂F₁₀. (137)



2.- El gas pasa posteriormente por una torre empacada con cobre granular en donde se suministra un rocío de agua a través de un tubo perforado en forma de "S". En seguida se pasa por una columna de acero empacada con carbón, y luego por un burbujeador de gases conteniendo una solución de hidróxido de sodio 1N (NaOH). Los fluoruros hidrolizables (S₂F₂ y SF₄) junto con el ácido fluorhídrico (HF) son eliminados de la mezcla gaseosa en esta etapa.



3.- El gas pasa por tres torres de secado empacadas respectivamente con sosa cáustica sólida, óxido de bario poroso y pentóxido de fósforo soportado en lana de vidrio. Finalmente el hexafluoruro de azufre SF_6 pasa por una trampa fría, enfriada con nitrógeno líquido, para atrapar gases inertes condensables.

Los métodos de purificación descritos anteriormente son los principales que se mencionan en la literatura, aplicables todos ellos para la obtención de hexafluoruro de azufre ya sea a un nivel laboratorio o industrial, llegándose a una pureza mayor del 99.97%.

Schumb, Trump y Priest⁽¹³⁸⁾ conociendo la aplicación industrial del hexafluoruro de azufre probaron tres torres de purificación diferentes, las cuales estaban empacadas con fluoruro de sodio, óxido de bario poroso y - alúmina activada de 4 a 8 mallas. De los tres compuestos encontraron que la alúmina activada era el que absorbía una parte considerable de las impurezas con propiedades ácidas y oxidantes. Sus evaluaciones se llevaron a cabo con una solución de yoduro de potasio (KI) en acetona anhidra. Aunque no reportan la pureza obtenida, la consideran como aceptable, alrededor del 98%.

V.C. ESPECIFICACIONES Y PRUEBAS DE ACEPTACION.

V.C.1. ESPECIFICACIONES.

El hexafluoruro de azufre nuevo debe cumplir con ciertas características normalizadas para su utilización en equipos eléctricos de alta tensión.

Existen muchas características que no están todavía normalizadas, por no existir un acuerdo entre los fabricantes y los usuarios del gas SF₆, las cuales son:

- 1) Temperatura de sublimación
- 2) Temperatura de niebla
- 3) Presión crítica
- 4) Densidad crítica
- 5) Presión de vapor
- 6) Flamabilidad en el aire
- 7) Volumen específico
- 8) Tensión de ruptura dieléctrica
- 9) Factor de potencia
- 10) Constante dieléctrica

Al hacer una comparación tanto de la norma ASTM⁽¹⁴³⁻¹⁴⁶⁾ como de la IEC,⁽¹³⁹⁻¹⁴²⁾ se observa que los valores de ambas no se diferencian notablemente: por lo que un primer intento para poder especificar el SF₆ que adquiere el usuario podría ser tomar los valores más adecuados de ambas normas.

V.C.2. MUESTREO.

Aunque es deseable que la muestra pase directamente del equipo eléctrico al aparato de prueba, sin embargo, esto no es posible, debido al lugar de instalación de los equipos eléctricos, por lo que es necesario utilizar cilindros de acero inoxidable intermedios de capacidad entre 80 y 100 litros para realizar las pruebas de control del SF₆.

Los cilindros deben utilizarse exclusivamente para el manejo del gas SF₆. Cuando se sospeche de cualquier contaminación se recomienda purgar el cilindro con el gas nuevo y posteriormente calentarlo a válvula abierta a una temperatura de 100°C y en seguida evacuarlo con una bomba de vacío.

Los cilindros muestreadores deben enjuagarse por lo menos 2 veces con el gas a muestrear. Se recomienda al

macenar los cilindros muestreadores, con gas nuevo, a una presión ligeramente superior a la atmosférica. Antes tomar la muestra el cilindro muestreador debe evacuarse con una bomba de vacío. Las conexiones utilizadas deben ser de - acero inoxidable.

V.C.3. PRUEBAS DE ACEPTACION.

Estos métodos cubren las pruebas que se le hacen al gas hexafluoruro de azufre nuevo, que se utiliza como aislante, refrigerante y un medio para extinguir el arco eléctrico. Para su uso en la industria eléctrica se refieren invariablemente a las especificaciones de compra del gas SF₆.

CARACTERISTICA	NORMA	NORMA
	IEC 376-71	ASTM D-2472-71
Densidad a 20°C y 760 torr en g/l	6.16	---
Temperatura crítica en °C.	45.6	---
Peso molecular	---	146 ⁺ 2%
Punto de rocío a 1 atm., en °C.	-42 máx.	-45 máx.
Contenido de humedad por peso - en ppm.	---	71 máx.
Contenido de aire por peso en %	0.05 máx.	0.05 máx.
Contenido de tetra- fluoruro de carbono por peso en %	0.05 máx.	0.05 máx.
Acidez expresada como HF por peso en ppm.	0.3 máx.	0.3 máx.

CARACTERISTICA	NORMA IEC 376-71	NORMA ASTM D-2472-71
Fluoruros hidro- lizables expresada como HF por peso en ppm.	1.0	----

Toxicidad (Colo- cando 5 ratones en atmósfera de 79% SF ₆ y 21% de aire) por 24 Horas.	Debe permanece con vida	Debe permanecer con vida

No obstante el gran número de pruebas que son necesarias para conocer las características del hexafluoruro de azufre nuevo, el usuario generalmente cuenta tan sólo con el equipo para hacer la prueba de punto de rocío. Esta prueba por lo pronto se recomienda realizar a en cada uno de los cilindros con gas SF₆ que se vaya a utilizar.

V.C.4. PRUEBAS PARA EL CONTROL DEL SF₆ EN SERVICIO.

Las partes que determinan la vida útil del equipo eléctrico son sus aislamientos, por lo tanto, juega un papel importantísimo poder evaluar el deterioro del hexafluoruro de azufre con el tiempo y determinar el momento en que es necesario regenerarlo o cambiarlo antes de que se dañe el equipo eléctrico.

Las pruebas para el control del hexafluoruro de azufre en servicio se realizan con la finalidad de detectar principalmente la presencia de humedad, ácidos, aire y productos de arqueo, los cuales dañan al equipo eléctrico.

Es necesario tomar en cuenta que algunas impurezas se encuentran presentes en el gas nuevo, como resultado del proceso de manufactura. Otras se generan por las descargas eléctricas durante la operación del equipo eléctrico. Su importancia varía considerablemente dependiendo de la naturaleza del equipo y de las medidas tomadas por el fabricante en el diseño del mismo.

No existen reglas precisas concernientes a los límites aceptables de impurezas en el gas SF₆ en servicio, ya que dependen del diseño y localización del equipo: distancia mínima de flameo, longitud de la trayectoria de fuga, la existencia de arcos eléctricos dentro del tanque, la

naturaleza de los materiales que están en contacto con el gas, filtros absorbentes, etc. Sin embargo, la experiencia dará los límites promedio máximos aceptables para decidir en un momento dado, si el gas SF₆ es necesario regenerarlo o reemplazarlo.

Desde el punto de vista de investigación existen muchas pruebas que podrían realizarse para el control del SF₆ en servicio, pero el uso de todas ellas por lo general es impráctico.

Con respecto a la frecuencia de realización de las pruebas para el control del gas SF₆ en servicio, se recomienda utilizar el criterio siguiente:

1. Cada 3 meses durante el primer año de servicio.
2. Cada 6 meses durante el segundo año de servicio.
3. Posteriormente deben realizarse anualmente.

Las pruebas que se consideran adecuadas para evaluar las características del SF₆ en servicio, son:

1. Punto de rocío
2. Contenido de oxígeno
3. Acidez
4. Fluoruros hidrolizables

1. Punto de rocío.- Es la temperatura mínima la cual el vapor de agua puede permanecer en estado gaseoso. Por medio de esta prueba es posible conocer el contenido de humedad del gas SF₆ tomando en cuenta la presión de prueba.

Aunque no existe un valor límite normalizado del contenido de humedad en un equipo eléctrico en servicio, se recomienda mantenerlo abajo de 300 ppm de agua por volumen, a una presión de 1 atmósfera (14.7 lb/pulg.²), lo que equivale a punto de rocío aproximado de -26°C medido a la misma presión, para que pueda continuar en servicio.

Generalmente en el campo se realiza la prueba de punto de rocío a la presión nominal que posee el equipo eléctrico en sus diferentes compartimientos, la cual difiere de la presión atmosférica.

2. Contenido de oxígeno.- El contenido de oxígeno debe mantenerse bajo para evitar el deterioro de los productos ácidos y de esta forma la corrosión de las partes metálicas. El gas oxígeno puede introducirse accidentalmente como resultado de la existencia de fugas en las bombas durante la transferencia del gas SF₆ al equipo eléctrico o por procedimientos inadecuados de manejo. De aquí la importancia de esta prueba, que permite mantener al SF₆ por debajo del límite máximo aceptable para que el equipo continúe en servicio sin que sufra daño.

3. Acidez.- Es la concentración de ácidos presentes en el gas hexafluoruro de azufre en partes por millón por peso, calculadas como ácido fluorhídrico. Durante la degradación del gas SF₆ en presencia de un arco eléctrico, humedad y otros materiales que forman ácidos; los

cuales afectan a los materiales que que constituyen el -
equipo eléctrico. No obstante, que no existe un valor nor-
malizado es necesario realizar esta prueba.

4. Fluoruros hidrolizables.- Es la cantidad de
fluoruros hidrolizables en el gas hexafluoruro de azufre
expresada en partes por millón en masa. Estos fluoruros se
forman durante el proceso de degradación del gas SF₆. No
existe todavía un valor normalizado.

CONCLUSIONES.

De todo lo expuesto hasta aquí se puede concluir lo siguiente:

El hexafluoruro de azufre es un compuesto de gran interés tecnológico, principalmente por su empleo como gas dieléctrico para equipos de muy alto voltage, que es su principal aplicación desde un punto de vista cuantitativo.

Las mismas propiedades que hacen utilizable al hexafluoruro de azufre como dieléctrico, es decir, estabilidad química y térmica aunadas a la alta afinidad electrónica de sus productos de fragmentación en el arco, lo hacen también aplicable como gas rectivo en los procesos de eroción iónica utilizados en la industria electrónica para la producción de microcomponentes, así como gas activo en ciertos tipos de láseres. Se emplea adicionalmente, por su naturaleza gaseosa y escaso efecto de memoria en las distintas partes de los espectrómetros de masas, como patrón en el análisis isotópico de azufre.

Por el lado de su obtención se puede decir que es conceptualmente muy simple, especialmente en los métodos directos, por lo que no debe plantear dificultades mayores a nivel industrial y menos aun a nivel de laboratorio. Las principales dificultades radican en el manejo de

flúor gaseoso, lo que es un inconveniente salvable si se cuenta con personal adecuadamente capacitado, y la necesidad de utilizar materiales y componentes resistentes a la corrosión por flúor, los cuales si bien son costosos se consiguen libremente en el mercado internacional y la inversión necesaria quedaría absorbida por el valor comercial del producto obtenido.

La caracterización química de materias primas y del producto final está bien establecida, las técnicas analíticas empleadas, cromatografía de gases y espectrofotometría infrarroja, son de razonablemente amplia difusión tanto en la industria como en los laboratorios químicos y finalmente los ensayos analíticos a realizar son fácilmente sistematizables. Adicionalmente los sistemas de purificación y de regeneración del producto, son de manejo sencillo, pueden fácilmente formar parte del propio sistema de síntesis y proporcionan un producto de alta pureza.

De todas estas consideraciones finales se deduce la factibilidad e importancia de obtener este producto en nuestro país, tanto a nivel industrial como a nivel laboratorio con fines de investigación sobre nuevas aplicaciones. La propuesta de una obtención a nivel industrial queda fuera de los objetivos de este trabajo, aunque bien pudiera sentar las bases para un estudio de la misma.

La obtención a nivel laboratorio es claramente factible en el laboratorio de Química de Materiales del Centro de Instrumentos de la UNAM, al contar con los equipos y materiales necesarios para la síntesis del SF₆ y con

personal experimentado en el manejo del flúor elemental y en las técnicas analíticas referidas para su caracterización. El interés de este trabajo radicaría en realizar estudios del hexafluoruro de azufre dirigidos a la búsqueda de nuevas aplicaciones, a la vez que podría colaborar al desarrollo de proyectos externos basados en las aplicaciones ya conocidas.

REFERENCIAS.

1. Moissan, H. *Comp. Rend.* 102, 1534 (1886); 103, 202-256 (1886); Gmeling Handbuch der anorganischen Chemie System 5, 8th ed., Deutsche Chemische Gesellschaft, Verlag Chemie, Berlin, Ger., (1926) 4-16.
2. Greenwood N. N. and Earnshaw A. Chemistry of the Elements, (1984) 922-923. 1st ed.
3. Gentilecore J. F., Triolo M. . Triolo, and Woytek A. J. *Plast. Eng.* 34 (9), 40 (1978).
4. Fingers G. C. in Stacey M., Tatlow J. C., and Sharpe A. G., eds. Advances in Fluorine Chemistry, 2, Butterworths, London, Eng., (1962).
5. Fluorine, Mineral Commodity Profiles, MCP-20, U.S. Bureau of Mines, Washington, D.C., Aug. (1978).
6. "Fluorine" in D. N. Lapedes, ed., Encyclopedia of Science and Techonology, 5, McGraw-Hill, New York, (1977) 389-393.

7. Tompkins J. F. et al., The Properties and Handling of Fluorine, Technical Report No. ASD-TDR-62-273, Air Product & Chemicals, Inc., Allentown, Pa., (1963).
8. Stamper I. G. and Barrow R. F., Trans. Faraday Soc., 54, 1592 (1958).
9. Johnson D., Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, New York, (1968), 158.
10. Muderties E. L. and Tullock C. W. in Jolly W. L., ed., Preparative Inorganic Reactions, 2, Interscience Publishers, New York, (1965) 243.
11. Hanic F. et al., Acta Chim. Acad. S. A. Hung 32, 309 (1962); Chem. Abstr., 58, 3977f (1963).
12. Haendler H. M. et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 2177 (1954).
13. Godwin T. W. and Lorenzo C. F. "Ignition of Several Metals in Fluorine", Paper No.740, American Rocket Society, 113th Annual Meeting ARS, New York, Nov.-17- 21, (1958).
14. Greenwood N. N. and Earnslaw A., Chemistry of The Elements, Pergamon Press, 1st ed., (1984), 391-392.

15. Streng A. G., Chem. Rev., 63, 607 (1963).
16. Dmitrievskii V. A., Cherednikoy V. N., and Illin E. K., Khim Vys. Energ. 7 (3), 206 (1973).
17. Nikitin I. V. and Rosolovsky V. Ya., Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 7, 1464 (1970).
18. U.S. Pat 3,304,248 (Feb. 14, 1967), Fullan H. T. and Scklemlan H. V.
19. Elverum G. W., Jr., and Doeschev R. N., J. Chem. Phys., 20, 1834 (1952).
20. Classen H. H., Sleig H., and Mslm J. G., J. Am. Chem. Soc., 84, 3593 (1962).
21. Weaver E.E., Weinstock B. and Knop C. P., J. Am. Chem. Soc., 85, 111 (1963).
22. Grosse A. V. et al., Chem. Eng. News, 41, 47 (Jan. 7, 1963).
23. Morrow S. I. et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 5301 (1960).
24. Bigelow L. A., "The Action of Elementary Fluorine Chemistry", I, Academic Press, Inc., New York, Ch. 11, 377-378 (1950).
25. Hadley E. H. and Bigelow L. A., J. Am. Chem. Soc., 62, 3302-3303 (1940).

26. Tyczkowski E. A. and Bigelow L. A., J. Am. Chem. Soc., 77, 3007-3008 (1955).
27. Kellogg L. K. B. and Cady G. H., J. Am. Chem. Soc., 70, 3986-3990 (1948).
28. Fukuhara N. and Bigelow L. A., J. Am. Chem. Soc., 63, 788 (1941).
29. Stull D. R. and co-eds., JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS37, U.S. Government Printing Office, Washington D. C., June (1971), and sub-sequent revisions.
30. Freon Fluorocarbons, B-2, E. I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., (1969).
31. Hudlicky M., Chemistry of Fluorine Compounds, 2nd ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, Eng., (1976).
32. Schmidt H. W., Design and Operating Criteria for Fluorine Disposal by Reaction with Charcoal, NASA Memo 1-27-59E, National Aeronautics and Space Administration, Washington D. C., (1969).
33. Fusaro R. L. and Silney H. E., Graphite Fluoride: A New Solid Lubricant, NASA Technical Memorandum X-52624, National Aeronautics and Space Administration, Washington D. C., (1969).

34. Hunger H. F. and Keymack G. J., J. Electrochem. Soc., 120, 1161 (1973).
35. Shenk P. W. and Thummler V., Z. Elektrochem. 63, 1002 (1959).
36. Meyer B., Chem. Rev. 76, 367 (1976).
37. Wiewiorowski T. K. and Touro F. J., J. Phys. Chem. 70, 3528 (1966).
38. Schmitd M., Angew. Chem., 12, 445 (1973).
39. Meyer B., Sulfur, Energy, and Environment, Elsevier Publishing Co., New York, (1977).
40. Steudel Von R., Z. Anorg. Allg. Chem. 478 - 139 (1981).
41. Steudel Von R. and Mausle H. J., Z. Anorg. Allg. Chem., 478, 156 (1981).
42. Mausele H. J. and Steudel Von R., Z. Anorg. Allg. Chem., 478 177 (1981).
43. Preuner G. and Schupp W., Z. Phys. Chem., (Leipzig) 68, 129 (1909).
44. Braune H., Peter S., and Neveling V., Z. Naturforsch Teil, 6 A, 32 (1951).

45. Berkowitz J. and Marquart J. R., J. Chem. Phys., 39, 275 (1963).
46. West W. A. and Mensies A. W. C., J. Phys. Chem., 33, 1880 (1929).
47. G. Fouritier, Compt. Rend., 218, 194 (1944).
48. Neumann K., Z. Phys. Chem., 171 A, 416 (1934)
49. Farelli R., J. Am. Chem. Soc., 72, 4061 (1950).
50. Washburn E. W., ed., International Tables of the Numerical Data of Physics, Chemistry and Technology (ICT), 1-7, McGraw-Hill Book Co., New York, (1926-1930).
51. P. C. L. Thorne and A. M. Ward, Inorganic Chemistry, 3rd ed., Nordeman Publishing Co., Inc., New York, 6 (1939).
52. Tuller W. N., ed. The Sulphur Data Book, McGraw-Hill Book Co., New York, (1954).
53. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on - Inorganic and Theoretical Chemistry, 10, John Wiley & Sons, Inc., New York; 27 (1930).
54. Senning A., Die Schwefelurg Organischer Verbindungen, Chemisches Institut der Universitat Aarhus, Denmark.

55. Mason D. B., Ind. Eng. Chem. 30, 740 (1938).
56. Thompson R. B. and MacAskill D., Chem. Eng. Prog., 51, 3691 (1955).
57. Forbath T. P., Trans. AIME, 196, 811 (1953).
58. Kaler T., Eng. Min. J., 155 (7), 88 (1954).
59. Potts H. R. and Lawfors E. G., Trans. AIME, 58, 1 (1949).
60. Eng. Min. J., 155, (9), 142 (1954.).
61. Argall G. O., Jr., World Min., 18 (March 1967).
62. Chem. Eng., 31 (Dec. 5, 1980).
63. Sulphur 80 (1969).
64. Sulphur 147 (1980).
65. "SF₆ News Montedison"., Manual de uso, Montedison (1968).
66. Kirk Othmer, "Enciclopedia de tecnologia Quimica", 9, 674-679, (1979).
67. Specht H., Brubach H., Science, 114, 662-663, (1951). Inhalation of SF₆.
68. Sidgwick The Electronic Theory of Valency Oxford, 62 (1927).

69. Sugden, "Parachor and Valency" London, 136 (1930).
70. Klemm, and Henckel, Z. Anorg. Chem 73, 207 (1932).
71. Schumb W. C. "Preparation and properties of SF₆" Ind. Eng. Chem. 39, 421-423, (1947).
72. Watson and Ramaswamy, Proc. Roy. Soc. - (London), 143A, 558 (1934); 156, 144 (1936).
73. Charlton and Copper; Gen Elec. Rev., 40, 438 (1937).
74. Hokberg; Elektrichestvo, (1947), No. 3, 15; Hokberg and Oksman; J. Phys. (U.S.S.R.), 5, 39 (1941); Hokberg, Reinov, and Gliking; J. = Tech. Phys. (U.S.S.R.), 12, 8 (1942); Hokberg and Sandberg; Ibid. 65; Compt. Rend. Acad. = Sci. (u. S.S. R.) 53, 511 (1946)
75. Dienemann, H., "Material Functions of sulphur hexafluoride, J. Phys. D. Appl. Phys. 16 1651-1671, (1983).
76. Frost, L. S. y R. W. Liebermann, "Composition and Transport Properties of SF₆ and Their use in a Simplified Enthalpy Flow Arc. Monel", Proc. IEEE, 59, (4) 474-485, (1971).

77. Ramos, J. y Aguilar J., Recopilación bibliográfica del arco en interruptores de SF₆, (Informe interno IIE/30/32/2170-01/P/87).
78. Circuit Interruption. Theory & Techniques, T. E. Browne. ed., Marcel Dekker. Inc., Nueva York, (1984).
79. Edelson, D., C. Bieling, and G. Kohman, Ind. Eng. Chem. 45, 2094 (1953).
80. Thorburn, R., Nature 175, 423, (1955).
81. Leeds, W., Brown F. and Strom A. AIEE Trans. 76, 906 (1957).
82. Gerasimov, B. and Sidorkina T., Zhurnal Prikl Khim. 37, 2063, (1964).
83. Miyamoto, T. and a. Kamatani; Mitsubishi, Lab. Rep. 6, 175 (1965).
84. Miyamoto T., Kamatani A., and Gotoh M., Mitsubishi Denki, Lab. Rep. 5, 321 (1964).
85. Manion, J., Philosophos J. and Robinson M. = IEEE Trans. Electr. Insul. EI-2, 1 (1975).
86. Becher, W. and Massonne J., Elektrotech Z.-A 91, 605 (1970).
87. Tokuyama, S., Yushioka Y., Nakazima F. and

- Arikawa Y., 2nd Int. Conf. on gas Discharges, IEE Conf. Publ 90, 200 (1972).
88. Hirooka, K., Kuwahara H., Noshiro M. and Y. Jitsugiri, Elec. Eng. Japan 95, 14 (1975).
89. Vijn, A. K., IEEE. Trans. Electr. Insul. EI. 11, 157 (1976).
90. Bartáková, B., Krump J. and Vosalik V., = Electrotechnický Obzor. Prague, 67, 230 - (1978).
91. Diebold, G. and Facdden D. Mc., Rev. Sci. Instrum. 50, 157 (1979).
92. Kulsetas, J. A. Rein, and P. A. Holt, Program of The International Meeting on High Voltage Metal - Enclosed Gas -Insulated Substations (GIS) Liège, November (1979).
93. Castonguay, J., Conf. Record 1980 IEEE Int. Symposium on electr. Insul., June 9 -11, Boston.
94. Van Brunt, R. J. and Leep D. A., in Gaseous Dielectrics III (L. G. Christophorous, Ed.), Pergamon Press, New York, 402-409 (1982).
95. Moissan and Lebeau; Compt. rend., 130, 865 - (1900); Ann. Chim. Phys., (7) 26 147 (1902).

96. Schumb W. C. and Gamble E. L; "The Preparation of sulfur hexafluoride and some of its - Physical properties". J. Am. Chem. Soc. 52, 4320 (1930).
97. Watson and Ramaswamy, Proc. Roy. Soc. (London), 143-A, 558 (1934); 156, 144 (1936)
98. Charlton and Cooper; Gen. Elec. Rev. 40, 438 (1937).
99. Hokberg; Elektrichestvo, (1947), No. 3, 15; Hokberg and Oksman; J. Phys. (U.S.S.R.), 5, 39, (1941); Hokberg, Reinov., and Gliking; J. Tech. Phys. (U.S.S.R.), 12, 8 (1942); Hokberg and Sandberg; Ibid., 65; Compt. Rend. Acad. Sci. (U.S.S.R.) 53, 511 (1946).
100. Schumb Walter C. and Gambkle E. Lee The preparation of sulfur hexafluoride and some of its physical properties. J. Am. Chem. Soc. 52, 4302-4308 (1930).
101. Schumb Walter C. Preparation and properties of sulfur hexafluoride. Industrial and Engineerig chemistry 39 No.3 421-423 (1947).
102. Cochet-Muchy M.M. Bernard et Cuer J.P. - Procédé de préparation de l'hexafluorure de soufre. (1966). Pat. 1,445,502.
103. Jaccaud, Michel, Ducouret, Andr Jean François.

Procédé continu de fabrication de -
l'hexafluorure de soufre dans un réacteur à
flamme. (1983). Pat. 0087338.

104. Eugene H. Man Newark Del. Electrolytic
preparation of sulfur hexafluoride. (1959).
Pat. 2,904,476.
105. Lothar Heinrich. Process for the production of
sulfur hexafluoride. (1976). Pat. 1075,525.
106. Lagemann R. T. Y E. A. Jones. Journal of
Chemical Physics, 19, (5), 534 (1951).
107. Levin I. W. y Berney C. V. Journal of Chemical
Physics, 44, (7), 2557 (1966).
108. Otero y Barcelo. Anal. Real. Soc. Espan Fis.
y Quim. 53B, 195, (1957).
109. Edelson D. J. Am. Chem. Soc., 74, 262, -
(1952).
110. Perkins W. D. y Wilson M. K. Journal of
Chemical Physics, 20 (11), 1791,
(1952).
111. O'loane J. K. y Wilson M. K. Journal of
Chemical Physics, 23, (7), 1313 (1955).
112. Polo S. R. y Wilson M. Journal of Chemical
Physics, 20, 1183 (1952).

113. Kyryacos G. y Boord C. E. Anal. Chem. 29 (5), 787 (1957).
114. Chang T. L. J. Chromatog. 37, 14-26 (1968).
115. Obermiller E. L. y Charlier G. O. Anal. Chem. 39, 397 (1967).
116. Burke D. E., Williams G. C. y Plank C. A. = Anal. Chem., 39 (4), 911 (1967).
117. Campbell R. H. y Guozinowicz B. J. Anal. Chem., 33 (7), 843 (1961).
118. Lysyj I. y Newton P. R. Anal. Chem., 35 (1), 90, (1963).
119. Gregory N. L. Nature, 196, 162, (1962).
120. Truhaut, R., Boudéne C. and Cluet J. L. Arch. Mal. Prof. 34, 581 (1973).
121. NIOSH, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (R. J. Lewis and R. L. Tatken, Eds.), National Institute for Occupational Safety and Health, (1982).
122. Lester, D. and Greenberg L. A. Arch. Indust. Hyg. Occup. Med. 2, 348, (1950).
123. Clayton, J. W., J. Occupat. Med. 4, 262, - (1962).

124. Troshikhin, G. V. Isaakyan and L. A. =
Oksibioticheski Anoksibioticheskie Protessy
Eksp. Klin. Patol., 211, (1975).
125. Jones, H. A., Davies E. E. and Hughes J. M.
Bull. Eur. Physiopathol. Respir. 18, 391, -
(1982).
126. Sackner, M. A., Rao A. S., Birch S., Atkins
N., Gibbs L. Gibbs, and Davis B., Chest 83 137
(1982).
127. Hey, E. N. and Price J. F. J. Physiol. (Lond.)
330, 429, (1982).
128. NIOSH Registry of Toxic Effects of Chemical
Substances (Lewis R. J. Sr., Ed.), National
Institute for Occupational Safety and Health,
(1978) Edition.
129. Dupont, Dupont Organic Chem. Dept. Bull. 20, 1
(1962).
130. Boudéne, C., Cluet J. L., Keib G. and Wind G.
Rev. Gen Electr., June 45, (1974).
131. Vernot, E. H., MacEwen J. D., Haun C. C. and
Kinkead E. R. Toxicol. Appl. Pharmacol. 42,
417 (1977).
132. Taxay, E. P., J. Occup. Med. VIII, 425 (1966).

133. Waldbott, G. L., Acta Medica Scandinavica 174, Supplementum 400, 1-42 (1963). Greenberg, L. A. and D. Lester, Arch. Ind. Hyg Occupational Med. 2, 350, (1950).
134. Camilli, G., Gordon G. and R. Plump, AIEE - Trans. 71, 348 (1952).
135. Arams, F., Freundlich M. and Peyser Final - Report on Use of Sulfur Hexafluoride as a - Microwave Dielectric Medium, Armed Services Technical Information Agency Document No. AD-131334 (1957).
136. Yost D., Claussen W. "The thermochemical constants of the hexafluorides of sulfur, selenium and tellurium" J. Chem. Soc., 55, - 885-891 (1933).
137. Emeleus H., Tittle B. "Synthesis of pentafluoruro sulphur chloride and sulphur oxide tetrafluoride in the microwave discharge" J. Chem Soc., 1644-1647, (1963).
138. Schumb W., Trump J. and Priest G., "Effect of high voltage electrical discharge on SF₆", Ind. Eng. Chem., 41, 1348-1351, (1949).
139. Norma IEC publ. 376 (1971). Specification and acceptance of new sulphur hexafluoride.

140. Norma IEC publ. 376A (1973). First Supplement: Section Thirteen: Mineral oil content.
141. Norma IEC publ. 376B (1974). Second Supplement: clause 26.
142. Norma IEC publ. 480 (1974). Guide to the checking of sulphur hexafluoride (SF_6) taken electrical equipment.
143. Norma ASTM D-2472-1971. Standard specification for sulphur hexafluoride.
144. Norma ASTM D-2029-2968. Standard method of test for water vapor content of electrical insulating gases by measurement of point.
145. Norma ASTM D-2284-1968. Standard test method for acidity of sulphur hexafluoride.
146. Norma ASTM D-2685-1971. Standard test method for nitrogen and carbon tetrafluoride in sulphur hexafluoride by gas chromatography.