

**Universidad Nacional de Ingeniería**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y MANUFACTURERA**



**« DESARROLLO DEL PROCESO DE OBTENCION  
DEL AMARILLO DE ZINC, TIPO I »**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE :**

**Ingeniero Químico**

**GLADIS CORONADO CACSIRE**

**MIGUEL TAKEDA TANIMOTO**

**PROMOCION 87 - 2**

**LIMA - PERU**

**1989**

A mis Padres, mis hermanos,

Y en especial al movimiento de  
Encuentros de Promoción Juvenil  
(E.P.J.).

GLADIS.

A mi Madre, que en paz descansa

A mi Padre, mi Hermano,

Y a Jenny.

MIGUEL.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de esta tesis desean expresar su enorme gratitud a cada una de las siguientes personas por su colaboración, que hicieron posible la presente Investigación:

Al Ing. Erik Juscamaita por su constante dedicación y valiosa asesoría que día a día hicieron realidad el objetivo de nuestra tesis.

A la Ing. Eugenia Médico por su ayuda desinteresada y amistad brindada, quien nos motivó a realizar y poner todo nuestro esfuerzo en este tipo de investigación.

A la Compañía Tecnoquímica, en la persona del Ing. Luis Acuña, el apoyo y recomendaciones otorgadas para este proyecto.

A nuestros padres por la confianza depositada en nosotros y la educación que nos brindaron fruto de su amor.

## I N D I C E

- I. INTRODUCCION
- II. RESUMEN Y CONCLUSIONES
- III. ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA
  - 3.1 NATURALEZA QUIMICA
    - 3.1.1. OXIDO DE ZINC
    - 3.1.2. DICROMATO DE POTASIO
    - 3.1.3. ACIDO CLORHIDRICO
- IV. ESTUDIO DEL PRODUCTO
  - 4.1 RESEÑA HISTORICA
  - 4.2 NATURALEZA QUIMICA
    - 4.2.1. ACCION ANTICORROSIVA
  - 4.3 ESPECIFICACION
  - 4.4 UTILIDAD
- V. NIVELES DE PRODUCCION Y CONSUMO EN EL PERU
  - 5.1. ASPECTOS GENERALES
  - 5.2. DEMANDA ACTUAL O HISTORICA



5.3. DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA

5.4. ASPECTOS LEGALES DE CONSUMO

## VI. ESTUDIO DEL PROCESO A NIVEL DE LABORATORIO

6.1. SELECCION DEL PROCESO

6.2. PROCESO DE PRODUCCION ESTUDIADO

6.3. ANALISIS DE MATERIA PRIMA.

6.4. OBTENCION DEL PRODUCTO EN LABORATORIO

6.4.1. GENERALIDADES. PROCEDIMIENTO SEGUIDO

6.4.2. DESCRIPCION DEL EQUIPO USADO.

6.4.3. AMASADO DEL OXIDO DE ZINC

6.4.4. REACCION QUIMICA. ESTUDIO DE LA  
INFLUENCIA DE FACTORES

a. EFECTO DE LA TEMPERATURA

b. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LOS  
REACTANTES

c. EFECTO DEL pH

d. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION

e. EFECTO DE LA AGITACION

f. SELECCION DE LA MEJOR ALTERNATIVA

6.4.5. LAVADO DEL PIGMENTO

6.4.6. FILTRACION DEL PIGMENTO

6.4.7. SECADO DEL PIGMENTO

## VII. DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA OBTENCION DEL PRODUCTO

## 7.1. DISEÑO DE EQUIPO

7.1.1. DISEÑO DEL MEZCLADOR

7.1.2. DISEÑO DEL REACTOR

7.1.3. DISEÑO DEL FILTRO

7.1.4. DISEÑO DEL SECADOR

7.1.5. DISEÑO DEL MOLINO

7.1.6. OTROS EQUIPOS

7.2. DISPOSICION DE EQUIPO

7.3. COSTO DE LA PLANTA PILOTO

7.4. EL COSTO DE FABRICACION DEL PRODUCTO

ANEXOS

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

En un país altamente importador como el nuestro, y considerando la creciente necesidad de contar con bienes para el consumo final y bienes de capital propio, es necesaria la investigación de una tecnología que permita cubrir parte de estas necesidades, y ver así la gran importancia que reviste la sustitución de nuestros más altos renglones de importación, como medio para lograr el desarrollo económico e industrial.

El presente trabajo tiene por objetivo principal la obtención del pigmento inorgánico conocido como el amarillo de zinc, tipo I. A partir de las materias primas de menor costo, se establecerán las operaciones y procesos que mejor se adecuen técnica y económicamente a una planta piloto, considerando la proyección a mayor escala.

De los diversos procesos se seleccionará la más favorable, a la cual se le hará un estudio de los

factores que afecten a la reacción. Además se tomará en cuenta el comportamiento de las operaciones involucradas en el proceso.

Se diseñará una planta piloto como uno de los primeros pasos a una planta industrial, considerando los equipos más sencillos, y de menor costo posible.

Este pigmento es muy utilizado en la industria de pinturas, pues ha demostrado ser buen protector del aluminio, magnesio y sus aleaciones, así como también para los metales ferrosos y construcciones de acero. Soporta medios bastante agresivos como es el de la aviación y el marítimo.

Es con el deseo de colaborar con el progreso de nuestro país que realizaremos este estudio y confiamos que este aporte impulsará a otros proyectos que cumplan con los requerimientos de la industria actual peruana.

## CAPITULO II

### RESUMEN Y CONCLUSIONES

#### RESUMEN

##### 1. OJETIVO

El objetivo de esta tesis es la determinación de las condiciones de operación para la obtención del pigmento Amarillo de Zinc, así como el diseño de una planta piloto para su producción.

##### 2. NATURALEZA Y USO DEL AMARILLO DE ZINC

El amarillo de zinc es un pigmento inorgánico cuya estructura corresponde a un cromato de zinc y potasio hidratado. La reacción química tomada como base para su producción es:



Amarillo de Zinc

El uso principal de este pigmento está dirigida al campo de las pinturas anticorrosivas, actuando como el componente inhibidor de la corrosión.

### 3. MATERIA PRIMA

Como materia prima en la producción del Amarillo de Zinc se utilizó el óxido de zinc ( $ZnO$ ), ácido clorhídrico al 33% ( $HCl$ ) y dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), siendo los dos primeros de origen nacional.

### 4. ESTUDIO EN LABORATORIO

Mediante un estudio en laboratorio se determinaron que las condiciones adecuadas para la síntesis del pigmento son:

Temperatura de reacción : 20-25°C

Concentración de los reactantes :

-  $ZnO$  : 34.5 % (peso  $ZnO$ /peso total react.)

-  $K_2Cr_2O_7$  : 54 % (peso  $K_2Cr_2O_7$ /peso total react.)

- Acido Clorhídrico : 0.18 mol/lit. solución react.

Tiempo de reacción : 6 hrs.

## 5. DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO

Las operaciones necesarias en el proceso de fabricación del Amarillo de Zinc son : amasado del óxido de zinc, reacción química, lavado del pigmento, filtración, secado y molienda. Basados en lo anterior y en el estudio en laboratorio, se diseñó una planta piloto con una capacidad de 25 Kg. de pigmento por ciclo de operación, con el empleo de los siguientes equipos :

- Mezclador tipo batea de 3 ft<sup>3</sup> de capacidad con un motor de 1 Hp.
- Reactor cilíndrico vertical con sistema de agitación vertical, volumen de trabajo de 695 lt., motor de 1 Hp.
- Filtro prensa de placas y marcos, con un tamaño nominal de placas de 18 in., espesor de 0.5 in y un sistema de alimentación, con una bomba centrífuga de 1/3 Hp.
- Secador tipo bandejas, con sistema de calefacción eléctrica y un ventilador de impulsor de aire, con una potencia de consumo de 1.54 Hp.
- Molino Pulverizador tipo Mikro-Atomizer de 3.6 Hp.

El tiempo total de ciclo para la producción del

Amarillo de Zinc es de 18 Hr. aproximadamente.

## 6. COSTOS

El costo de la planta piloto, diseñada para un batch de 25 Kg es de \$36,256 a mayo de 1989.

El costo de fabricación del Amarillo de Zinc es 1.65 \$/Kg a mayo de 1989.

## CONCLUSIONES

- a. De acuerdo a la tecnología desarrollada se puede producir el Amarillo de Zinc en el país a partir de materia prima nacional (óxido de zinc y ácido clorhídrico) e importada (dicromato de potasio), todos ellos de grado técnico.
- b. El pigmento obtenido cumple las especificaciones de la ASTM D478-49 para el Amarillo de Zinc. También su estructura es la misma que la normalizada por la ASTM 8-202, Powder Diffraction file, 1967. Asimismo, el % de conversión alcanzado fue del 99%, con respecto al dicromato de potasio.
- c. La etapa más importante del proceso, la de la síntesis del pigmento, no está sujeta a condiciones estrictamente rigurosas de operación, teniendo en



cuenta que la temperatura de trabajo es la ambiental y la presión, la atmosférica, considerando los límites normales en la alimentación de los reactantes.

d. Como es sabido, en términos generales el costo del producto proveniente de una planta piloto es cara, debido a que en ella no se considera el volumen de producción, que es un factor importante que reduce los costos de un producto obtenido en una planta industrial. El costo del amarillo de zinc procesado en nuestro país, en una planta piloto, es de \$1.65 el kilo, la cual es aceptable por lo dicho anteriormente, comparado con el costo de importación a pedido directo de \$2.02 el kilo. Ello nos indica que es posible que el amarillo de zinc pase a ser de un producto de importación a un producto nacional y porque no decirlo también de exportación.

e. Debido a la presencia de iones  $Cr^{+6}$  en las aguas residuales del proceso con una concentración de 0.09 gr/lt, es recomendable la instalación de una unidad de tratamiento de estas aguas, como parte de una planta industrial, para reducir el nivel de cromo antes mencionado, como agente de la contaminación potencial de los abastecimientos de riego y agua potable, el daño a la vida acuática y otros efectos adversos.

## CAPITULO III

### ESTUDIO DE MATERIA PRIMA

Las materias primas que se van a utilizar en la fabricación del producto son:

- i. Oxido de zinc
- ii. Dicromato de Potasio
- iii. Acido clorhídrico

#### 3.1. NATURALEZA QUIMICA

##### 3.1.1. OXIDO DE ZINC

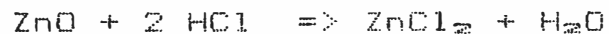
Se forma por la tostación de los minerales y también por la combustión del metal, obteniéndose así un polvo blanco conocido como Blanco de Zinc, cuya fórmula química es  $ZnO$ . Con densidad relativa de 5.684, y punto de fusión de 1260 °F.

El óxido de zinc exhibe un amplio rango de reactividad con sólidos, líquidos y gases, ya sea en medio ácido o básico.

Las propiedades químicas más importantes de este compuesto que intervienen en la obtención del amarillo de zinc, se clasifican de esta manera:

**a. Reactividad Anfotérica.**

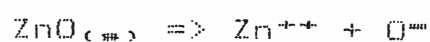
El óxido de zinc posee una pronunciada característica anfotérica, reacciona como base débil en presencia de un ácido y como ácido débil con una base fuerte de acuerdo a :



Sus pastas presentan un rango de pH de 7.5-7.9

**b. Solubilidad en Medio Acuoso**

Este se disuelve levemente en agua destilada a 5 °C en una proporción de 4 - 6 ppm y forma con el agua una variedad de especies iónicas que dependen del pH, mostrado en el anexo (1).



Presenta un mínimo de solubilidad a un pH de 9.7. A este valor la solubilidad es aproximadamente  $10^{-8}$  gr/ml.

#### c. Reactividad en soluciones acuosas

El óxido de zinc reacciona en soluciones acuosas en medio ácido o básico formando compuestos complejos tales como el oxiclорuro de zinc, amarillo de zinc, fosfatos y silicatos. Con el amoníaco, a altos valores de pH, se forman los iones negativos de  $\text{ZnO}_2^{--}$  y a bajos valores, se forma el catión  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$ . Es fácilmente atacado por el HCl y por ácido acético diluido (1).

Debido a estas propiedades y otras, tiene muchas aplicaciones como: pigmentos para pinturas, materia prima para la

elaboración de muchas sales, como componente del vidrio y cristales, en el desdoblamiento de las grasas, como polvo de limpieza, como catalizador en la oxidación del alcohol a aldehído, etc.

### 3.1.2. DICROMATO DE POTASIO

Este compuesto proviene generalmente de la transformación del dicromato sódico y del cloruro de potasio.

Se comercializa en forma de cristales, de coloración rojo-naranja, es estable en el aire y no es higroscópica. Posee una densidad relativa de 2.676 y temperatura de fusión de 398 °C.

Sus propiedades químicas se clasifican de la siguiente forma:

#### a. PH de la Solución

Este pH varía entre 3 - 4.5 aproximadamente, de acuerdo a su concentración, como se muestra a continuación (2).

---

Gr/lit.	100	50	20	10	5	2	1
---------	-----	----	----	----	---	---	---

---

pH	3.57	3.74	3.91	4.03	4.15	4.31	4.43
----	------	------	------	------	------	------	------

---

**b. Solubilidad en medio acuoso**

Para temperaturas de 15 ,20 y 25°C la solubilidad es de 0.321, 0.396 y 0.482 mol/lit, respectivamente.

En medio acuoso se manifiesta la siguiente reacción de hidrólisis: (2)



**c. Efecto de la temperatura.**

Sufre descomposición cuando es calentado, formándose el cromato de potasio, óxido de cromo y oxígeno.

También a temperaturas de 14 a 50 °C el dicromato de potasio mantiene las propiedades de paramagnetismo constante (espines electrónicos no apareados)(3).

Se usa principalmente como energético oxidante en gran número de procesos, así como también en el blanqueo de aceites, además como materia prima para la obtención de pigmentos, en la fotografía, etc.(3).

### 3.1.3. ACIDO CLORHIDRICO

Gas incoloro, de olor picante, corrosivo, de reacción muy energética. Licuado, hierve a  $-83.7^{\circ}\text{C}$  y solidifica a  $-111^{\circ}\text{C}$ . Es muy soluble en agua. A  $0^{\circ}\text{C}$  1 litro de agua disuelve aproximadamente 500 lt de este gas (4).

Presenta las siguientes propiedades:

#### a. Acción sobre las bases

Reacciona muy rápidamente con el amoniaco formando el cloruro de amonio, y con las demás bases reacciona formando sal y agua, dando lugar a la conocida reacción de neutralización.

**b. Acción sobre los Metales.**

Se combina con la mayor parte de los metales, produciendo el cloruro correspondiente e hidrógeno libre.

En forma aislada no tiene acción sobre el oro ni el platino.

La afinidad del ión cloro por los metales se manifiesta, aun cuando el ácido se encuentre en presencia de óxidos metálicos.

**c. Acción sobre las sales.**

Con las sales se forman los cloruros, los cuales se usan para la separación de los cationes del grupo I y además puede descomponerse formando el gas cloro.

Se emplea industrialmente para la desoxidación de metales, la preparación de cloruros, para disolver metales. Además el ácido clorhídrico al 36% es usado en el laboratorio para análisis.



## CAPITULO IV

### ESTUDIO DEL PRODUCTO

#### 4.1. RESEÑA HISTORICA

A comienzos del siglo XIX el pigmento amarillo de cromo demostró que con bajo costo se obtenían buenos resultados en el campo de las pinturas.

Por este motivo, investigadores como Thomson (1825), Lampadius (1829), Murdoch (1847) y Clarke (1853) se dedicaron al estudio del amarillo de zinc, el cual fue promovido y desarrollado por Leclaire y colaboradores.

El cromato de zinc, con un color amarillo verdoso brillante, superaba al cromato de plomo en cuanto a resistencia a la luz, resistencia a la atmósfera de sulfuro de hidrógeno y compatibilidad con agua conteniendo compuestos alcalinos. Pero el poder tintóreo del cromato de plomo siempre fue mejor.

A partir de 1860 se preparó el verde de zinc, mediante la mezcla del amarillo de zinc (casi toda

la producción se destinó a ello) y el Azul de Prusia (5).

Dependiendo de la materia prima utilizada se obtenía un variado rango de matices del amarillo, ya sea si se trabajaba con soluciones o pastas acuosas de compuestos de zinc (sulfatos de zinc, cloruro de zinc, nitrato de zinc y óxido de zinc) combinadas con soluciones de cromatos (dicromato de sodio o potasio y ácido crómico). Por ello se dió mucha importancia a los detalles del proceso que influían en las características del color. Por ejemplo, Leclair y Barruel (5) usaron soluciones neutralizadas de cromato de sodio-potasio y sulfato de zinc. Murdoch (1847) agregaba pastas de óxido de zinc en una solución de dicromato. El filtrado fue reprocesado y obtuvo un tinte limón, repitiendo el primer paso obtenía un tinte pálido. Actualmente, los procesos se basan en estos esquemas (6).

Poco después de 1900, se trabajó bastante en el acondicionamiento de superficies de hierro con soluciones de dicromato de potasio, con el fin de pasivarlos. En 1904, Groger lixivió repetidamente el amarillo de zinc con agua hasta que no se extraía cromo del pigmento. Fue en 1908 cuando

LLeckel y Cushman sugirieron que los productos extraídos del amarillo de zinc podrían hacer el papel del dicromato de potasio. Ellos dedujeron, que si el pigmento fuese usado en un recubrimiento, el agua que penetrase liberaría iones cromato que pasivarían la superficie del metal y detendría el proceso de corrosión. Entonces el agente corrosivo (agua) pondría en acción al inhibidor (ión cromato).

En 1937 Brizzolara determinó la composición del amarillo de zinc como  $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$ , igual a la reportada por Groger.

En 1941 Tarr, Darrin y Tubbs prepararon cristales triclinicos sobre los  $10 \times 50 \times 90 \mu m$ , cuya composición coincidía con las anteriores.

El uso del amarillo de zinc se había extendido como componente de capas imprimantes, pero fue en la época en que los Estados Unidos participó en la Segunda Guerra Mundial (1941) cuando su gobierno inició un estudio de pigmentos y vehiculos para usarlos como recubrimientos sobre metales ferrosos y no ferrosos, y el amarillo de zinc tomó verdadero auge. Se determinó que la capa imprimante era el componente más importante de un sistema de pintura protectora y que los

pigmentos usados en los imprimantes debían tener buenas cualidades como inhibidores de la corrosión, buena adhesión a los metales, buena base o apoyo para las capas siguientes, buenas propiedades de secado y formar películas flexibles, de baja permeabilidad.

Se hicieron pruebas exhaustivas abarcando desde las pruebas de laboratorio de adhesión, asentamiento y permeabilidad, de paneles de exposición en prueba cerrada, hasta pruebas de campo en puentes y embarcaciones. Los mejores resultados con menos ampolladuras se obtuvieron con el amarillo de zinc tipo 1 (5).

#### 4.2. NATURALEZA QUIMICA

El amarillo de zinc es un cromato de zinc y potasio hidratado. Esta sal doble tiene un comportamiento ligeramente básico. Su fórmula empírica correspondiente es:



A pesar de que la mayoría de investigadores concuerdan con la formulación anterior, no se conocen aun pruebas concluyentes que determinen su

estructura. Las siguientes, son hasta la actualidad las más probables:

- i.  $4ZnO, 4CrO_3, K_2O, 3H_2O$
- ii.  $4ZnCrO_4, K_2O, 3H_2O$
- iii.  $3ZnCrO_4, ZnO, K_2CrO_4, 3H_2O$
- iv.  $3ZnCrO_4, Zn(OH)_2, K_2CrO_4, 2H_2O$

Porcentualmente:

	Valor teórico, %
$K_2O$	10.8
$ZnO$	37.2
$CrO_3$	45.8
$H_2O$	6.2

En el estudio estructural por medio de la difracción por Rayos X, se demostró que es muy probable que el amarillo de zinc sea un compuesto único (7).

#### 4.2.1. ACCION ANTICORROSIVA

Las propiedades anticorrosivas del

amarillo de zinc se deben a dos factores principales:

- i. Capacidad para ceder iones cromato.
- ii. Ligera solubilidad del pigmento en agua.

Se dedujo que, usando el pigmento como componente de una capa imprimante, el agua que penetra a través de la capa superficial disuelve ligeramente el pigmento, y los iones cromato cedidos oxidan al ión ferroso producto de la corrosión, formándose una película protectora de óxido férrico hidratado.

Para evitar la formación de ampollas, el contenido de cloruros y sulfatos del pigmento deben ser bastante bajos. La diferencia entre los tipos 1 y 2 se encuentra en el contenido de cloruros y sulfatos, siendo menor en el primero.

Además, su propiedad ligeramente básica neutraliza los posibles agentes ácidos que ingresen.

### 4.3. ESPECIFICACION

Como la utilidad principal del amarillo de zinc está dirigida a la protección contra la corrosión, su composición es de principal importancia. Por ello, el pigmento esta especificado en términos de su contenido químico, por la ASTM Designación D478-49, anexo (3), y la U.S. Federal Specification TT.-P-465.

#### ESPECIFICACION ASTM D478-49 PARA EL AMARILLO DE ZINC, TIPO I

componente	% peso	
	Mínimo	Máximo
Zinc (como ZnO)	35.0	40.00
Cromo (como CrO <sub>3</sub> )	41.0	-
Sulfatos (como SO <sub>3</sub> )	-	0.20
Cloruros (como Cl)	-	0.10
Agua Combinada	-	8.00
Sales Alcalinas	-	13.00
Humedad y otros mater.volát.-		1.00

#### 4.4. UTILIDAD

El amarillo de zinc se utiliza actualmente como componente de pinturas anticorrosivas ó imprimantes, en comparación con el bajísimo porcentaje usado con fines decorativos.

La selección de este pigmento está dirigida entonces a sus propiedades químicas, más que sus características físicas, como su color, poder cubriente, etc. El pigmento ha demostrado ser buen protector del aluminio, magnesio y sus aleaciones. Es usado en gran volumen como imprimante en la aviación, conforme a la especificación AN-TT-P-656b.

También se han desarrollado buenos imprimantes a base de cromato de zinc para metales ferrosos, tanto para uso marino como para construcciones de acero. Ejemplos de especificaciones para imprimantes navales son la 52-P-18 de la Oficina de Especificaciones de Embarcaciones y la 52-MC-29 de la Comisión Marítima de U.S.A. para imprimantes de secado rápido (7).



## CAPITULO V

### NIVELES DE PRODUCCION Y CONSUMO EN EL PERU

#### 5.1. ASPECTOS GENERALES

Actualmente el amarillo de zinc es 100 % importado y a un costo relativamente alto. Esto ha generado el interés de algunas fábricas de pinturas de producirlo, por la importancia que tiene este producto en el mercado tanto nacional como internacional por las divisas que se ahorrarían y generarían.

Por esa razón la importante necesidad de producirlo en el país.

#### 5.2. DEMANDA ACTUAL

El amarillo de zinc es usado ampliamente en diversas industrias de pinturas como pigmento para pinturas anticorrosivas, ya que su demanda actual nacional sobrepasa a 6 ton. mensuales, dando un costo de aproximadamente \$ 18,000 mensuales.

### 5.3. DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA

#### 5.3.1. OXIDO DE ZINC

Se tiene bastante facilidad en la adquisición de esta materia prima ya que es un producto netamente nacional, fabricados por industrias como: Perú Química, Industria Electroquímica S.A., Química Industrial del Pacífico y otras, las cuales abastecen el mercado nacional, con un producto de alta pureza y a un costo relativamente bajo, como se muestra: (Obtenidos del MIC).

#### Datos de Producción y Costo del Oxido de zinc.

Años	Producción(Kg.)	Costo (I/kg)
83	842,761	1.6
84	1'601,740	3.5
85	1'471,782	8.3
86	2'463,609	10.8
87	3'802,422	16.2
89/5		760.0

### 5.3.2. DICROMATO DE POTASIO

Quizás esta materia prima cause un poco de dificultad en cuanto a su adquisición, ya que es un producto importado, pero se tiene a varios países que son productores de este compuesto, tales como: Alemania Federal, Rumania, Rusia, Estados Unidos y otros, con un costo a pedido directo de \$1.24 el kilo correspondiente a mayo de 1989, facilitándonos así su adquisición.

### 5.3.1. ACIDO CLORHIDRICO

Este ácido al 33% conocido con el nombre de ácido muriático, es un producto controlado por el Estado, pero cumpliendo con los trámites respectivos de ley, su adquisición se facilita, ya que el país lo produce en un promedio de 80,000 a 100,000 ton. métricas anuales y a un bajo costo de \$0.043 el litro aproximadamente.

### 5.4. ASPECTOS LEGALES DE CONSUMO

El amarillo de Zinc es un producto no controlado, puede ser usado por cualquier persona

o empresa que lo necesite, y en la cantidad que lo requiera.

## CAPITULO VI

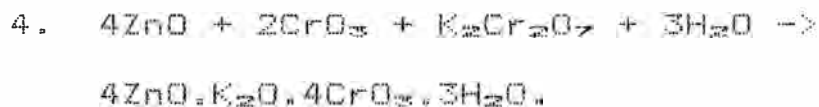
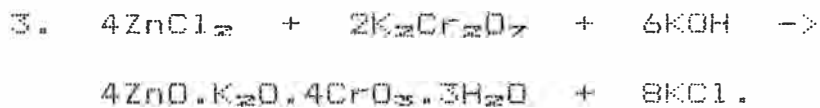
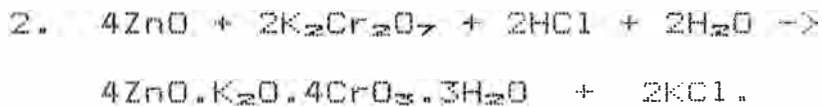
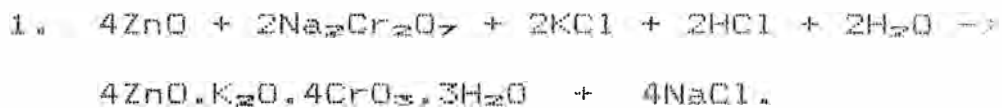
### ESTUDIO DEL PROCESO A NIVEL DE LABORATORIO

A continuación se realiza el estudio del proceso de producción del amarillo de zinc a nivel de laboratorio, en donde se analizarán las diferentes operaciones del proceso a seleccionarse, con sus respectivas variables, para determinar las condiciones de trabajo más favorables.

#### 6.1 SELECCION DEL PROCESO

Los diferentes métodos de producción del amarillo de zinc constan básicamente de las siguientes etapas: acondicionamiento de la materia prima, reacción química, eliminación de subproductos e impurezas, filtración, secado y molienda. De las etapas anteriores, sólo en la reacción química existen grandes variaciones entre los diferentes procesos.

Actualmente, se cuentan con 4 diferentes métodos de síntesis de este pigmento:



Además, es posible obtener el pigmento por medio del uso de ácido sulfúrico, sustituyendo al ácido clorhídrico, en las reacciones donde lo involucren.

Si bien estequiométricamente todos los métodos obtienen el amarillo de zinc, la calidad de éste depende del grado de pureza con que se obtenga. En este caso, los principales contaminantes son los iones cloruro y sulfato, que están presentes en la materia prima.

Desde el punto de vista de disponibilidad de la materia prima, los reactantes producidos en el país son mucho más adecuados que los importados. La presencia del cromo como componente del pigmento nos obliga al uso de materiales importados, dado

que en el país no se dispone de materia prima a base de cromo para la síntesis del pigmento. Siguiendo estos criterios, seleccionamos el método 2, en el que utiliza como materia prima óxido de zinc y ácido clorhídrico (nacionales) y dicromato de potasio (importado), de fácil disponibilidad en relación al dicromato de sodio, cloruro de potasio y ácido crómico, siendo los dos últimos escasos en el mercado nacional.

Además, el método seleccionado tiene un bajo contenido de subproductos indeseables en comparación con los métodos 1 y 3 que requerirían un mayor control de impurezas en el pigmento. Por ejemplo, el método 1 necesita de un mayor volumen de agua de lavado que en el segundo método y dado que los pigmentos obtenidos a base de dicromato de sodio son más solubles que los correspondientes de potasio, las pérdidas por lavado serían mayores.

Con respecto a los procesos en donde se usa el ácido sulfúrico, Jonge (8) determinó que era impracticable la completa remoción de los sulfatos contaminantes. La presencia permanente de este anión, obliga a que los procesos que involucran el uso de ácido sulfúrico se recomienden para preparar el amarillo de zinc tipo II.

## 6.2. PROCESO DE PRODUCCION ESTUDIADO.

Con el método de síntesis seleccionado se presentará el proceso de producción del amarillo de zinc, esquematizado en la fig (1), en la cual estarán basados tanto el estudio de las condiciones de operación como el diseño de la planta piloto.

A continuación se describe cada etapa a seguir:

### 6.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA.

#### a. Amasado del Oxido de Zinc.

En esta etapa, el óxido de zinc sólido es mezclado con agua para formar una pasta, la cual es llevada al tanque de reacción.

Aquí el óxido de zinc, al entrar en contacto con el agua se "hincha", es decir, la pasta va aumentando de volumen conforme el agua penetra a los aglomerados del óxido, sin ocurrir algún proceso de disolución.



# DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL

## M. PRIMAS

## PROCESO

## PRODUCTOS

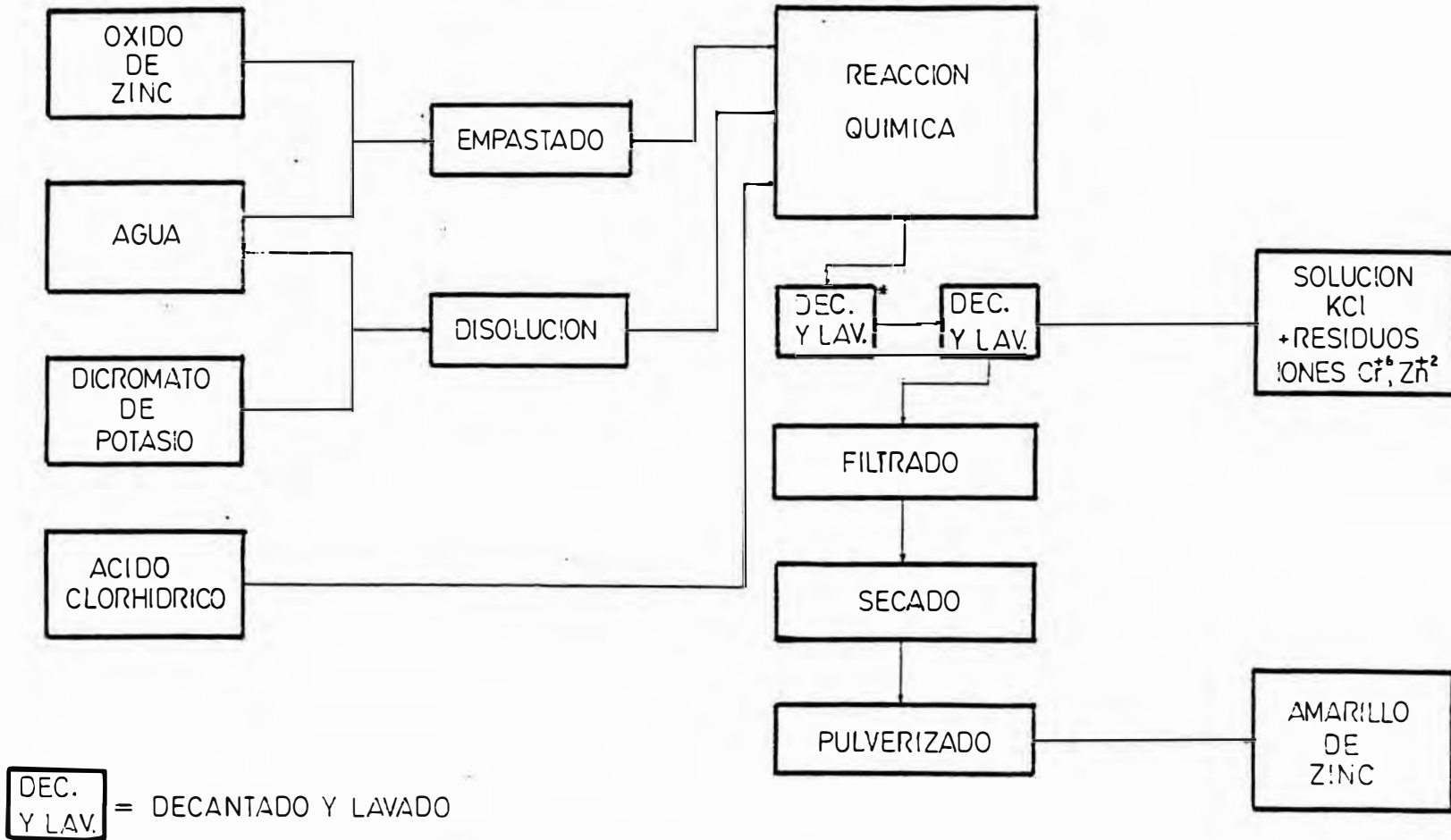


FIG 1

b. Disolución del Dicromato de Potasio.

El dicromato de potasio en cristales es cargado a un tanque con agua, provisto de un sistema de agitación. Esta disolución se puede realizar a temperatura ambiente.

6.2.2. PROCESOS Y OPERACIONES.

a. Reacción Química-Síntesis del Pigmento.

Todas las materias primas son cargadas al reactor, provisto de un sistema de agitación, en donde se llevará a cabo la síntesis del pigmento.

Ya que los reactantes están en diferentes fases (sólido y líquido), la reacción toma cierto tiempo en llevarse a cabo, durante el cual el sistema debe permanecer agitado. Esta es la razón principal por la que el proceso a estudiar sea del tipo discontinuo o batch, aunque existe la posibilidad de que las otras operaciones se mantengan continuas, como en el caso de grandes volúmenes de producción en donde puede

trabajarse con varios reactores simultáneamente.

#### b. Lavado del Pigmento

Una vez concluida la reacción química se detiene la agitación y se procede al lavado del pigmento.

Esta operación tiene como finalidad la de disminuir el contenido de cloruros en el líquido, que con el pigmento pasarán a la siguiente etapa, la filtración.

El lavado consiste en una decantación inicial de la solución contenida en el reactor, para luego agregársele al pigmento agua desionizada hasta obtener la concentración de cloruros aceptada por la especificación ASTM D478-49 en el pigmento seco.

#### c. Filtrado del Pigmento

Aquí se elimina en su mayoría el agua de lavado del pigmento.

El producto puede obtenerse

finalmente en forma de tortas húmedas que son transportadas a un secador.

#### d. Secado del Pigmento

Con esta operación se alcanza la humedad requerida por la especificación ASTM del amarillo de zinc, con un máximo de 1% en base seca.

Este pigmento es un material poco higroscópico, tal que su humedad a la salida del secador se mantiene en un valor por debajo del máximo requerido.

#### e. Pulverización del Pigmento.

El pigmento proveniente del secador es sometido a una operación de pulverización, en el que se produce la desaglomeración del producto, sin quebrar sus cristales primarios. La pulverización permite una mayor facilidad de dispersión del pigmento en la pintura.

Después el pigmento es recolectado en bolsas y almacenado.

### 6.3. ANALISIS DE MATERIA PRIMA.

Para la síntesis del producto se ha tenido que hacer inicialmente el análisis de los componentes iniciales.

La formación del amarillo de zinc depende mucho de la pureza de las materias primas, en especial del óxido de zinc.

#### a. OXIDO DE ZINC

Para el análisis de este componente nos hemos basado en las normas ASTM designación D 3280-73, anexo (3). Las pruebas se muestran a continuación con los resultados respectivos:

-----	
Análisis	%
-----	
Total de Zinc	99.01
Humedad	0.70
Sulfuros	0.00
Total de impurezas	0.09
Malla	< 325.00

## b. DICROMATO DE POTASIO

Nos hemos basado en las normas A.C.S., anexo (3), de la cual se han obtenido los siguientes resultados:

Análisis	%
Total dicromato	99.69
Materias insolubles y precipitado de $\text{NH}_4\text{OH}$	0.10
Cloruro	< 0.20
Sulfato	0.00
Calcio	0.00
Humedad	0.01

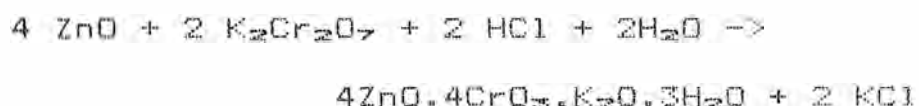
## 6.4. OBTENCION DEL PRODUCTO EN LABORATORIO

### 6.4.1. GENERALIDADES. PROCEDIMIENTO SEGUIDO

Llevamos a cabo la obtención del amarillo de zinc mediante un proceso batch, debido a que la reacción química involucra el uso de materia prima sólida y líquida, y se requiere de cierto tiempo para que se efectue completamente la formación de la sal doble. Las reacciones químicas que

intervienen están sólo parcialmente comprobadas, ya que aún no se ha determinado una estructura concluyente del amarillo de zinc, entonces no es posible establecer un mecanismo de reacción real.

En general, el pigmento se produce de la siguiente forma:



El óxido de zinc se trata con ácido clorhídrico. Una parte del ZnO pasa a formar ZnCl<sub>2</sub> en solución y otra precipita como 4Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Esta reacciona con la solución de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para formar el pigmento. Existe una mayor probabilidad de que el potasio se encuentre en el pigmento en forma de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> y el zinc en forma de ZnCrO<sub>4</sub> y Zn(OH)<sub>2</sub> (9).

En el trabajo experimental se preparó una pasta de óxido de zinc y agua, para luego formar una suspensión con el fin de evitar su sedimentación. Se añadió una solución de ácido clorhídrico y de

dicromato de potasio para iniciar la reacción.

Después de un tiempo determinado de agitación se dejó reposar la mezcla para la sedimentación del producto.

Luego se procedió al lavado por decantación para eliminar las sales indeseables. A continuación se filtró ó centrifugó la suspensión y finalmente se secó el pigmento húmedo en una estufa. Véase la figura 1, donde se muestra la secuencia de operaciones y procesos seguidos.

#### 6.4.2. AMASADO DEL OXIDO DE ZINC

Como etapa previa a la síntesis del pigmento en el reactor, es necesario el acondicionamiento del óxido de zinc, el cual es mezclado con agua hasta formar una pasta, para obtener una materia prima suficientemente reactiva.

Llevamos a cabo un estudio del comportamiento de la mezcla óxido de zinc-agua con ayuda del Viscosímetro de Stormer Modificado, con una capacidad



máxima de carga de 1025 gramos.

La viscosidad aparente o consistencia de la pasta obtenida fue de 3000 cp para una mezcla al 33 % en peso de ZnO, con una velocidad de rotación de 200 rpm del agitador del equipo.

Analizamos el comportamiento de la pasta frente a diferentes cargas para determinar la variación de la intensidad de deslizamiento de las paletas mezcladoras con la fuerza aplicada sobre ellas.

En la tabla 1 se mostrarán los resultados para la pasta al 33% en peso de ZnO.

TABLA 1. Comportamiento de la pasta al 33% de ZnO.

Carga	Velocidad de Deslizamiento (rps)
925	1.6
950	3.3
975	4.1
1000	5.4
1025	6.1

Estos valores, representados en la fig (2), indican que para una carga menor de 875 gr no habrá movimiento, es decir, si se usa un equipo con una potencia aplicada equivalente al valor anterior, no girarán las paletas del mezclador.

Sin lugar a dudas, la pasta se comporta como un material plástico dentro del rango estudiado, y su consistencia disminuye conforme aumenta la carga aplicada. Sin embargo, la pasta presenta el problema de no poder fluir por gravedad, lo que dificulta su mezclado y la selección del equipo para este propósito.

#### 6.4.3. DESCRIPCION DEL EQUIPO USADO.

Para la preparación del amarillo de zinc se preparó un reactor batch de acuerdo al volumen de producción requerido.

Se realizaron pruebas experimentales para obtener tanto 20 como 50 gr. de producto, aproximadamente.

En el primer caso, se usó como recipiente un vaso pyrex de de 600 ml y

# Comportamiento de la Pasta de ZnO en el Viscosímetro Stormer

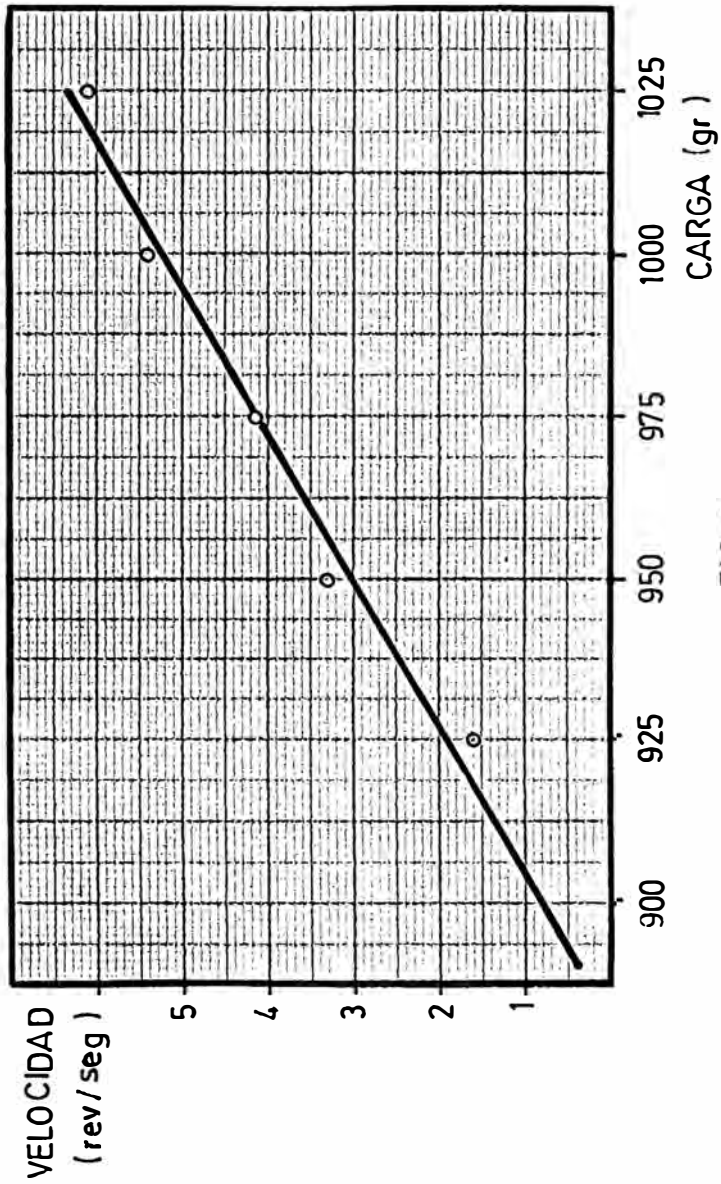


FIG 2

se provocó la suspensión con un agitador magnético, con una relación longitud de agitador-diámetro del vaso aproximadamente de 0.4.

Al obtener resultados satisfactorios, se preparó un reactor para obtener 50 gr. de producto, teniendo en consideración la disponibilidad de equipos y aparatos.

En la fig. 3 se representa la geometría del reactor.

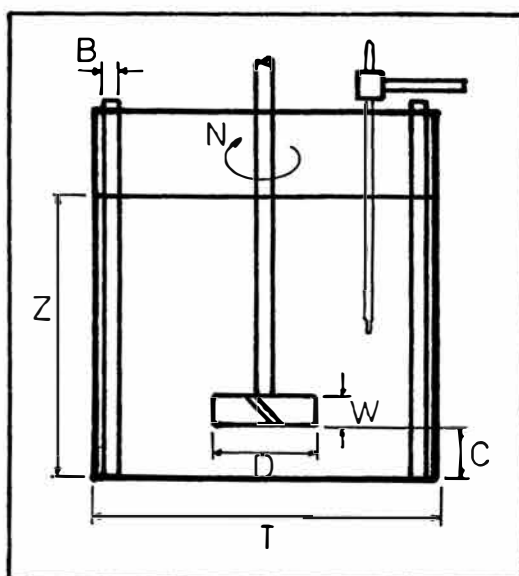


FIG. 3

El reactor es de vidrio. El agitador y el eje son de acero inoxidable.

Como medio de agitación, se usó un

agitador de turbina de 4 paletas inclinadas 45°, accionado por un motor de 115 v, 0.48 amp., con velocidad variable.

#### 6.4.4. REACCION QUIMICA. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE FACTORES

Como en toda reacción química, ésta está influenciada por una serie de variables que afectan el rendimiento de la reacción y la composición química del pigmento.

Las variables o factores a estudiar son: la temperatura de reacción, la concentración de los reactantes, el pH del sistema, el tiempo de reacción y la agitación aplicada.

El rendimiento que presenta el pigmento como anticorrosivo está en relación directa al contenido de  $\text{CrO}_2$  en su composición. Por esta razón elaboramos los gráficos, en su mayoría, en función del porcentaje de cromo y de zinc.

a. Efecto de la temperatura.

En la investigación de la influencia de la temperatura sobre las características del pigmento se hicieron pruebas manteniendo la relación moles ZnO/moles  $K_2Cr_2O_7 = 2.3$  y moles HCl/moles  $K_2Cr_2O_7 = 1.1$ ; recomendado por Pratz (10). Asimismo, el tiempo de reacción y la velocidad de giro del agitador se mantuvieron constantes, con valores de 4 hr y 300 rpm, respectivamente.

Sobre el contenido de  $CrO_3$  y ZnO.

Presentamos los resultados obtenidos en la siguiente tabla:

TABLA 2. Variación del contenido de  $CrO_3$  y ZnO con la Temperatura.

Temp. (°C)	% $CrO_3$	% ZnO
20	43.49	36.25
30	43.45	37.47
40	42.50	37.26
50	42.63	35.77

La figura (4) representa gráficamente el cuadro anterior.

La curva de ZnO alcanza un máximo alrededor de los 30°C. En cambio, el porcentaje de CrO<sub>3</sub> disminuye discretamente a mayores temperaturas.

El rango de trabajo más adecuado se presenta a temperatura ambiental es decir, entre los 20 y 30°C. A mayores temperaturas se corre el peligro de salir de la especificación en el contenido de ZnO, sumado al menor porcentaje de CrO<sub>3</sub> a 40 y 50°C.

### Sobre la Conversión.

Inicialmente debemos señalar que el % de conversión expresa la relación entre el # de moles del producto y el # de moles teóricos que se obtendría si reaccionase toda el reactivo limitante, en este caso, el K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

En la tabla 3 proporcionamos los resultados.

# Efecto de la Temperatura sobre el Contenido de $\text{CrO}_3$ y $\text{ZnO}$

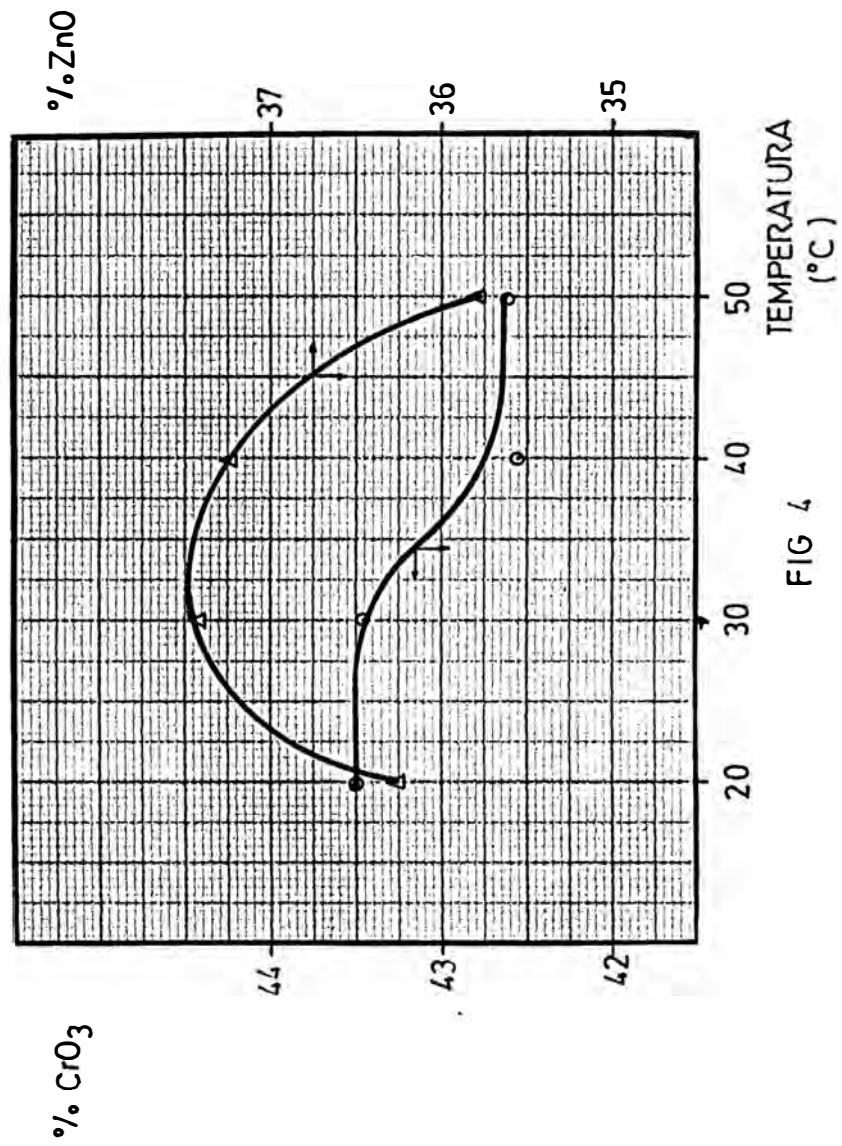


FIG 4



TABLA 3. Variación de la Conversión con la temperatura.

Temp (°C)	Conversión (%)
20	97.9
30	97.9
40	99.9

La fig (5), % conversión versus temperatura, muestra que la conversión se mantiene constante a bajas temperaturas, para luego aumentar con el incremento de ella.

Si bien es cierto lo anterior, la selección se basa de acuerdo al contenido de  $\text{CrO}_3$ . Igualmente, se comprobó que el producto pierde facilidad de dispersión a altas temperaturas de fabricación.

Por lo tanto, la temperatura escogida fue de 20°C. Esta selección facilitó la investigación, ya que según los gráficos anteriores, no se observa variación apreciable en la conversión y el % de  $\text{CrO}_3$  al trabajar a temperatura

## Efecto de la Temperatura sobre el Porcentaje de Conversión

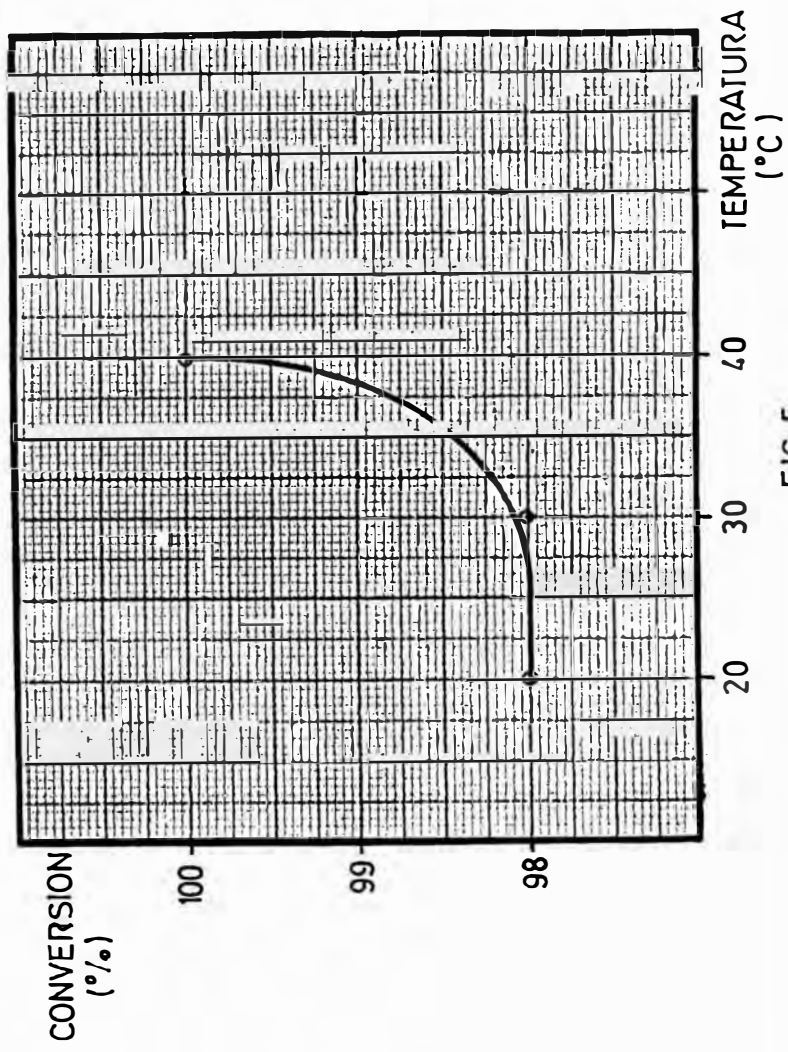


FIG 5

ambiental, que oscila entre los 20 a 25°C. Adicionalmente se produce una reducción sustancial en el costo de adquisición y costos operacionales del reactor.

b. Efecto de la Concentración de los Reactantes

A continuación se va a presentar el estudio que se hizo sobre el efecto producido en el pigmento al hacer una variación de la concentración de los reactantes.

De Acido Clorhídrico sobre el contenido de CrO<sub>3</sub> y ZnO.

Los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4. Variación del % de CrO<sub>3</sub> y ZnO con la concentración de HCl.

Conc. HCl (%)	% CrO <sub>3</sub>	% ZnO
0.24	46.22	35.35
0.18	45.54	35.83
0.14	43.49	36.25

\* (mol/lit.de sol.reactante)

En la fig. (6), representación gráfica de la tabla 4, el porcentaje de ZnO disminuye conforme aumenta la concentración de HCl.

Es muy posible que el ácido ataque al compuesto de Zinc en el pigmento, y provoque la disminución porcentual de éste, con el consiguiente aumento en el contenido de  $CrO_3$  (43.5 a 46.2 %).

Por lo tanto, la concentración adecuada varía entre 0.18 y 0.24 mol/litro, teniendo en cuenta que para este último, se acerca al mínimo valor de 35% del contenido de ZnO, especificado por la ASTM.

#### De Acido Clorhídrico sobre la conversión.

Debido a la naturaleza del amarillo de Zinc, su solubilidad se incrementa en razón inversa al pH, en rango ácido.

En la tabla 5 se muestran los resultados conseguidos.

# Efecto del Acido Clorhídrico sobre el Contenido de $\text{CrO}_3$ y $\text{ZnO}$

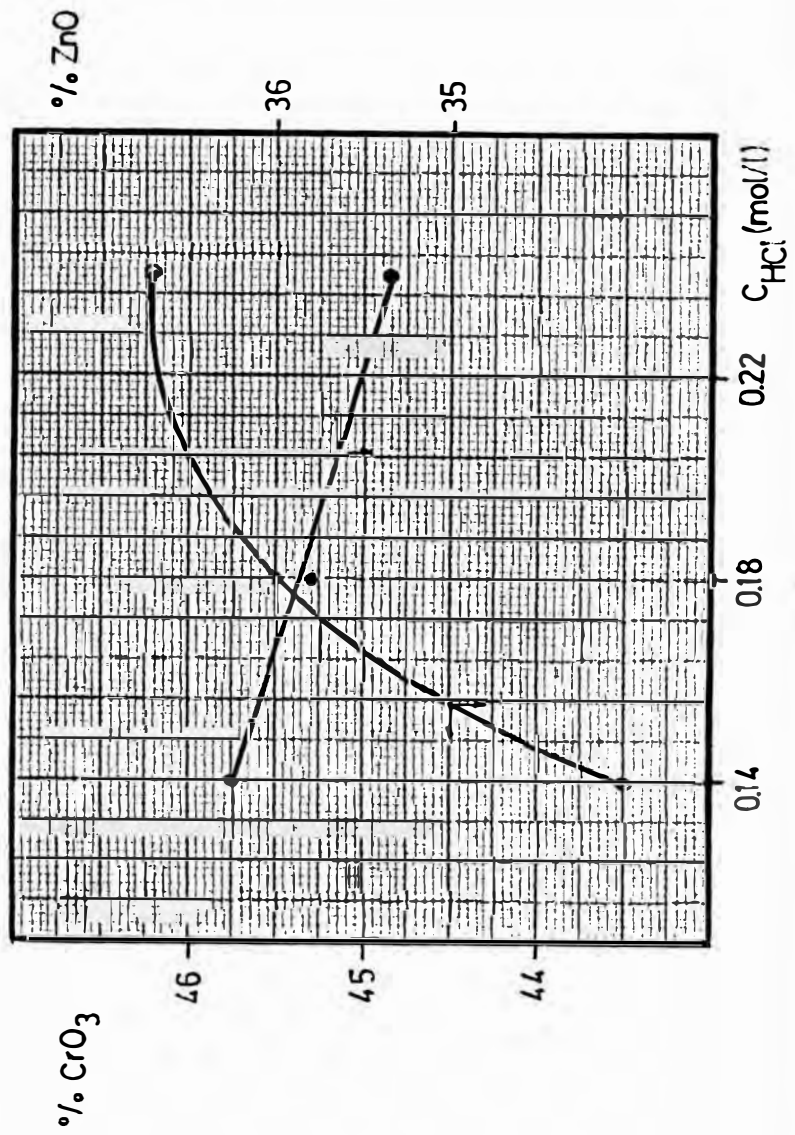


FIG 6

TABLA 5. Variación de la Conversión con la Concentración de HCl

Conc. HCl (*)	Conversión (%)
0.24	83.9
0.18	99.9
0.14	97.9

(\*) (mol/lit.de sol.reactante)

El comportamiento del pigmento se refleja en la fig.(7). Para la concentración de 0.24, la conversión disminuye notoriamente al 83.9 %. Mientras que para 0.14 hay un defecto de HCl que ocasiona una menor cantidad de iones zinc disponibles en solución a reaccionar.

El exceso de HCl se observa claramente en el color de la solución en reacción, ya que se produce una tonalidad más oscura debido al aumento de iones dicromato sin reaccionar.

Si tenemos en cuenta los resultados típicos de análisis (5), un valor muy

# Efecto del Acido Clorhídrico sobre la Conversión

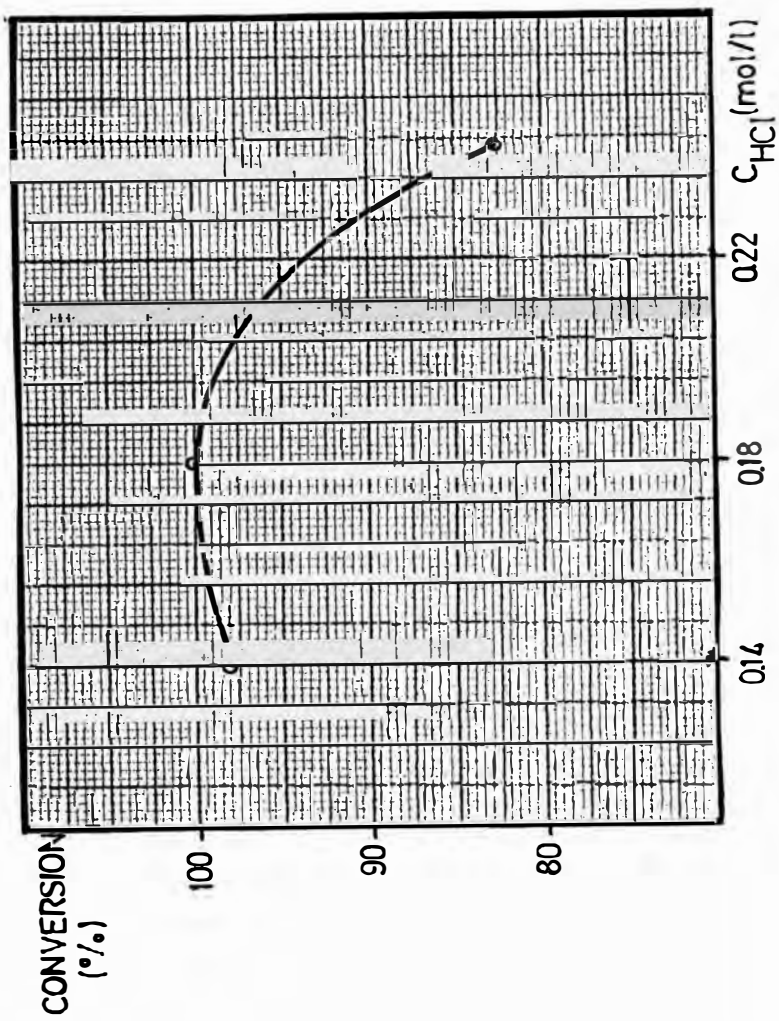


FIG 7

aceptable de composición de  $\text{CrO}_3$  es de 45.5 - 45.7 % correspondiente a una concentración de 0.18M concordando con una alta conversión (aprox. 100%).

Del Dicromato de Potasio sobre el contenido de  $\text{CrO}_3$  y  $\text{ZnO}$ .

En la tabla 6 se presentan los datos con que se graficó la fig. (8).

TABLA 6. Variación en el % de  $\text{CrO}_3$  y  $\text{ZnO}$  con la concentración de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Conc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*)	% $\text{CrO}_3$	% $\text{ZnO}$
54	44.68	36.56
55	44.35	37.66
56	45.29	38.13
57	45.99	37.00

\* Peso  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /peso total reactivos

El dicromato de potasio produce una solución ácida, reduciéndose el pH conforme aumenta su concentración, motivo que puede explicar la caída de la



Efecto de la Concentración de  $K_2Cr_2O_7$  sobre el Contenido de  $CrO_3$  y  $ZnO$ .

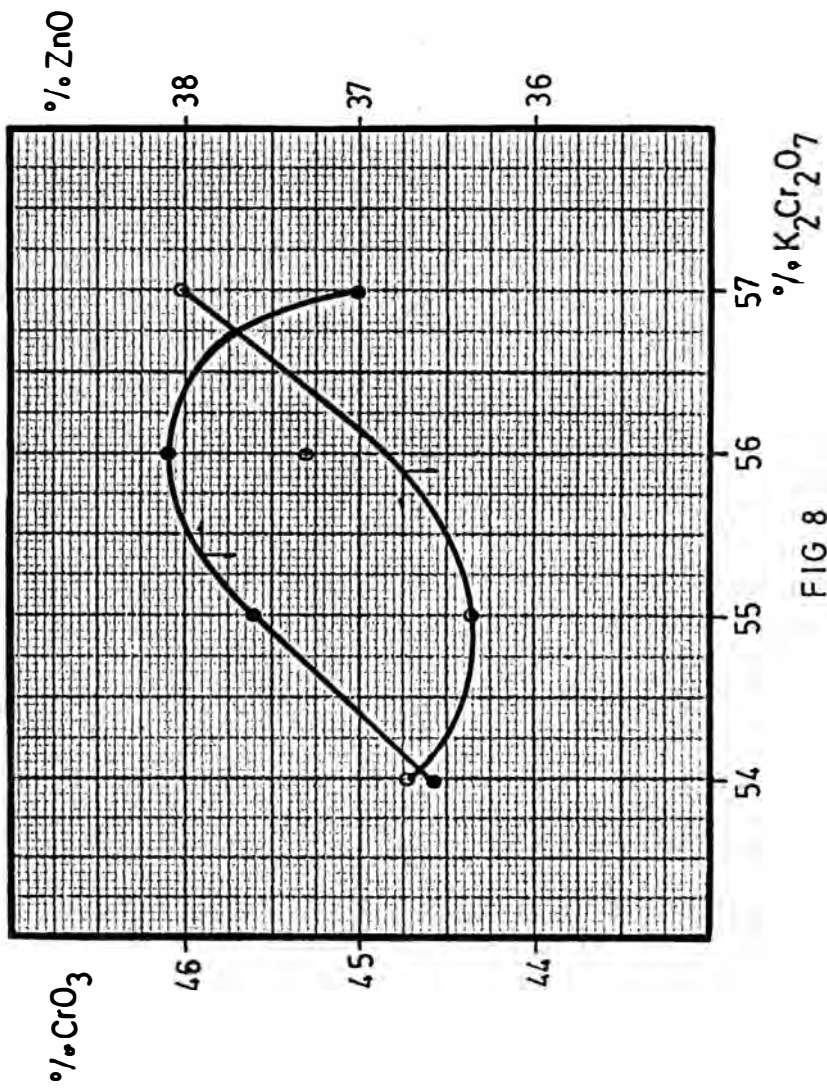


FIG 8

curva de ZnO en la fig (8), que relaciona el porcentaje de  $K_2Cr_2O_7$  en base al peso total de reactivos, con los porcentajes de  $CrO_3$  y ZnO.

La zona ascendente de la misma curva parece indicar la reacción del exceso de óxido de Zinc aplicado. Se obtiene así un máximo % de ZnO con 56% de dicromato.

Con el 57% de  $K_2Cr_2O_7$  obtuvimos el mayor porcentaje de  $CrO_3$  (46%) y un valor aceptable de ZnO (37%).

#### Del $K_2Cr_2O_7$ sobre la Conversión

TABLA 7. Variación de la conversión con la concentración de  $K_2Cr_2O_7$ .

Conc. $K_2Cr_2O_7$ (%)	Conversión (%)
54	99.2
55	96.2
56	91.8
57	87.0

Observando la fig.(9), existe una relación casi lineal entre el % de

# Efecto de la Concentración de $K_2Cr_2O_7$ sobre la Conversión

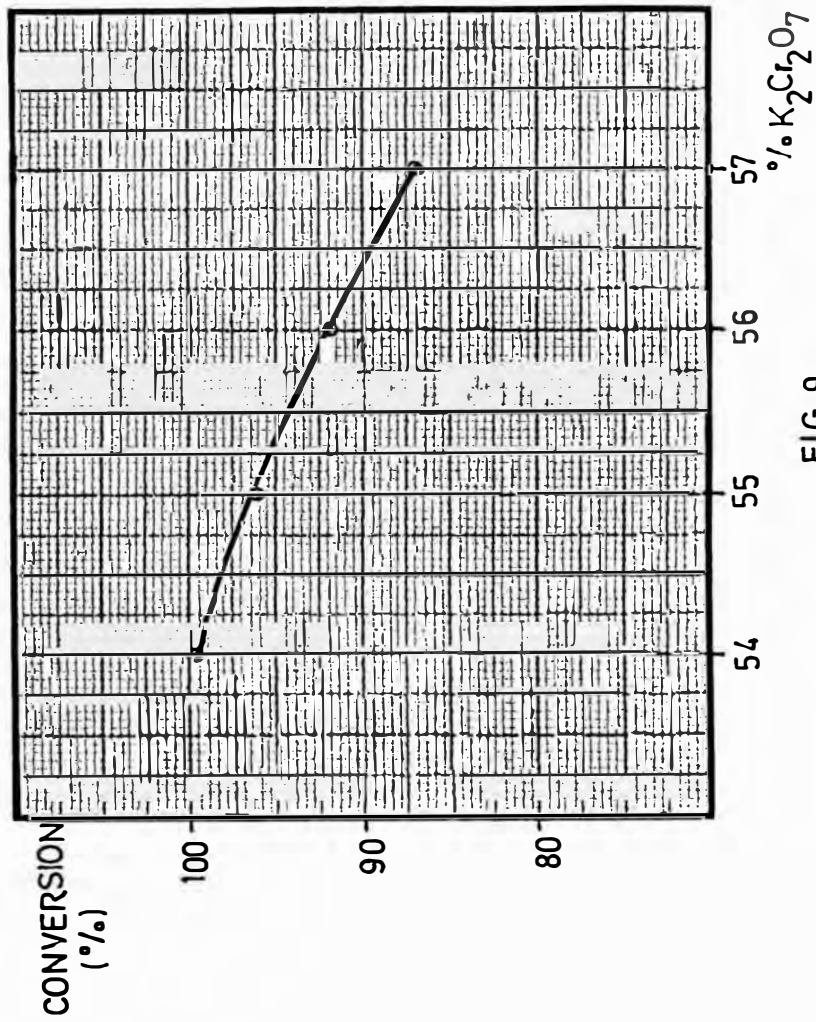


FIG 9

conversión y la concentración de  $K_2Cr_2O_7$ . La caída de la curva de Conversión demuestra que es necesario un exceso de  $ZnO$ , para que la reacción se lleve a cabo con una máxima conversión del reactivo limitante ( $K_2Cr_2O_7$ ). Sumado a este efecto existe la influencia de la disminución del PH de la solución. Obteniéndose casi un 100% de conversión con 54% de dicromato.

#### c. Efecto del pH.

Se comprobó que el pH de la mezcla en reacción está principalmente en función de la concentración del HCl y del  $K_2Cr_2O_7$  en el sistema, y que a altos porcentajes provoca la caída de la curva de conversión.

Usualmente el pH de la solución final oscila entre 6.0 a 6.6 (7). Verificando lo anterior se preparó la tabla 8 y se encontró que existe una relación lineal entre la concentración de Cr (gr/lt) en solución y el pH al final de la reacción (fig 10).

# Relación entre el pH y el Contenido de Cromo en la Solución Final

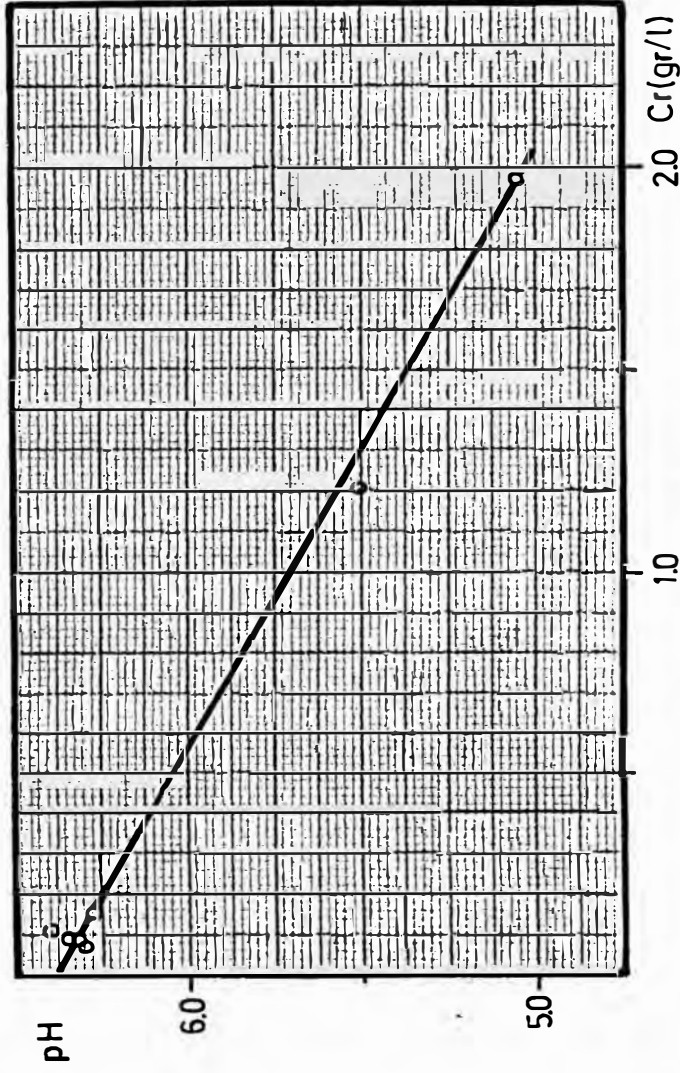


FIG 10

TABLA 8. Contenido de Cromo en la solución como función del pH.

---

Cr (gr/lt)	0.11	0.99	0.15	0.07	1.21	1.99
pH	6.40	6.35	6.35	6.30	5.50	5.05

---

Estos datos responden a la ecuación de una recta.

$$Y = a + b * X$$

Donde:  $a = 6.417$

$$b = -0.705$$

$$r = -0.995 \text{ (coef. de correlación lineal).}$$

Entonces:

$$\text{pH} = 6.417 - 0.705 [\text{Cr}]$$

$$[\text{Cr}] \text{ en gr/lt.}$$

El error máximo obtenido fue de 6.7% con respecto a valores experimentales.

#### d. Efecto del tiempo de Reacción .

El tiempo de agitación que se le da a la mezcla reaccionante influye en la calidad del producto.

En este caso, en el que los reactantes están tanto en fase sólida y líquida, la velocidad de reacción es comparativamente más lenta que la de un sistema homogéneo.

Analizamos el avance de la reacción mediante dos métodos:

De acuerdo a la disminución de la concentración de Cr (gr/lt) en la solución respecto del tiempo.

TABLA 9. Consumo de iones cromo con el tiempo. (Base del gráfico 11).

Tiempo transcurrido (min)	Conc. de Cromo (g/lt)
0	2.48
5	1.64
10	0.68
15	0.41
20	0.09
30	0.09
65	0.09
95	0.09
155	0.09
1080	0.09

velocidad de agitación = 300 rpm

De acuerdo al contenido de CrO<sub>3</sub> y ZnO en el pigmento, respecto del tiempo.

TABLA 10. Contenido de CrO<sub>3</sub> y ZnO del pigmento con el tiempo.

Tiempo (min)	% CrO <sub>3</sub>	% ZnO
5	40.93	38.14
20	45.71	35.39
65	45.21	36.04
1080	45.29	37.57

velocidad de agitación = 300 rpm.

Según la fig.(11) la reacción termina aproximadamente a los 30 min de iniciada. A partir de ese momento la concentración de Cr en solución permanece constante.

Sin embargo, existe la necesidad de proseguir con la agitación por un periodo más prolongado. Desde que no se conoce aún la estructura del pigmento,



# Consumo de Cromo de la Solución con el Tiempo

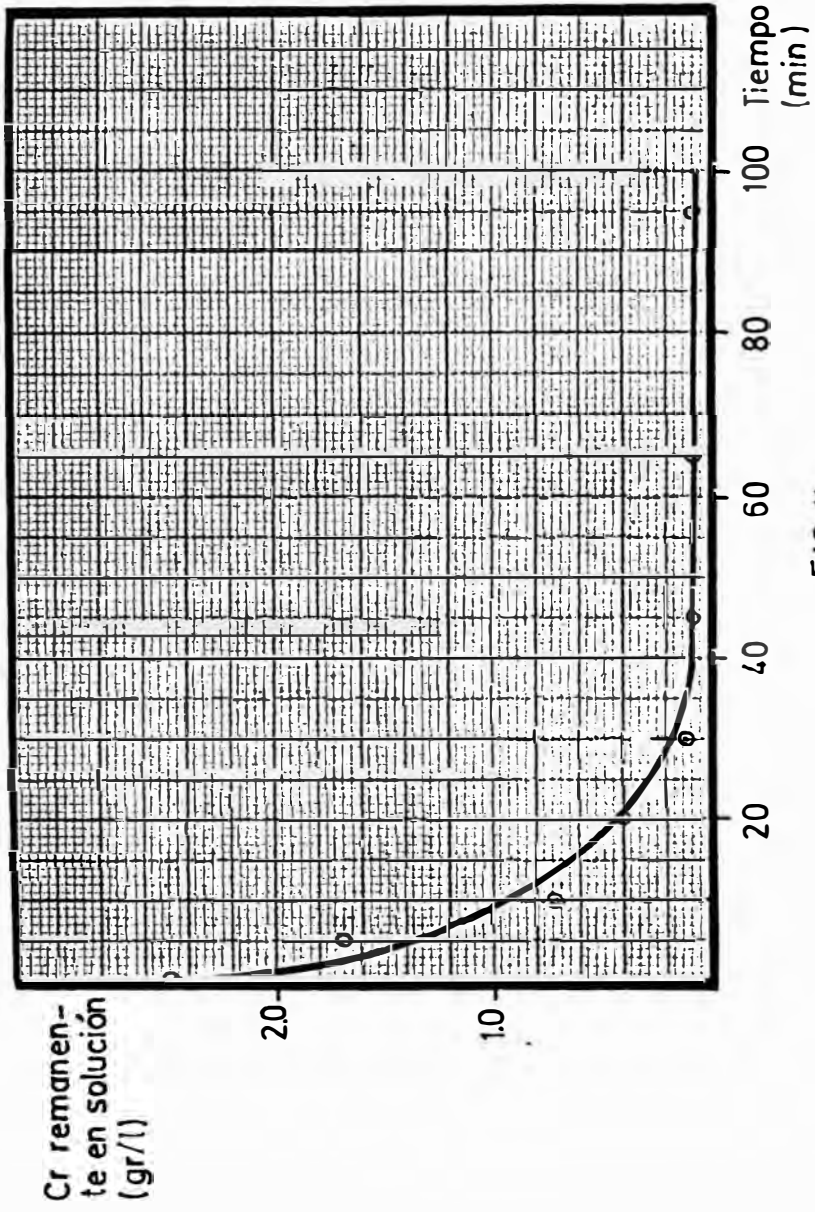


FIG 11

no podemos determinar el mecanismo de reacción real. Como se verá a continuación, en la fig (12), a pesar de que el contenido de cromo en solución no varía, se producen cambios en la composición del pigmento.

La fig. (12) examina el contenido de  $\text{CrO}_3$  y  $\text{ZnO}$  a lo largo de la reacción. Durante los primeros 5 min. la composición de  $\text{CrO}_3$  aumenta rápidamente hasta un 40%, mientras que el  $\text{ZnO}$  disminuye a un 38%.

Después de transcurrido 20 minutos el nivel de la curva de  $\text{CrO}_3$  tiende a estabilizarse lentamente, mientras que el % de  $\text{ZnO}$  aumenta a un ritmo ligeramente mayor.

Basado en datos de análisis típicos del amarillo de zinc (5), es posible obtener una relación promedio entre los porcentajes de  $\text{ZnO}$  y  $\text{CrO}_3$ .

$$\% \text{ZnO} = 0.81 \% \text{CrO}_3$$

Para un %  $\text{CrO}_3$  de 45.25 (valor

# Variación del Contenido de ZnO y $\text{CrO}_3$ con el Tiempo

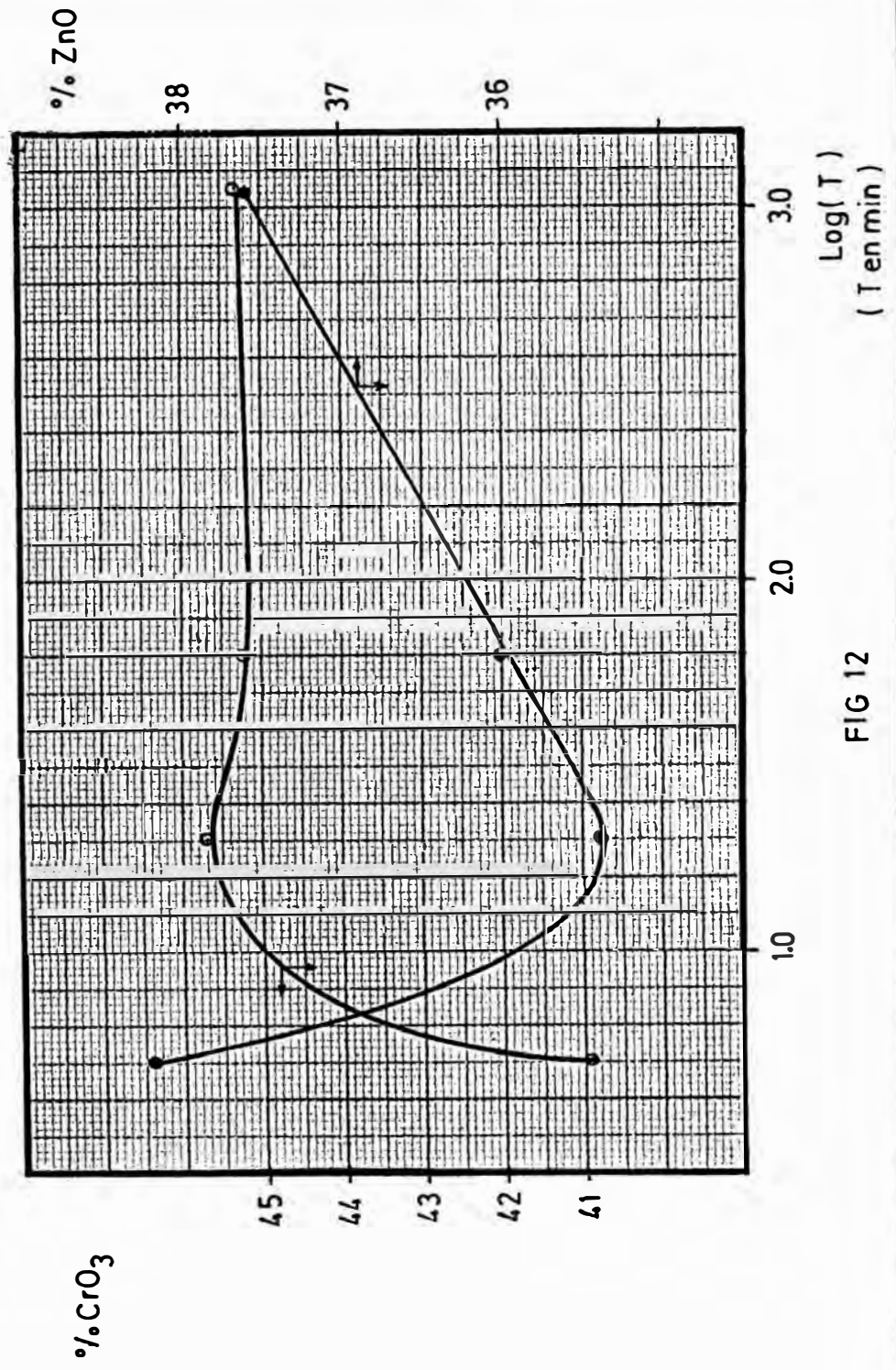


FIG 12

promedio entre 45.21 y 45.29) hallamos que:

$$\% \text{ ZnO} = 0.81 \times (45.25) = 36.65 \%$$

Estos datos representan un tiempo de agitación de aproximadamente 6 horas.

#### e. Efecto de la Agitación

La agitación afecta la velocidad de reacción. Existe una velocidad mínima de giro del agitador necesaria para mantener los sólidos en suspensión. Por debajo de ella se obtuvo un producto con impurezas de ZnO que no reaccionaron debido a la naturaleza de este material que tiende a formar un sedimento de difícil remoción.

Además, para anular el efecto de la gravedad, la materia sólida debe estar homogéneamente distribuida mediante una vigorosa agitación.

Una vez superado estos problemas, se encontró que el producto presenta las características adecuadas de composi-

ción. También, a mayor velocidad de giro, se obtuvo partículas en solución más pequeñas, que favorecieron la rapidez de reacción por ofrecer una mayor área interfacial.

f. Selección de la mejor alternativa.

Después de realizado el estudio de la influencia de los principales factores en el proceso de producción del amarillo de zinc, resumimos:

Temperatura de trabajo: 20-25 °C

Acido Clorhídrico : 0.18 M (con respecto al volumen total de reactantes).

Dicromato de Potasio : 54% (con respecto al total de materia prima).

Oxido de Zinc : 2.3 mol ZnO/mol  $K_2Cr_2O_7$ .

Tiempo de agitación : aprox. 6 hrs

Bajo estas condiciones se preparó una muestra de 20 gr. de pigmento y fue sometida a un análisis por Difracción de Rayos X. Los resultados comprobaron la

estructura del amarillo de zinc bajo especificación de la ASTM 8-202, Power Diffraction File. En la fig. 13 se presenta el difractograma de Rayos X para dicha muestra. Los datos allí mencionados se refieren a la tabla 11, donde aparecen las características particulares del amarillo de zinc.

TABLA 11. Características que presenta el difractograma de Rayos X correspondiente al amarillo de zinc. (ASTM 8-202. Power Diffraction File. Sets 6-10. Inorganic, 1967, pag. 329)

8-202 MAJOR CORRECTION										
d	2.61	3.31	7.02	7.02	$K_2Zn_2(LAC)_8 \cdot 3H_2O ?$		$42CaO_4 \cdot K_2O \cdot 3H_2O ?$			
I/I <sub>1</sub>	100	90	85	85	POTASSIUM ZINC CHROMATE HYDRATE (ZINC YELLOW)					
Rad. CuK	A 1.5406	Filter	Dia. 114.0mm		d Å	I/I	hkl	d Å	I/I	hkl
Cut-off	50A	I/I PHOTOMETER	GUINIER CAMERA		7.02	85	001	2.102	4	400
Mfg.	DEBOLFF, TECHN. PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND				5.07	40	110	2.030	8	131
Bye	MUMOLINIO	B.G.			4.73	30	111	1.992	18	221
λ	9.277	b 6.383	c 7.745	A 1.457 C 1.217	4.53	12	201	1.945	12	118
α		β 114.95°	γ	z	4.80	4	200	1.922	2	131
Ref.	1818.			D:	3.69	18	111	1.885	12	023
h		k	l	mp	3.52	78	202	1.863	6	421
h		k	l	mp	3.31	90	112	1.845	8	222
h		k	l	mp	3.18	6	020	1.754	358	420, 203, 001
h		k	l	mp	3.08	85	201	1.726	30	423
h		k	l	mp	2.896	78	021	1.653	14	221
h		k	l	mp	2.760	40	311	1.590	16	040
h		k	l	mp	2.609	100	221, 312	1.575	14	333, 421
h		k	l	mp	2.594	20	112	1.537	18	024
h		k	l	mp	2.554	16	203	1.517	4	603
h		k	l	mp	2.537	16	220	1.500	6	315
h		k	l	mp	2.358	48	022, 222	1.469	8	313
h		k	l	mp	2.296	4	401	1.450	4	042, 242
h		k	l	mp	2.264	20	202			
h		k	l	mp	2.212	4	221			

# DIFRACTOGRAMA RAYOS X AMARILLO DE ZINC

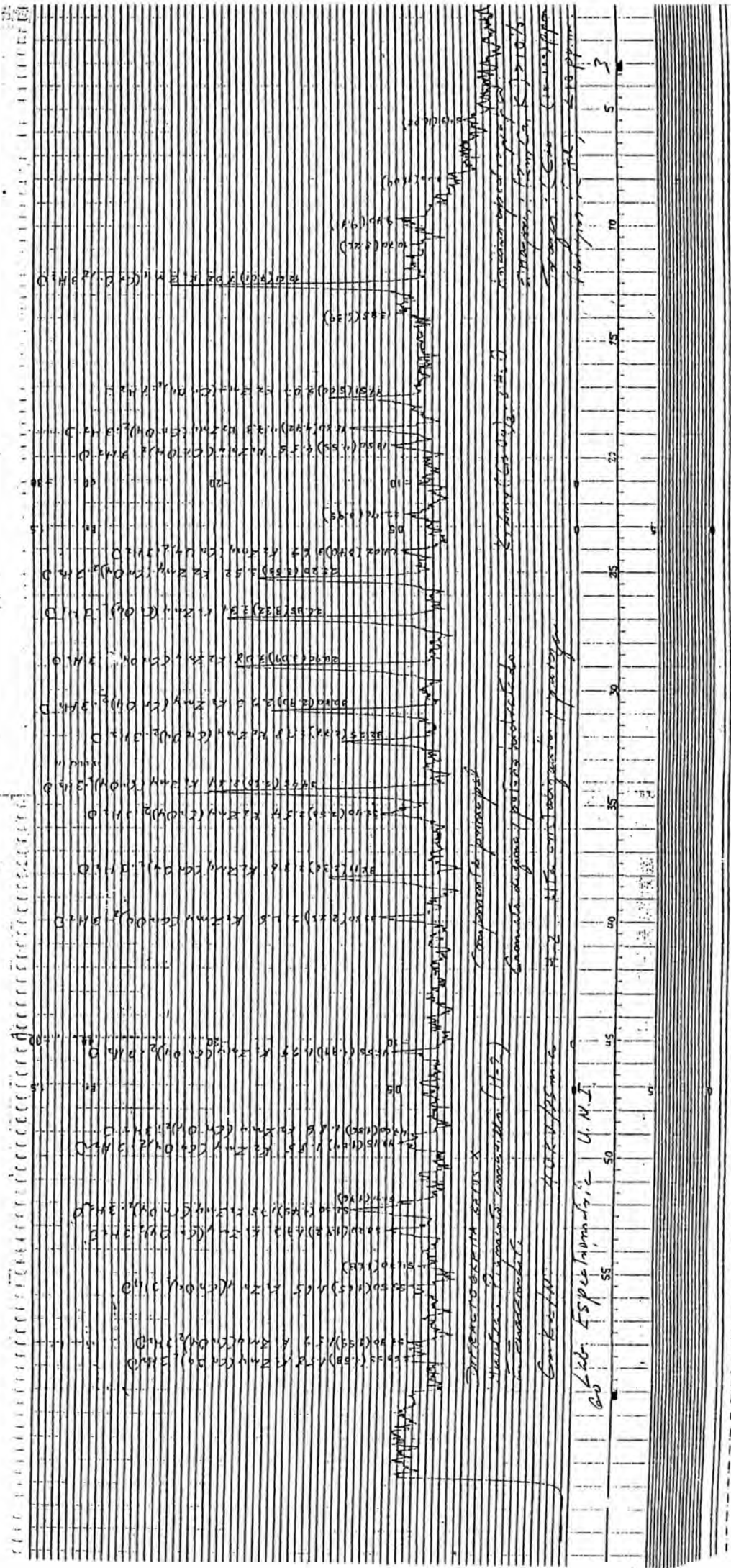


FIG 13

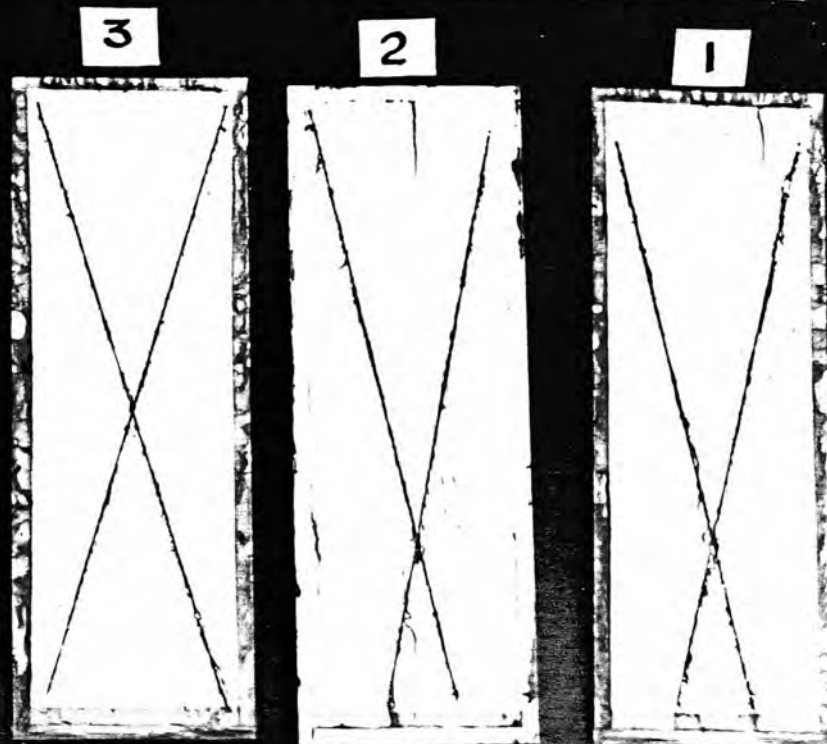
El comportamiento del amarillo de zinc como componente de un recubrimiento base de pintura se examinó según la norma ASTM B-117, con 140 hr de exposición. Ver anexo (3). Esta prueba consiste en colocar placas de fierro, recubiertas con la pintura en cuestión, en cámaras de niebla salina. Los resultados, mostrados en las figs (14), (15) y (16) demostraron que el amarillo de zinc preparado en el laboratorio (placas 1 y 3) exhiben un comportamiento muy similar al patrón escogido (placa 2), en donde no se presenta penetración del medio agresivo bajo el recubrimiento de la capa base. Comprobando así, la efectividad del pigmento.

Esta muestra presenta la siguiente composición química.

-----	
Valor experimental.	
-----	
K <sub>2</sub> O	11.53 %
ZnO	37.50 %
CrO <sub>3</sub>	44.50 %
H <sub>2</sub> O	6.47 %



**PRUEBA  
CÁMARA DE NIEBLA**



**FIG 14**

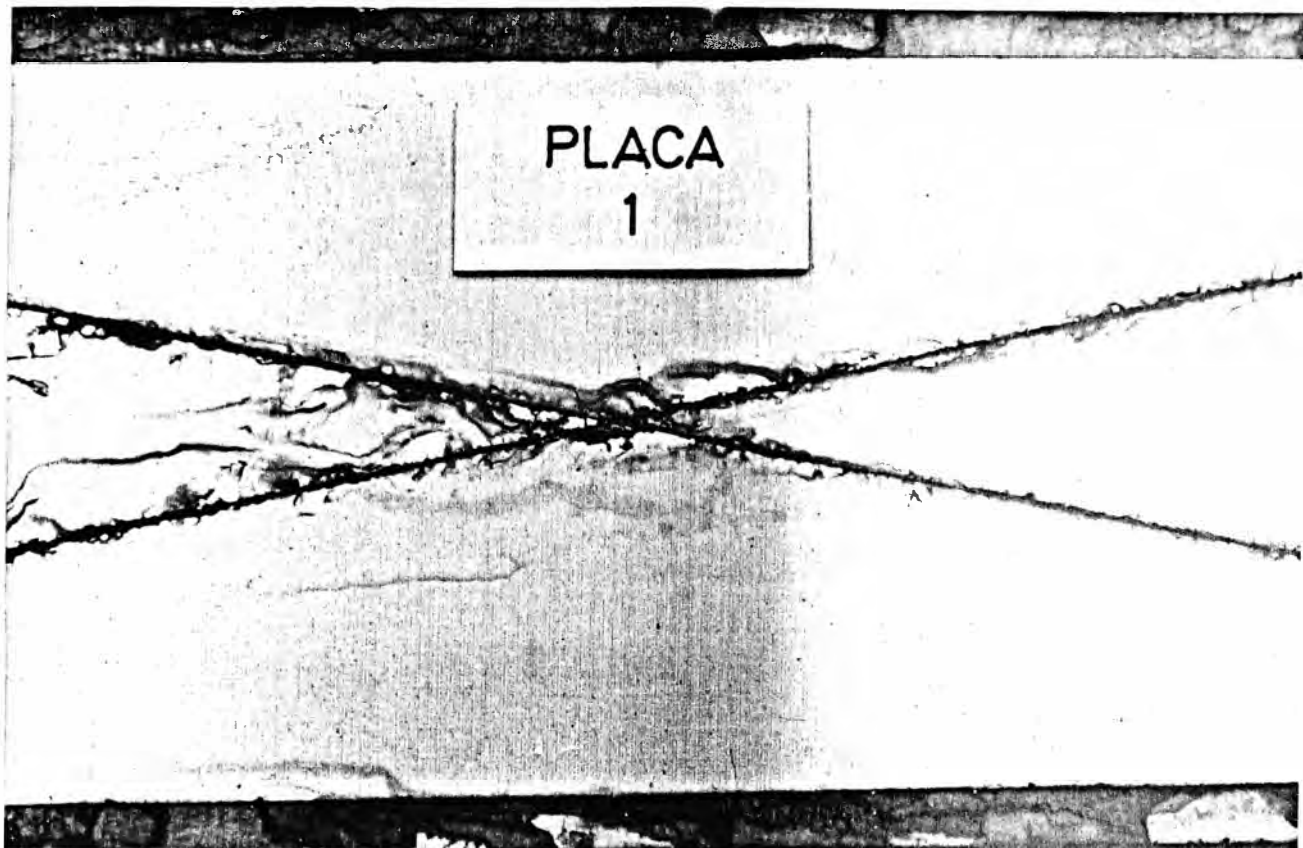


FIG 15

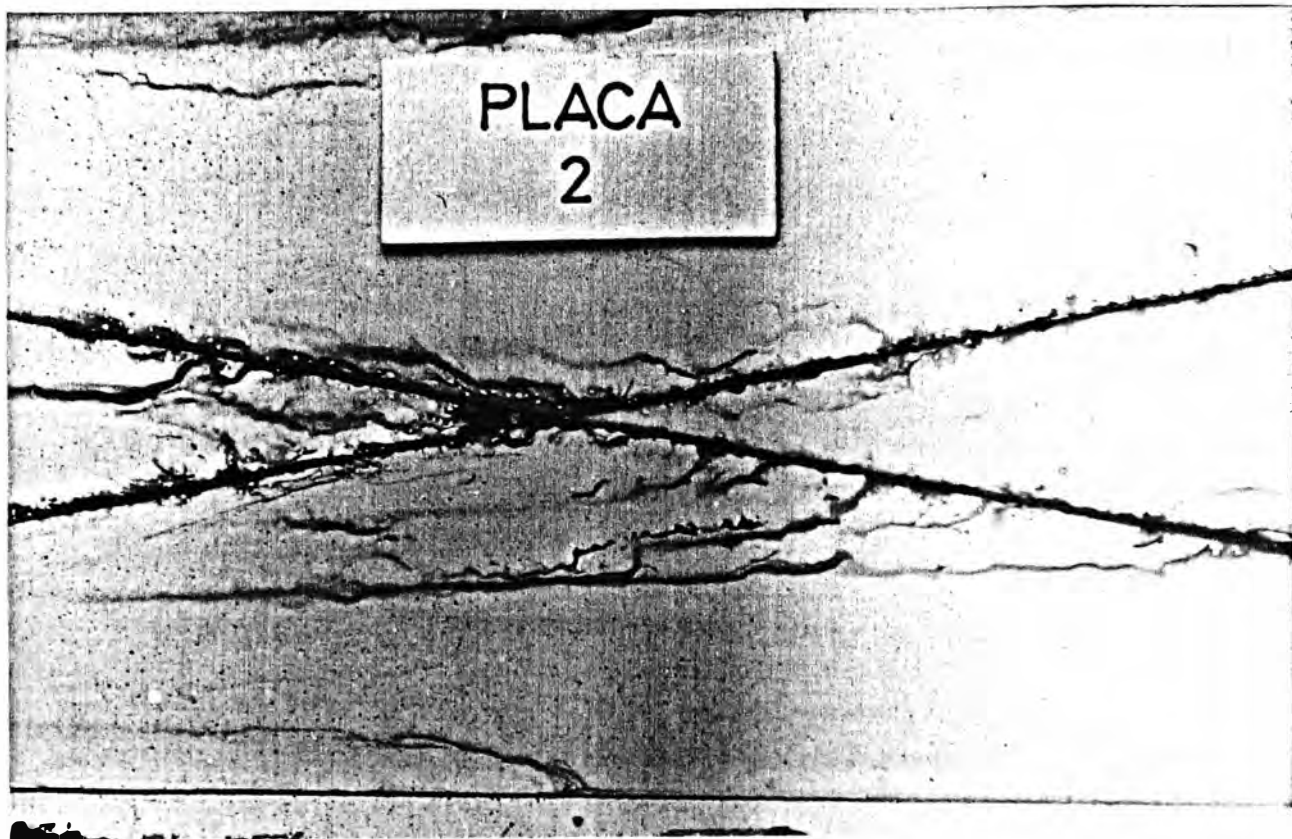


FIG 16

BIBLIOTECA CENTRAL  
SERVICIO DE INFORMACION TECNICA

Además a dicha muestra obtenida en el laboratorio se hizo la medida del tamaño de partícula, ello fue posible con un Fotomicroscopio Dynazoom con un aumento de 1500x. El tamaño de partícula promedio observado fue de  $2\ \mu\text{m}$ , tal como se muestra en la figura (17).

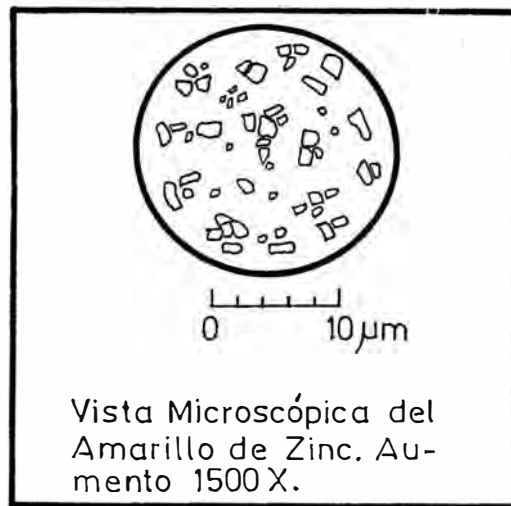


FIG. 17

#### 6.4.5. LAVADO DEL PIGMENTO

El uso de ácido clorhídrico en la síntesis da como resultado la presencia de iones cloruro en la solución sobrenadante.

Estos iones, según la especificación antes mencionada, debe representar como máximo el 0.1 % en base al pigmento seco.

Para ello, medimos la variación del

contenido de cloruros en el agua de lavado. Los resultados se muestran en la fig. (18), a partir de la tabla 12.

TABLA 12. Contenido de cloruros en el agua de lavado.

Volumen de agua de lavado (*)	Cl (gr/lt)
0	15.23
500	4.23
1000	0.10
1500	0.00

\* Para una torta de 100 gr.

Consideramos que el volumen adecuado de lavado fue de 1000 ml para una torta de 100 gr. ó de 10 lt/kg de pigmento, de 3 mm de espesor.

Pero el porcentaje de cloruros en el pigmento dependerá de la relación líquido-sólido de la torta. Cuanto menos porosa sea ésta, menor será el contenido, a un mismo volumen de agua. Para analizar la afirmación anterior se construyó curvas en

# Efecto del Agua de Lavado sobre el Contenido de Cloruros en Solución

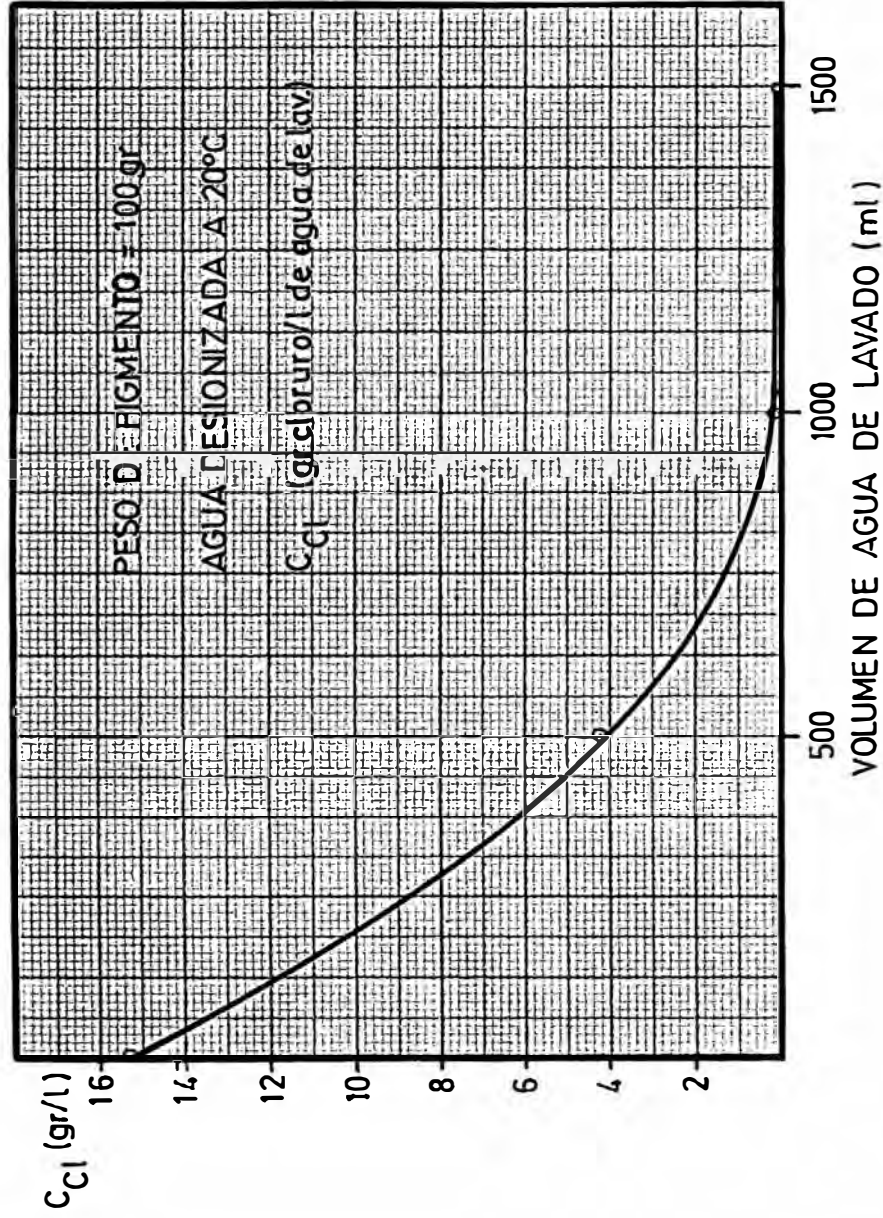


FIG 18

base a la siguiente ecuación (anexo 7).

$$\% \text{ Cl} = \frac{c * 10^{-3}}{d} * \frac{e}{(1-e)}$$

c = concentración de cloruros (gr/lt).

e = porosidad de la torta.

d = densidad del pigmento (gr/lt)

Tomando como parámetro el volumen de agua de lavado se tabuló valores del % Cl versus la porosidad.

TABLA 13. Porcentaje de cloruros como función del volumen de lavado y la porosidad.

V(ml)*	% Cl			
	e			
	0.600	0.700	0.800	0.900
1000	0.004	0.007	0.012	0.026
900	0.018	0.027	0.047	0.106
800	0.044	0.069	0.118	0.265

\* Para una torta de 100 gr.

En la fig. 19 se graficaron estos

# Efecto de la Porosidad sobre el Porcentaje de Cloruros en el Pigmento.

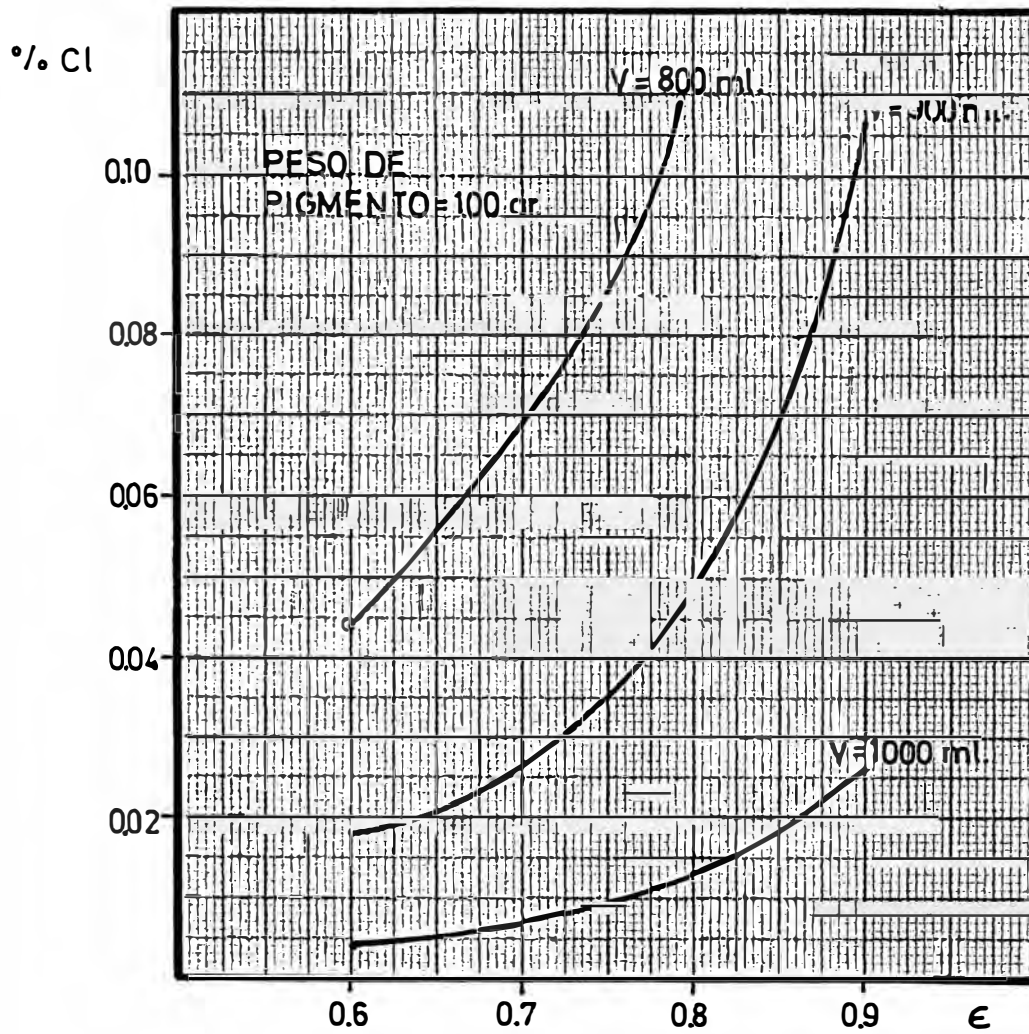


FIG 19

resultados que reafirman la necesidad de una torta no muy porosa.

Si tratamos de disminuir el volumen de agua de lavado a usar, por ejemplo a 8 lt/kg de pigmento, la porosidad deberá ser menor de 0.7, para asegurar un porcentaje aceptable de cloruros. Como es importante que la porosidad se mantenga independiente de la operación de lavado, reiteramos el uso de 10 litros de agua por Kg de pigmento.

Los datos obtenidos sobre el lavado se consiguieron mediante una primera decantación de la solución resultante de la síntesis. Después se añadieron 500 ml de agua por cada 100 gr de pigmento. Se agitó y se volvió a decantar, agregándose nuevamente otros 500 ml de agua desionizada y prosiguiendo con la filtración de la mezcla.

La velocidad de sedimentación promedio fue de 3 cm/min aproximadamente. Este valor se obtiene cuando el nivel del pigmento durante la sedimentación se encuentra a la mitad de la altura del reactor aproximadamente.



#### 6.4.6. FILTRACION DEL PIGMENTO .

Luego de que se ha obtenido el producto del reactor y sometido al lavado, se procede a la siguiente etapa del proceso, la filtración.

Precisamos que nuestro objetivo en este estudio es de obtener datos que nos indiquen en forma bastante general el comportamiento del pigmento en esta operación. Mediante éstos conocemos el nivel de compresibilidad de la torta y la porosidad aproximada para un rango de resistencia específica.

##### a. Método Usado.

Llevamos a cabo el estudio por medio de una filtración a presión prácticamente constante.

El equipo constó de un sistema de filtración a vacío, compuesto por un embudo Buchner de 10 cm de diámetro, con papel filtro de porosidad media como medio filtrante. El vacío lo proporcionó una pequeña bomba con una capacidad de

11 psig. El nivel de la suspensión en el embudo se mantuvo aproximadamente constante.

Graduando el kitasato se obtuvieron lecturas de volumen acumulado con respecto al tiempo.

Luego de cada una de las tres filtraciones que se llevó a cabo, se tomaron porciones representativas de cada torta, con un volumen determinado, y lo llevamos a secar en una estufa hasta la completa eliminación del líquido. Despreciando el contenido de sales que quedaron luego de la evaporación de la solución que los contenía, con datos de peso de la muestra húmeda y seca, y con la densidad, fue posible obtener una porosidad aproximada.

#### **b. Resultados**

En la tabla 14 se presentan los resultados obtenidos con tres presiones de trabajo.

TABLA 14. Características de la torta de acuerdo a la presión de trabajo.

$\Delta P$ (psi)	e	$\alpha$ (m/kg)
3	0.71	$0.44 \times 10^{10}$
5	0.71	$0.55 \times 10^{10}$
11	0.69	$1.20 \times 10^{10}$

En la fig. 20 se correlacionaron los datos  $\alpha$  Vs.  $\Delta P$  en forma logarítmica:

$$\log \alpha = \log \alpha_0 + n \cdot \log \Delta P$$

donde:

$\alpha_0$  = Resistencia específica a presión cero ó resistencia específica de la torta incompresible.

n = Factor de compresibilidad

Calculándose :

$$\alpha_0 = 0.168 \times 10^{10} \text{ m/kg}$$

$$n = 0.79$$

# Variación de la Resistencia Específica con la Presión

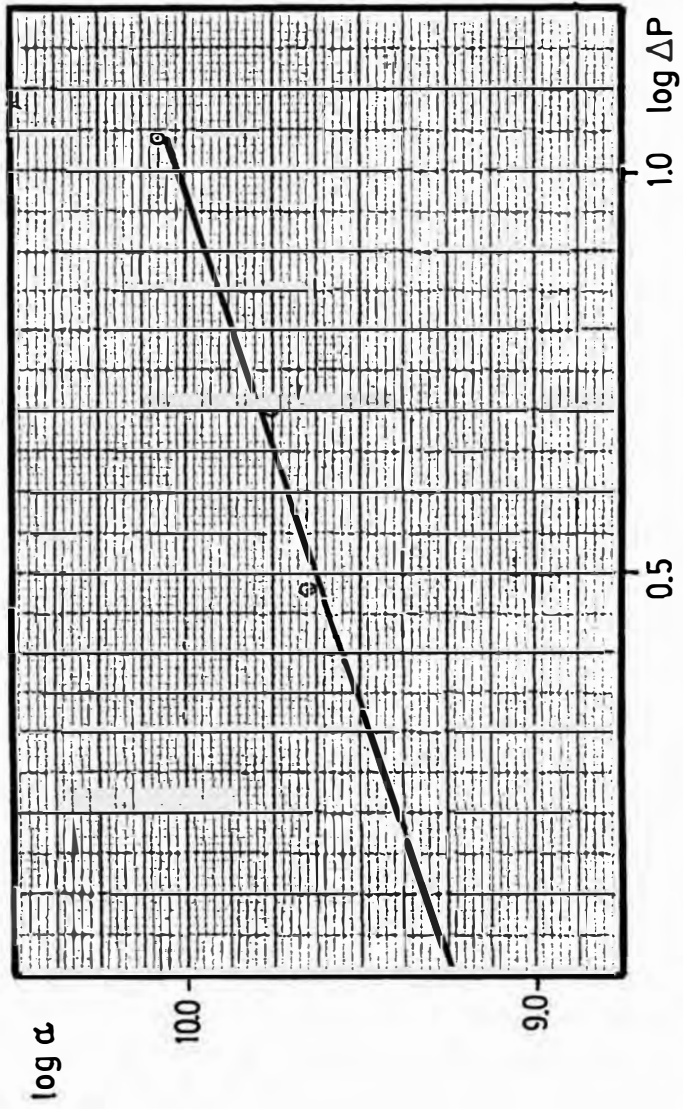


FIG 20

Teniendo en cuenta de que el factor de compresibilidad varía entre 0 y 1 (0 para tortas incompresibles y 1 para las más compresibles), podemos concluir que en el rango de presiones estudiadas, la torta se comporta como compresible, sin dejar de señalar de que a mayores presiones la porosidad tenderá a estabilizarse (11).

#### 6.4.7. SECADO DEL PIGMENTO

Después de la etapa de filtración se lleva el pigmento, en forma de tortas, a las cámaras de secado, en donde se elimina el agua de lavado y así obtener el producto prácticamente libre de humedad.

Según Perry (12) la operación de secado de los sólidos granulares (entre ellos está comprendido el amarillo de zinc) está controlada por el mecanismo capilar.

Se realizaron pruebas experimentales a nivel laboratorio para estimar el comportamiento de las tortas de pigmento frente a diferentes temperaturas de trabajo y la variación de sus propiedades.

a. Equipo Utilizado

Como medio de secado utilizamos una estufa de laboratorio con temperatura de trabajo regulable.

b. Procedimiento

A partir de la torta obtenida al final de filtración, tomamos muestras representativas debidamente pesadas, y las colocamos en la estufa, con una temperatura determinada.

A través de varios intervalos de tiempo sacamos las muestras y las pesamos para obtener la masa de agua eliminada.

Trabajando a tres temperaturas diferentes y con un espesor constante de torta obtuvimos los resultados que se dan a continuación.

c. Resultados.

En la fig. 21 se muestran las curvas que se graficaron con los datos a

# Influencia de la Temperatura de Secado sobre la Humedad y el Tiempo

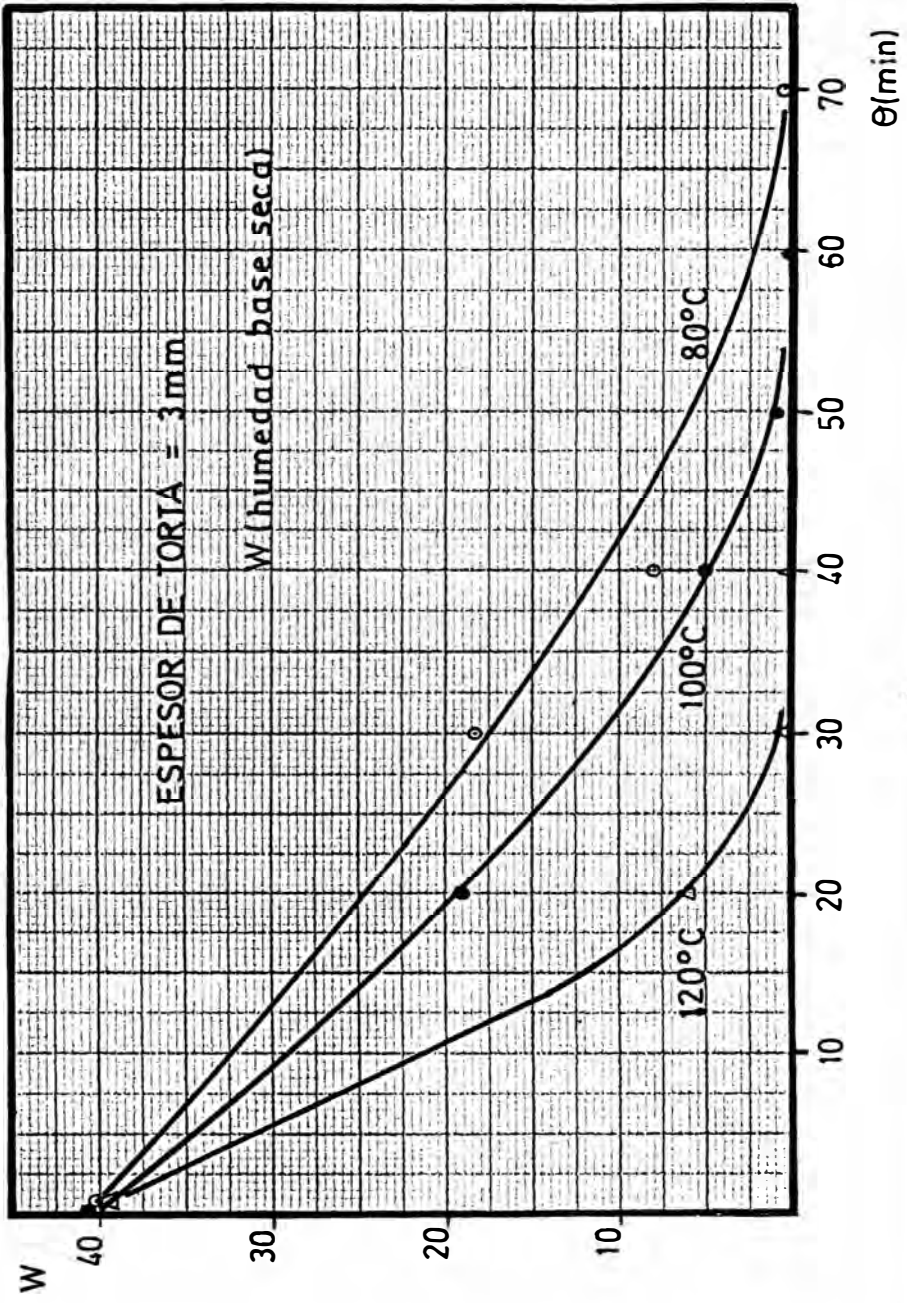


FIG 21

temperaturas de 80, 100 y 120°C. El espesor de torta usado para la construcción de este gráfico fue de 3 mm.

El tiempo total de desecación está lógicamente influenciado por la temperatura de trabajo. Secar el pigmento a 100°C toma un tiempo equivalente al 86% del desecado a 80°C y un 57% cuando la temperatura es de 120°C.

Podemos notar el ahorro de casi un 50% de tiempo al elevar la temperatura de 80 a 120°C, comparado con el 14% al pasar de 80 a 100°C.

Este comportamiento también se refleja en la fig. 22, en donde se representa la velocidad de secado instantáneo con respecto al tiempo.

Las curvas de 80 y 100°C son en sí bastante semejantes, mas no ocurre lo mismo con la curva de 120°C. La velocidad inicial de secado en la última es casi el doble que las otras dos.



# Velocidad de Secado con el Tiempo

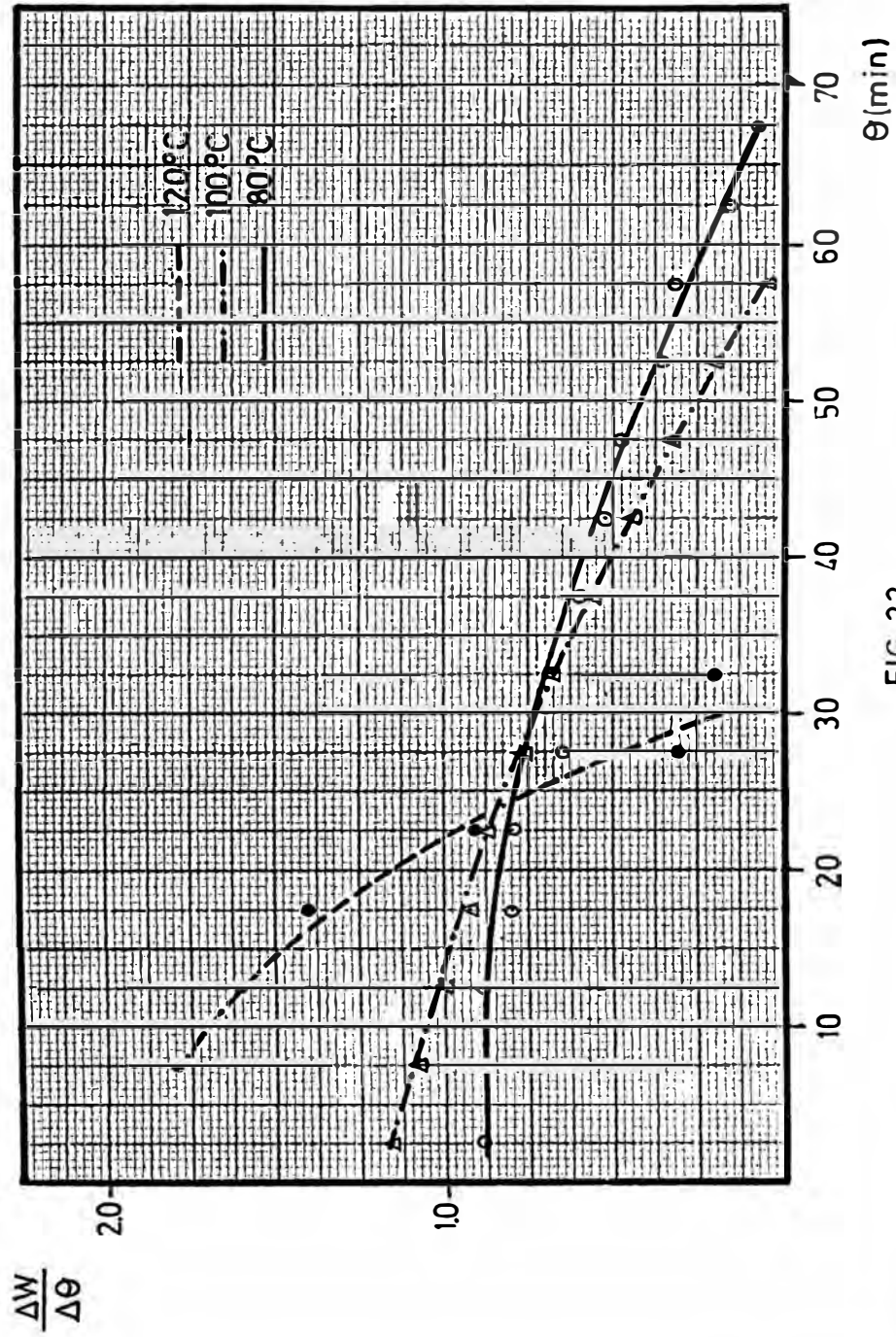


FIG 22

## CAPITULO VII.

### DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA OBTENCION DEL PRODUCTO

#### 7.1. DISEÑO DE EQUIPO

##### 7.1.1. DISEÑO DEL MEZCLADOR

Previa a la reacción química de formación del pigmento, se lleva a cabo el acondicionamiento del óxido de zinc, preparando una pasta con el agua.

Esta operación permite obtener una materia prima mucho más reactiva, donde el óxido de zinc se "hincha", asegurándose una completa participación con los otros reactantes.

#### a. Selección del Equipo

La selección del equipo adecuado para llevar a cabo la mezcla de un sólido con

un líquido está basada en pruebas experimentales con modelos de laboratorio del mezclador industrial que ha de emplearse.

Dado el volumen de producto con que trabajamos en el estudio de investigación, resultó inadecuado el uso de un equipo de mezcla que tuviese las mismas características que los equipos industriales disponibles. Es en realidad en la planta piloto donde se selecciona este equipo, y con la intención de que se lleven a cabo el mínimo de pruebas necesarias en este nivel, indicaremos los principales factores físicos que intervienen en la mezcla de ZnO en agua (33% en peso) que tuvimos la oportunidad de observar.

a1. Consistencia o Viscosidad Aparente:

la viscosidad aparente final de la mezcla fue de 3000 cp aproximadamente, bajo un comportamiento de fluido plástico.

a2. Densidad de la Mezcla: 1.37 gr/cc

a3. Densidad relativa : mientras que la densidad del agua es 1 gr/cc, la

densidad del ZnO es 5.6 gr/cc, casi 6 veces más que el primero, lo cual demuestra la relativa dificultad de obtención de una mezcla homogénea.

a4. Facilidad de mojarse: desde el punto de vista estructural, el ZnO es aceptablemente afín al agua, ya que ambos son compuestos inorgánicos. Sin embargo, y como veremos a continuación, existen otros factores que dificultan el rápido mezclado.

a5. Tamaño de la partícula : dado el tamaño de la partícula del óxido de zinc, del orden de décimas de micrón, éste presenta una enorme superficie específica, produciendo el fenómeno de oclusión de aire, que evita el contacto sólido-líquido.

Sin embargo, la presencia de partículas finas facilitan el trabajo de un mezclador, siempre y cuando el equipo sea capaz de romper los aglomerados formados, producto de la adhesividad del sólido.

Perry (13) recomienda el uso de

agitadores de paletas y turbodispersores. Si bien los turbodispersores generan altas velocidades de corte, el carácter plástico de la mezcla determina la presencia del límite de fluencia, creándose zonas, por debajo de él, que permanecerán inmóviles (zonas alejadas a las paletas del turbodispersor).

Es más conveniente por ello, el uso de paletas con velocidades aceptablemente reducidas, pero que distribuyan el material a mezclar por todo el recipiente (14).

Un equipo que cumple con los requisitos anteriores es el mezclador tipo batea, cuyo recipiente lleva un eje de giro horizontal, al cual van unidos perpendicularmente varillas con paletas provistas de terminales de jebe que permiten el rascado de las paredes del recipiente. El número de paletas es variable, así como su distancia a la pared. La capacidad del equipo es de 3 ft<sup>3</sup>, con un motor de 1 HP que proporciona un giro de 200 rpm.

### 7.1.2. DISEÑO DEL REACTOR

En este reactor se lleva a cabo la síntesis del pigmento, por lo tanto constituye el equipo principal del proceso.

Aquí se vierte la materia prima y se lleva a cabo la reacción por el tiempo determinado, para luego pasar su contenido a la siguiente etapa que es la filtración.

A continuación se presenta la selección y diseño del reactor agitado, con el cual se obtendrá 25 kg. de pigmento por batch, que deberá trabajar a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

#### a. Selección de Equipo

##### Recipiente

Como recipiente se usará un tanque cilíndrico de fierro revestido de PVC cuyas dimensiones se obtendrán en la sección de diseño.

##### Sistema de agitación

El sistema para mantener la mezcla uniforme consiste de un agitador

mecánico accionado por un motor eléctrico provisto de un sistema de reducción de velocidad.

La selección del tipo particular de agitador está dirigida a las tres clases principales: hélice, de paletas y de turbina. El agitador buscado deberá cumplir principalmente las exigencias de suspensión de sólidos.

Un factor preponderante para la selección es la intensidad de agitación, ya que favorece la homogenización del sistema, contribuye a la reducción de la resistencia de la película alrededor de la partícula sólida y reduce el tamaño del aglomerado, razones que favorecen la cinética de la reacción.

Desde este punto vista, el agitador tipo paletas no es indicado dada la velocidad relativamente baja con que trabaja.

Según Weber (15), a una potencia fija, una turbina desarrolla una mayor altura de descarga y una menor velocidad de bombeo que el agitador de hélice. La

disipación de la altura de descarga, llamada esfuerzo cortante, se lleva a cabo por la atenuación microscópica del head para vencer las fuerzas de atracción molecular. Por otro lado, la velocidad de bombeo es el efecto macroscópico sobre el fluido.

Debido a que los agitadores de turbina desarrollan altos esfuerzos de corte, éstos sobresalen en la mezcla de sistemas heterogéneos.

Inversamente, la alta velocidad de bombeo de los agitadores de hélice lo hace más adecuado para la mezcla de sistemas miscibles donde no se requiere esfuerzos de corte.

Basándonos en lo anterior, decidimos el uso del agitador de turbina.

Existen tres tipos principales de turbina: de placas rectas, curvas e inclinadas.

Las turbinas de paletas rectas proporcionan un patrón de flujo radial, creando dos sistemas de circulación, uno



tuar el flujo vertical y para la creación de un patrón de forma diagonal. Por ello, es muy usado para la suspensión de partículas sólidas de alta densidad. También, el consumo de potencia es menor que el de paletas rectas en un 50%.

Resumiendo seleccionamos un agitador de turbinas de paletas inclinadas 45°. La velocidad de giro con que trabajamos en laboratorio fue de 300 rpm, velocidad necesaria para mantener los sólidos en suspensión.

### Materiales

Tanque con placas desviadoras de fierro recubierto de PVC. El PVC es un material plástico de alta resistencia química; según Fenner (17), es excelente frente a bases fuertes y débiles, sales, ácidos fuertes y oxidantes fuertes. La temperatura de trabajo lo hace adecuado para este uso.

El Agitador con eje vertical es de acero inoxidable 316. Con este material

se evita la corrosión del agitador pues resiste incluso soluciones con iones cloruro que están presentes en el sistema.

b. Diseño

Escalamiento

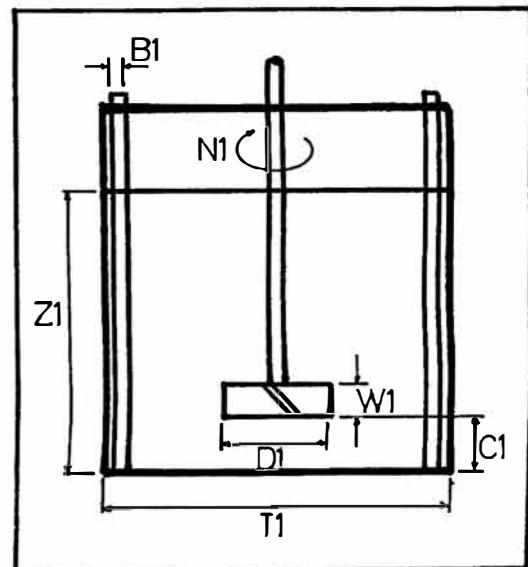
El método de escalamiento se realizó de acuerdo a Rautzen, Corpstein y Dickey (17) que proponen un sistema basado en el concepto de similaridad geométrica.

Además, en una agitación dentro del rango turbulento, afirman que a su vez existe similaridad cinemática.

Los datos extraídos del reactor de laboratorio son:

FIG. 23

- $D_1 = 0.07 \text{ m.}$
- $T_1 = 0.13 \text{ m}$
- $W_1 = 0.007 \text{ m}$
- $Z_1 = 0.105 \text{ m}$
- $C_1 = 0.01 \text{ m}$
- $B_1 = 0.006 \text{ m.}$
- $N_1 = 300 \text{ rpm}$
- $V_1 = 1.39 \text{ lt.}$



El valor de  $Z_1 = 0.0105$  m representa un volumen de trabajo de 1.39 litros, que equivale a un 50% de un exceso sobre el volumen original, para efectos de flexibilidad en el estudio en planta piloto. En el laboratorio se comprobó la eficacia de la agitación con este nuevo volumen, a una misma velocidad de giro de 300 rpm.

Cálculo de la Razón de Escala R:

$$R = (V_2/V_1)^{1/3}$$

El volumen  $V_2$ , volumen de trabajo para una producción de 25 kg., se obtiene mediante proporcionalidad:

$$V_2 = V_1 * (P_2/P_1)$$

$P_1$  : producción a nivel laboratorio

$P_2$  : producción a nivel de planta piloto

$$P_1 = 50 \text{ gr.} \quad P_2 = 25 \text{ Kg.}$$

$$V_2 = 1.39 * (25/0.05)$$

$$V_2 = 695 \text{ lt.}$$

$$\text{Entonces: } R = (450/1.8)^{1/3} \quad R = 7.94$$

Luego:

$$R = 7.94 = D_2/D_1 = T_2/T_1 = W_2/W_1 = Z_2/Z_1 \\ = C_2/C_1 = B_2/B_1.$$

Los nuevos valores obtenidos son:

$$D_2 = 0.56\text{m} \quad Z_2 = 0.83 \text{ m}$$

$$T_2 = 1.03\text{m} \quad C_2 = 0.08 \text{ m}$$

$$W_2 = 0.06\text{m} \quad B_2 = 0.05 \text{ m}$$

Proporcionando un exceso de altura de 1/3 de la altura calculada obtenemos:

$$Z_2' = 0.83 (4/3) = 1.11 \text{ m}$$

#### Cálculo de la velocidad de Agitación

$$N_2 = N_1 (1/R)^n$$

$N_2$  = velocidad de giro del agitador a nivel piloto, rpm.

$n$  = constante que depende de la finalidad de la agitación del sistema:

$n = 3/4$ ; Suspensión de Sólidos equivalente.  
lente.

$n = 2/3$ ; Razón de transferencia de Masa  
equivalente.

$n = 1/2$ ; Movimiento superficial equivalente.  
lente.

Para :  $n = 3/4$   $N_2 = 64$  rpm

$n = 2/3$   $N_2 = 75$  rpm

$n = 1/2$   $N_2 = 107$  rpm

Teniendo en cuenta de que los sólidos que intervienen en la reacción (ZnO) forman una pasta muy compacta en el fondo del recipiente, difícil de disgregar, usaremos el menor exponente  $n = 1/2$  para asegurar su total dispersión.

#### Cálculo de la Potencia.

La siguiente fórmula es empleada para determinar la potencia:

$$H_p = (D_t/394)^2 * S_g * N^3$$

$H_p$  = Potencia del motor , HP

$S_g$  = Gravedad específica = 1

$N$  = Velocidad del agitador, rpm.

$D_t$  = Diámetro de la turbina, in.

$$Hp = (22/394)^{0.8} * 1 * 107^3$$

$$Hp = 0.67$$

En el anexo (2) se presenta un gráfico proporcionado por Rautzen (18), mediante el cual se puede seleccionar el equipo de agitación industrial disponible. Siguiendo el método proporcionado por él, seleccionamos:

$$Hp = 1 \quad ; \quad N = 125 \text{ rpm}$$

Para efectuar la corrección del diámetro del agitador, se utiliza la siguiente fórmula:

$$D_t = 394 (Hp/Sg * N^3)^{1/0.8}$$

$$\text{De donde: } D_t = 394 (1/1 * 125^3)^{1/0.8}$$

$$D_t = 21.7 \text{ in}$$

$$\text{ó } D_t = 0.55 \text{ m.}$$

Comparando este valor con el diámetro anterior observamos sólo una diferencia de 1 cm. Este pequeño ajuste hará que el

equipo industrial seleccionado proporcionará el mismo efecto de agitación que el equipo diseñado inicialmente.

#### Sistema de lavado del Pigmento

Una vez concluida la etapa de reacción se procede al lavado del pigmento, con el que se busca eliminar casi en su totalidad los iones cloruro y sulfato, principales contaminantes del amarillo de zinc.

La operación del lavado se realiza en el mismo reactor y se basa en la decantación como medio de separación del agua de lavado. Cuando se suspende la agitación del sistema en la etapa de síntesis, el pigmento producido empieza a sedimentar hasta formar un lecho en el fondo del reactor, con una altura (h) determinada, como se muestra en la figura (24).

Para la eliminación del líquido del reactor se instalará una tubería de salida a una altura  $h$  más  $h_1$  del fondo

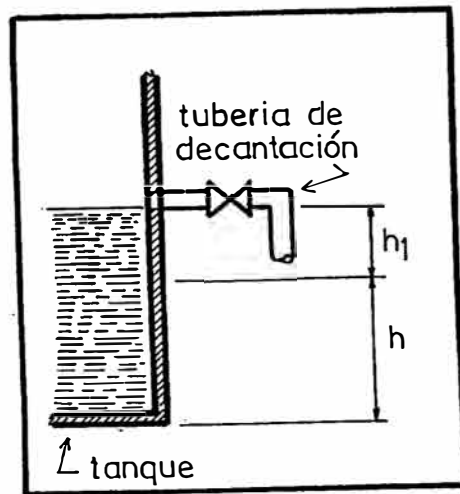


FIG. 24

El cálculo de la altura  $h$  se basó en datos obtenidos del laboratorio. En un batch de 50 gr. de pigmento, la mezcla de pigmento y solución sedimentados ocuparon un volumen de 150 cc. Teniendo en cuenta que existe similitud geométrica en el escalamiento del reactor, podemos calcular el volumen  $V$  ocupado por un batch de 25 Kg:

$$V = \frac{0.150 * 25}{0.050} = 75 \text{ lt.}$$

El área de la sección recta del reactor diseñado fue de 8332 cm<sup>2</sup> y la altura de la mezcla sedimentada  $h$  será:

$$h = \frac{75000}{8332} = 9 \text{ cm.}$$

del tanque. La altura en exceso  $h_1$  es una medida de seguridad, equivalente a un 50% de  $h$ , para evitar el escape del producto sedimentado.



Entonces :  $h_1 = 0.5 h$

$h_1 = 4.5 \text{ cm.}$

Por lo tanto, la altura a la que será colocada la tubería de salida será de  $h_1 + h = 4.5 + 9 = 13.5 \text{ cm}$  sobre la base del reactor.

### c. Resumen de Especificaciones del Reactor.

Tipo : Cilíndrico vertical, con un sistema de agitación vertical.

Diámetro : 1.03 m.

Altura : 1.10 m.

Volumen de trabajo : 695 lt.

Baffles : 4 con 0.05 m de ancho.

Material : Fierro ( 1/8 in de espesor )  
revestido de PVC.

#### Sistema de agitación

-Potencia Motor : 1 HP

-Velocidad : 125 rpm

-Agitador Vertical de posición Central

Tipo : Turbina de 4 Paletas Inclina-  
das  $45^\circ$ .

Diámetro de turbina : 0.55 m.

Ancho de paletas : 0.06 m

Altura sobre fondo de tanque : 0.13 m

Eje, Diámetro : 0.03 m

Altura : 1.20 m.

Material : Acero Inoxidable 316

### 7.1.3. Diseño del filtro

El pigmento preparado en el reactor se lleva en forma de suspensión, después de ser lavado con agua para eliminar las impurezas. Sin embargo, como medio de experimentación, especificaremos el equipo de filtración con un sistema de lavado en el supuesto caso que se requiera su uso.

#### a. Selección del filtro.

##### a1. Selección del Sistema Continuo o intermitente.

Para este propósito examinemos los cinco factores principales que influyen en la selección del equipo de filtración, dado por Flood, Porter y Rennie (19), siendo uno de ellos el que generalmente gobierna la decisión.

### Características de la Suspensión.

Según los autores, si una torta de 1/8" no puede formarse bajo vacío en menos de 5 minutos, no es práctica la filtración continua.

De las corridas experimentales obtuvimos tortas de 0.5 cm en aproximadamente 2 minutos.

Por ello, según este primer factor, se puede filtrar el amarillo de zinc en forma continua.

### Nivel de Producción

Se recomienda que para niveles de producción bajos, incluyendo niveles de planta piloto, resulta difícil justificar una operación continua. El desembolso para la adquisición de equipos continuos podría aprovecharse para alquilar y probar diferentes equipos de filtración.

### Condiciones del Proceso

No presenta exigencias de

temperatura o presión de vapor que podrían limitar el campo de elección.

El proceso en sí, al ser discontinuo, permite la posibilidad de utilizar un equipo de filtración batch.

#### Resultados Requeridos.

Ambos cumplen con los resultados requeridos.

#### Materiales de Construcción

Sin Mayores exigencias.

Resumiendo, es mucho más conveniente utilizar un equipo de filtración batch, sin dejar de aclarar que a grandes volúmenes de producción es factible un equipo continuo.

#### a2. Tipos de filtro Batch y Selección.

Existen dos tipos de filtros batch: al vacío y a presión.

Generalmente los equipos a presión son más flexibles en operación, con un menor costo inicial que los de vacío, además de ser compactos, al ofrecer un área de filtrado alto por unidad de espacio de planta.

Moir (20) presenta un cuadro que se usa como guía para la selección del equipo de filtración batch a presión, Anexo (4).

Los datos requeridos de las características de filtración para el amarillo de Zinc son:

---

#### Propiedades de la Suspensión

---

Tamaño Prom. de Partícula : 2 um aprox.  
Contenido de Sólidos : 9.8 %  
Velocidad de formación de torta : media

---

#### Requisitos del Proceso.

---

Velocidad de Producción de Sólidos : Bajo  
Humedad de torta : 40 %  
Recuperación de Sólidos : sí

Necesidad de lavado	:	si
Temperatura de Operación	:	Ambiente
Vapores Inflamables o Tóxicos	:	No

Según el cuadro, cumplen los requisitos anteriores el filtro prensa y el filtro de volumen variable.

Flood (19) recomienda que para suspensiones que filtran medianamente (forman tortas de 1/2 a 2 pulgadas por minuto) que requieren un alto grado de lavado en producción a pequeña escala, el filtro de placas y marcos es el más adecuado.

Perry (21) recomienda el mismo filtro anterior para la filtración de pigmentos.

Con el fin de economizar y teniendo en cuenta las sugerencias arriba mencionadas, seleccionamos el filtro prensa de placas y marcos.

b. Diseño del Filtro prensa.

Una vez seleccionado el filtro de placas y marcos, se procede a su diseño para lo cual se usará la fórmula recomendada por un fabricante de filtros (22).

bi. Cálculo del área de Filtración

-----  
Datos Físicos de la torta.  
-----

Porosidad promedio : 0.7  
% Sólidos en la torta : 59.3 %  
Densidad de la torta húmeda : 107.3  
lb/ft<sup>3</sup>

-----  
Datos Físicos de la suspensión.  
-----

Volumen de suspens. por ciclo : 62.6 gal.  
% Sólidos en la suspensión : 9.8 %  
Densidad de la suspensión : 9.0 lb/gal

$$\text{Cap. Requ. del fil. tro (C)} = \frac{\text{vol. susp. PorCiclo} \times \text{\% Sólidos En la Susp.} \times \text{Densidad de la Susp.}}{\text{\% Sólidos en la torta} \times \text{Densidad de la torta Húmeda}}$$

$$C = \frac{62.6 \times 9.8 \times 9.0}{59.30 \times 107.3}$$

$$C = 0.867 \text{ ft}^3$$

Espesor de la torta

Perry (21) recomienda espesores bajos de torta para pigmentos por el reducido tamaño de sus granos, que retardan la velocidad de filtración. Por lo tanto, recomendamos el uso de marcos de 1/2 pulgada de espesor.

Según lo anterior, el área de filtración será de:

$$\text{Area} = 0.867 / (1/24)$$

$$\text{Area} = 20.8 \text{ ft}^2.$$

Para decidir el número de placas a usar Perry (21) presenta un método de selección basado en el costo inicial mínimo.

Así obtenemos:

$$\text{Rango de seguridad de } 20\% : 4.2 \text{ ft}^2$$

$$\text{Area total requerida} : 25.0 \text{ ft}^2$$

$$\text{Número de placas} : 11.0$$



Tamaño nominal de la placa :18.0 in.  
Area efectiva de filtrac. : 2.3 ft<sup>2</sup>  
por cámara  
Area total efectiva :25.3 ft<sup>2</sup>

## b2. Características de los Marcos y platos.

Los marcos y los platos llevarán perforaciones en las cuatro esquinas tanto para la alimentación como para la descarga.

La descarga será cerrada, a través de los conductos perforados en los marcos y platos. La alimentación se hará por la parte superior y la descarga por la inferior.

El sistema de lavado de la torta será de la forma completa, en donde se fuerza al agua de lavado a atravesar toda la torta. Véase el Anexo 5 y la fig. 24.

## b3. Selección del Medio Filtrante

Los filtros de placas y marcos

necesitan telas que proporcionen buenos empaques y estabilidad dimensional (21).

Normalmente, para filtración de tortas similares a las que se obtienen en este proceso, el tipo más común de medio filtrante son los tejidos de algodón. Sin embargo, los textiles sintéticos los superan en cuanto a resistencia física y química a expensas de un mayor costo.

Recomendamos el uso de:

- i. Algodón  
Tejido Burdo o liso (lonas de Algodón).  
Hilaza : hilo múltiple o embobinada  
Estilo : 4 ó 6.
  
- ii. Polipropileno  
tejido Burdo  
Hilaza : hilo múltiple o embobinada.

c. Especificaciones Generales del filtro

Equipo : Filtro

Tipo : Filtro Prensa Placas y Marcos

Area de filtración : 25.3 ft<sup>3</sup>

Número de Placas : 11

Tamaño Nominal : 18 in.

Area efectiva : 2.3 ft<sup>2</sup>/placa

Espesor de marco : 0.5 in.

Material de Placas y marcos : Madera.

Medio filtrante : Algodón ó Polipropileno

Sistema de Alimentación

Tipo : Bomba Centrifuga

Caudal : 10 gal/min

Velocidad : 1740 rpm

Potencia : 1/3 Hp

Instrumentación : Manómetro invertido  
16 in. longitud.

Manómetro Bourdon

0 - 100 lbs/pul<sup>2</sup>

7.1.4. DISEÑO DEL SECADOR

El pigmento luego de ser filtrado es llevado a un secador, en condiciones tales que nos brinden un producto final, con el

valor de la humedad dentro de las especificaciones.

a. Selección de equipo

Operación Continua o Discontinua.

Nonhebel (23) dice que el factor decisivo en la elección de un secador continuo o discontinuo es la escala de operación.

Según Perry (12) la cantidad de material que se va a procesar, no justifica la inversión de un equipo continuo más costoso. Es justificable para operaciones farmacéuticas.

Por esa razón, debido a la escala de producción y principalmente al tipo de producto es que se va a diseñar un secador de tipo discontinua o por lotes.

Secador Directo o Indirecto

Según Treybal (24) los secadores indirectos son caros de construir y de operar. Por lo cual son utilizados sólo

para materiales valiosos que deban secarse a bajas temperaturas o en ausencia de aire para evitar la descomposición, como ciertos productos farmacéuticos, o en donde la humedad por eliminar es un disolvente orgánico caro o venenoso que debe recuperarse más o menos completamente.

Por lo que elegimos un secador directo, ya que es el de más bajo costo.

#### Tipo de Secador Directo

Existen varios tipos de secadores directos de los cuales se ha seleccionado el secador de tipo bandejas, debido a que presenta las siguientes ventajas:

Es el más sencillo de todos, es útil para secar la pasta obtenida del filtro prensa, puede usarse para diferentes productos, es de fácil limpieza, además de fácil construcción con materiales resistentes a la corrosión. Y es el indicado para una planta piloto (25).

### Tipo de Calefacción.

Se tiene tres maneras comunes de generar calor para el calentamiento del aire y son: caldero, quemador y electricidad.

De las tres formas se seleccionó el de electricidad ya que es el más sencillo, no requiere espacio físico ni combustible, y relativamente nos da un menor costo para la cantidad, tiempo y temperatura que se requiere para el proceso.

Las ventajas que se asocian a la calefacción eléctrica en comparación con otras fuentes de energía son : la seguridad y la conveniencia, la limpieza a falta de subproductos de la combustión, la respuesta rápida y la uniformidad de temperatura que se puede controlar de manera precisa, la falta en general, de condiciones oxidantes y la facilidad para producir calor cuando se desea.

El calentamiento se hará mediante un resistor en forma directa. La

eficiencia de la conversión de la energía eléctrica en calor por este método es del 100%. Esta elevada eficiencia general permite que la calefacción mediante un resistor sea competitiva con otros métodos de calentamiento que utilizan la quema de combustibles (26).

A nivel industrial habría la posibilidad de usar un quemador u otro sistema de calefacción.

#### b. Diseño del Secador de Bandejas

Para el diseño del equipo se dispone de la información siguiente:

##### Temperatura de salida del aire

##### Datos Físicos de la Torta.

Humedad inicial : 40% en base seca  
Humedad final : 1%  
Peso del sólido seco : 25 Kg.  
Densidad del sólido : 3.4 gr/cc.

### Datos Físicos del aire

Ingreso

Temp. de bulbo seco : 68 °F

Temp. de bulbo húmedo : 65 °F

% humedad : 86 %

Humedad absoluta ( $h_1$ ) : 0.013

$h_1$  en lb/lb de aire seco

### Secador

Temp. de bulbo seco : 220 °F

Presión de Secado : 29.92 pulg. de Hg.

### Método de Diseño

En la carta psicrométrica, anexo (6); se ilustra la trayectoria y propiedades del aire húmedo correspondientes a este tipo de secador, donde los subíndices indican las condiciones del aire en: (1) al ambiente, (2) mezclado de aire fresco con aire caliente, (3) luego de haber pasado por el sistema de calefacción y antes de ingresar a la cámara de secado y, (4) a la salida de la cámara de secado.



El esquema que describe este proceso de secado es:

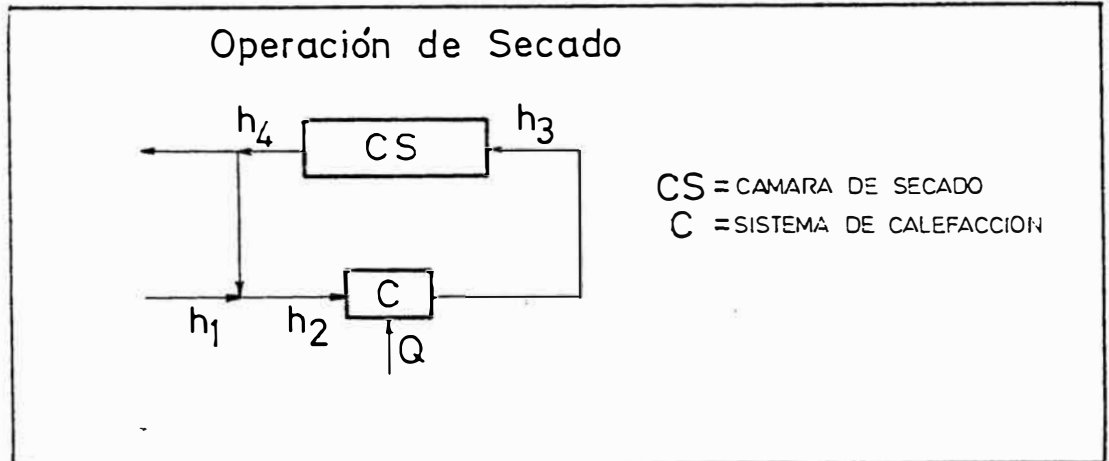


FIG. 25

Para el diseño se consideró la temperatura del aire de salida de la cámara de secado como fija, debido a que esta es una variable que puede ser controlada.

Se inició el diseño evaluando el % de recirculación. Para ello se tuvo en cuenta las propiedades del aire en cada etapa, seguidamente el tiempo de secado. Con estos dos parámetros se halló la cantidad y velocidad del aire requerida para el secado y con ellos la potencia consumida.

Porcentaje de Recirculación.

Con los datos antes mencionados y la Carta Psicrométrica, anexo (6), se ha obtenido la siguiente tabla:

TABLA 15.

TBS4	TBH3	$h_3$	$h_4$	%R
160	120	0.056	0.0710	74.14
180	120	0.056	0.0660	81.13
180	125	0.070	0.0805	84.40
180	130	0.087	0.0975	87.60

Donde:

TBS4 : temp. de bulbo seco a la salida del secador.

TBH3 : temp. de bulbo h um. en el secador

$h_3$  : Humedad del aire después del calentador

$h_4$  : Humedad a la salida del secador

% R : Porcentaje de recirculación

Como la recirculación es usualmente

entre 80 - 95% (12). Consideramos para el diseño un promedio de alrededor de 87.5, esto corresponde a una temperatura de salida del aire de 180 °F y temp. de bulbo húmedo de 130 °F.

El % de recirculación es hallado por una expresión dada por Perry (27) pag. 12-11.

$$\% R = 100 \left( 1 - \frac{\text{Cantidad de aire fresco}}{\text{Flujo total de aire}} \right)$$

$$\% R = 100 \left( 1 - \frac{h_4 - h_3}{h_4 - h_1} \right)$$

### Tiempo total de Secado.

Este tiempo se divide en dos partes. El primero es el que ocurre cuando se está en el periodo de velocidad constante, el cual se lleva a cabo cuando la temperatura de la carga alcanza la temperatura de bulbo húmedo del aire, y termina cuando alcanza el contenido crítico de humedad. Desde este punto se considera el segundo tiempo, en donde la temperatura de la superficie aumenta y

la velocidad de secado disminuye rápidamente. A este se le denomina periodo de velocidad decreciente (12).

i. Periodo de Velocidad Constante.

Previamente es necesario hallar el coeficiente de transferencia de calor y con ello la velocidad de secado, para ello se tomará la ecuación 18-12 y 18-8 de Foust (25) respectivamente. Además se considerará el contenido crítico de humedad  $X_c=0.30$ , estimada de la tabla 20-10 de Perry (12).

$$h_v = 0.0128 \times (G_v)^{0.75}$$

Donde:

$h_v$  : Coeficiente de transferencia de calor (BTU/hr.ft<sup>2</sup>.°F)

$G_v$  : Flujo másico de aire lb/hr.ft<sup>2</sup>

$$W_c = \frac{h_v}{CL} (T_{B53} - T_{B13})$$

Donde :

$W_c$  : Velocidad de secado lb/hr.ft<sup>2</sup>

CL : Calor latente de evaporación  
a TBH3 (BTU/lb).

TBS3 : Temp. de bulbo seco del aire  
de secado.

La expresión siguiente es tomada  
de Foust (25) Ec. 18-17.

$$t_c = \frac{S}{A} \left( \frac{X_i - X_c}{W_c} \right)$$

Donde:

$t_c$  : Periodo en la cual se da la  
velocidad constante de secado.

S : Peso del sólido seco (lb).

A : Superficie de contacto Pigmen-  
to-aire (ft<sup>2</sup>).

$X_i$  : Humedad inicial del pigmento

#### ii. Periodo de Velocidad Decreciente( $t_d$ ).

Este periodo se obtiene de la  
ecuación 20-14 de Foust (25).

$$t_d = \frac{S}{A} \left( \frac{X_c - X_e}{W_c} \right) \ln \left( \frac{X_f - X_e}{X_c - X_e} \right)$$

Donde:

$X_e$  : Humedad en equilibrio

Xf : Humedad final del pigmento

Analizando para diferentes velocidades másicas se tiene lo siguiente:

TABLA 16.

N°	Gv	tc	td	t <sub>total</sub>	AE
1	500	1.2	12.3	13.5	1.63
2	600	1.0	10.7	11.7	1.68
3	800	0.8	8.5	9.3	2.36
4	1000	0.7	7.1	7.8	2.83
5	1500	0.5	5.1	5.6	3.90
6	2000	0.4	4.0	4.4	4.79

Donde:

AE : Lb de agua eliminada por cada hora.

#### Agua Eliminada por Hora

El total de agua a eliminar es 0.4 lb de agua por cada lb. de sólido seco.

Por lo cual se tendrá que eliminar

22.05 lb de agua.

$$AE = \frac{22.05 \text{ lb. de agua.}}{t_{\text{total}}}$$

Cantidad de aire necesaria por hora (AN).

$$AN = \frac{AE}{h_4 - h_3} \text{ lb. de aire seco/hr}$$

Volumen de aire (V).

En la entrada de la cámara de secado el volumen específico (Ve) del aire es 19.5 ft<sup>3</sup>/lb. de aire seco, valor hallado de las cartas psicrométricas.

$$V = \frac{AN * Ve}{60} \text{ ft}^3/\text{min}$$

Velocidad del aire (VA).

$$VA = \frac{Gv * V}{AN} \text{ ft/min}$$

Calor Suministrado al Aire (QH).

Ello se calcula partiendo de un balance de entalpia, tomados de las cartas psicrométricas y considerando el gráfico (25).

$$QH = AN * (H_3 - (1 - R)*H_1 - R*H_4)$$

Donde:

H<sub>1</sub> : Entalpia del aire fresco

H<sub>3</sub> : Entalpia del aire de secado

H<sub>4</sub> : Entalpia del aire a la salida.

Con lo cual se evaluó lo siguiente:

TABLA 17

N°	AN	V	VA	QH	QT
1	155.0	50.4	163	2227.4	30134.9
2	180.0	58.5	195	2586.7	30342.0
3	224.8	73.1	260	3230.5	30140.6
4	269.5	87.6	325	3872.8	30207.8
5	371.4	120.7	488	5337.2	30155.2
6	456.2	148.3	650	6555.8	30156.6

Donde:

QT : Calor total en BTU

### Potencia consumida

### Sistema de Calefacción

Como el calentamiento es de tipo



eléctrico, y según la ley de Joule (28) el trabajo realizado por la energía eléctrica es transformado en calor de la siguiente manera:

$$W = \frac{Q}{0.24 * t_{total}}$$

En la Cual :

- Q : Kilocalorias necesarias
- t<sub>total</sub> : Tiempo total en sg.
- W : Kilowatts requerido

De la tabla (17) observamos que el consumo de calor total es casi el mismo en todos los casos, tomando un promedio Q = 30190.8 BTU.

Luego la potencia consumida es:

t(hr)	13.5	11.7	9.3	7.8	5.6	4.6
-----						
P(Kw)	0.65	0.75	0.9	1.13	1.6	1.9

Ventilador

La potencia consumida por el

ventilador esta dado por:

$$P = \frac{d * V}{g} * VA^2$$

donde:

d = densidad del aire

g = aceleración de la gravedad

P = potencia del ventilador (HP)

---

#	ft <sup>3</sup> /min	Hp
1	50.4	0.002
2	58.5	0.004
3	73.6	0.009
4	87.6	0.016
5	120.7	0.050
6	148.3	0.100

---

Al observar las tablas mostradas se puede apreciar que la potencia total consumida dependerá de las condiciones que se requieran para el secado.

c. Recomendaciones para las condiciones adecuadas

ci. Una mayor recirculación es

conveniente debido a que el consumo de calor se disminuye (12).

c2. Perry (12) aconseja tener una circulación de aire de 200 a 2000 pies/min para mejorar el coeficiente de transferencia de calor en la superficie y con el propósito de eliminar bolsas de aire estancado.

c3. Considerando la condición c2 y la potencia consumida por el secador, se recomienda una velocidad óptima de secado alrededor de 325 ft/min, dando una potencia de consumo total de : 1.54 Hp

c4. A diferentes temperaturas de secado y a una velocidad de aproximadamente de 325 ft/min constante, se obtienen los sgts. resultados:

Temp. (°F)	250	220	180
Tiempo (hr)	5.2	7.8	11.0
Potencia (Hp)	3.2	1.54	0.95

Estos valores determinan una temperatura de trabajo de 220°F.

d. Especificaciones Generales.

d1. Equipo

Servicio : Batch, en forma directa

Tipo : Secador de Bandejas

d2. Bandejas

N°de Bandejas : 12

Tamaño : 18x18x0.5pulg.

Material : acero inoxidable

d3. Calefacción

Tipo : Resistencia eléctrica

Potencia : 1.52 Hp

Material : Cobre

d4. Impulsor de aire

Equipo : Ventilador

Velocidad : 325 ft/min

Capacidad : 87.6 ft<sup>3</sup>/min

Potencia : 0.016 Hp

## d2. Condiciones de Secado

### Producto

Humedad de aliment.: 40% en base seca

Humedad final : 1% " " "

### Aire

Cantidad necesaria : 269.5 lb/hr

% de humedad de ingreso : 86 %

Temperatura de ingreso : 68 °F.

% de Recirculación : 87.6%

Temperatura de reciclo : 166 °F

Temperatura de salida : 180 °F

### Equipo

Temperatura de secado : 220 °F

Tiempo de secado : 7.8 hr.

## 7.1.5. DISEÑO DEL MOLINO

Luego de finalizado el secado, el pigmento se encuentra formando tortas que deben someterse a una operación de molienda. Aquí la función del molino es principalmente la de pulverizar los aglomerados formados, producto de la operación de filtración, y secado, y no la de romper las partículas primarias

provenientes de la síntesis.

a. Selección del Molino.

Berry (29) recomienda que para las sustancias que han sido precipitadas con un tamaño de partícula muy pequeños y subsecuentemente agregados son rápidamente procesados en molinos de martillos.

Perry (30) también está de acuerdo en el uso de molinos de martillos para desintegrar los colores (pigmentos) y tintes secos.

Básicamente, existen 2 tipos de molinos de martillos que producen partículas bajo la malla 325: el molino vertical Raymond y el Mikro - Atomizer.

Ambos cumplen las exigencias requeridas para producir el pigmento con el tamaño adecuado. La selección se llevará a cabo en base al tamaño del equipo y la potencia requerida.

Las dimensiones del molino Raymond son mucho mayores que las del

Mikro-Atomizer, debido al sistema de clasificación interna del tamaño de la partícula. Desde el punto de vista de facilidad de instalación y espacio ocupado, el Mikro-Atomizer es mucho más conveniente.

Según la potencia consumida, se pueden encontrar los siguientes equipos disponibles industrialmente:

	Desde	Hasta
Molino Raymond Vertical	20 Hp	100 Hp
Molino Mikro-Atomizer	3.6 Hp	75 Hp

Dado el nivel de producción de la planta piloto, 25 Kg por batch, el molino Mikro-Atomizer de 3.6 Hp, equivalente a 40 Kg/hr aproximados de producción, es la más adecuada.

Ulrich (31) proporciona una fórmula general para determinar el consumo de potencia de un molino de martillos de alta velocidad (Mikro-Atomizer), a usarse en casos de ausencia de datos específicos de un material en particular.

$$P = 40 * M * \ln Re$$

P : Potencia (Kw)

M : Flujo másico (Kg/seg)

Re: Relación de Reducción

Considerando datos del fabricante (30) y la capacidad de 40 kg/hr de pigmento, tendremos:

$$\begin{aligned} M &= 40 \text{ Kg/hr (1 hr/3600 sg)} \\ &= 0.011 \text{ Kg/sg} \end{aligned}$$

La relación R de 50:1 es característico del tipo de molino escogido.

Entonces  $P = 40 (0.011) \ln 50$

$$P = 1.74 \text{ Kw}$$

$$P = 2.33 \text{ Hp}$$

La capacidad del equipo seleccionado satisface los requerimientos, que representan alrededor de un 65% del primero.



b. Especificaciones del equipo.

Molino Pulverizador

Tipo : Mikro-Atomizer

Potencia consumida : 3.6 Hp

Velocidad máxima del rotor : 800 rpm

Diámetro del rotor : 6 in

Alimentación, tamaño máximo : 1/8 in

Producto , tamaño promedio : 15  $\mu$ m

Dimensiones sin rotor : 300x300x300mm

7.1.6. OTROS EQUIPOS

a. Desionizador

Se requiere de agua desionizada para el lavado del pigmento de las impurezas contenidas, principalmente cloruros y sulfatos.

Capacidad

Para un batch de 50 gr. se requiere 0.5 litros de agua de lavado. Entonces para un batch de 25 kg :

$$V = (25 * 0.5) / (50 * 10^{-3}) = 250 \text{ lt}$$

Por lo tanto, recomendamos un equipo desionizador Rovic, modelo SDF-50, rendimiento de 8 litros por minuto y 2000 litros por regeneración hasta 10 d.a.

b. Dimensionamiento de tanques

b1. Tanque Agua Corriente

El volumen de agua corriente para un lote de 50 gr es de 960 ml. Luego, para un batch de 25 Kg de pigmento, el volumen requerido de agua  $V_1$  será:

$$V_1 = 0.96 * 25 / 0.05 = 480 \text{ lt.}$$

Considerando un volumen vacío adicional equivalente al 20% del volumen calculado, tendremos el volumen total del tanque  $VT_1$ :

$$VT_1 = 480 * 1.2 = 575 \text{ lt.}$$

La forma del tanque será cilíndrica vertical, una altura

aproximadamente igual a 2 veces su diámetro, criterio que se mantendrá para el dimensionamiento de los otros tanques.

$$T1 = \frac{3.1416}{4} (70)^2 \times 150 = 577$$

Especificación del tanque agua corriente

Tanque cilindrico vertical

Volumen : 575 lt

Diámetro : 70 cm

Altura : 150 cm

Material : Fierro, espesor 1/8",  
recubierto de PVC

Indicador de nivel de tubo de vidrio.

b2. Tanque de agua Desionizada

Para el lavado de un lote de 50 gr. de pigmento se requieren 500 ml de agua desionizada. Entonces, en un batch de 25 Kg de pigmento, el volumen necesario de agua V2 es:

$$V_2 = 0.5 * 25/0.05 = 250 \text{ lt.}$$

Asignándole un volumen vacío equivalente al 20% del volumen calculado, el volumen total VT2 será:

$$VT_2 = 250 * 1.2 = 300 \text{ lt.}$$

Para un tanque de 60 cm de diámetro y 110 cm de altura, el volumen T2 será:

$$T_2 = \frac{3.1416}{4} (60)^2 * 110 = 311 \text{ lt.}$$

Especificación del tanque agua Desionizada.

Tanque cilindrico Vertical

Volumen : 310 lt

Diámetro : 60 cm

Altura : 110 cm

Material : fierro, espesor 1/8"  
recubierto de PVC

Indicador de nivel de tubo de vidrio.

b3. Tanque de dicromato.

El volumen de solución de dicromato requerido para un lote de 50 gr es de 400 ml. Para un batch de 25 Kg de pigmento, el volumen de solución V3 es:

$$V3 = 0.4 * 25 / 0.05 = 200 \text{ lt.}$$

En este caso el tanque posee un sistema de agitación, ver anexo (8), por lo que se considera un volumen vacío equivalente al 30% del volumen calculado. El volumen total VT3 será:

$$VT3 = 200 * 1.3 = 260 \text{ lt.}$$

Para un tanque con 55 cm de diámetro y 110 cm de altura, el volumen T3 será:

$$T3 = \frac{3.1416}{4} (55)^2 * 110 = 261 \text{ lt}$$

Especificación del tanque de  
Dicromato

Tanque cilindrico vertical

Volumen : 260 lt.

Diámetro : 55 cm

Altura : 110 cm

Material : Fierro, espesor 1/8",  
recubierto PVC

Indicador de nivel de tubo de  
vidrio

Sistema de Agitación

Tipo : Turbina de paletas inclinadas

Diámetro : 12.1 cm

Velocidad : 190 rpm

Potencia del motor : 0.2 Hp

Material : acero inoxidable 316

Sistema de regulación de velocidad

b4. Tanque de Acido Clorhídrico

Para producir 50 gr de pigmento  
se requirió de 16.7 ml de HCl al  
33%. En un Batch de 25 Kg se  
necesitará un volumen V4 de :

$$V_4 = 0.0167 * \frac{25}{0.05} = 8.36 \text{ lt. de HCl al 33\%}$$

Existen recipientes de polietileno de 20 lt. de capacidad, de fácil disponibilidad y pueden usarse para almacenar al ácido clorhídrico, ya que no es afectado químicamente por este ácido a la temperatura en que se debe almacenar. Estos recipientes pueden contener el ácido necesario para 2 batch, o sea  $8.36 * 2 = 16.7$  lt de HCl al 33%.

Especificación del tanque Acido Clorhídrico.

Recipiente cilíndrico vertical

Volumen : 20 lt

Diámetro : 25 cm

Altura : 50 cm

Material : Polietileno

Indicador de nivel de tubo de vidrio

**c. Balanza**

Balanza simple con la única

especificación, que el rango de pesado sea de 1-50 kg

El resumen de los equipos especificados se encuentran en la fig (26).

## 7.2. DISPOSICION DE EQUIPO

Especificados los equipos de proceso, preparamos su disposición en la planta piloto.

Criterios para su disposición :

- a. Disposición de las áreas de almacenamiento.
- b. Distribución de los equipos
- c. Seguridad

En la fig (27) se presenta la disposición de los equipos basados en los puntos anteriores. En general, los equipos se distribuyen en forma secuencial de acuerdo a las etapas del proceso y, dado el volumen de producción se seleccionó el flujo por gravedad (32). Por ello, las unidades intermedias de almacenamiento, como los tanques de agua, dicromato y ácido clorhídrico se encuentran, los dos primeros, a una altura sobre el piso de 2 m y 1.3 m los dos últimos, mostrado en la fig (28).



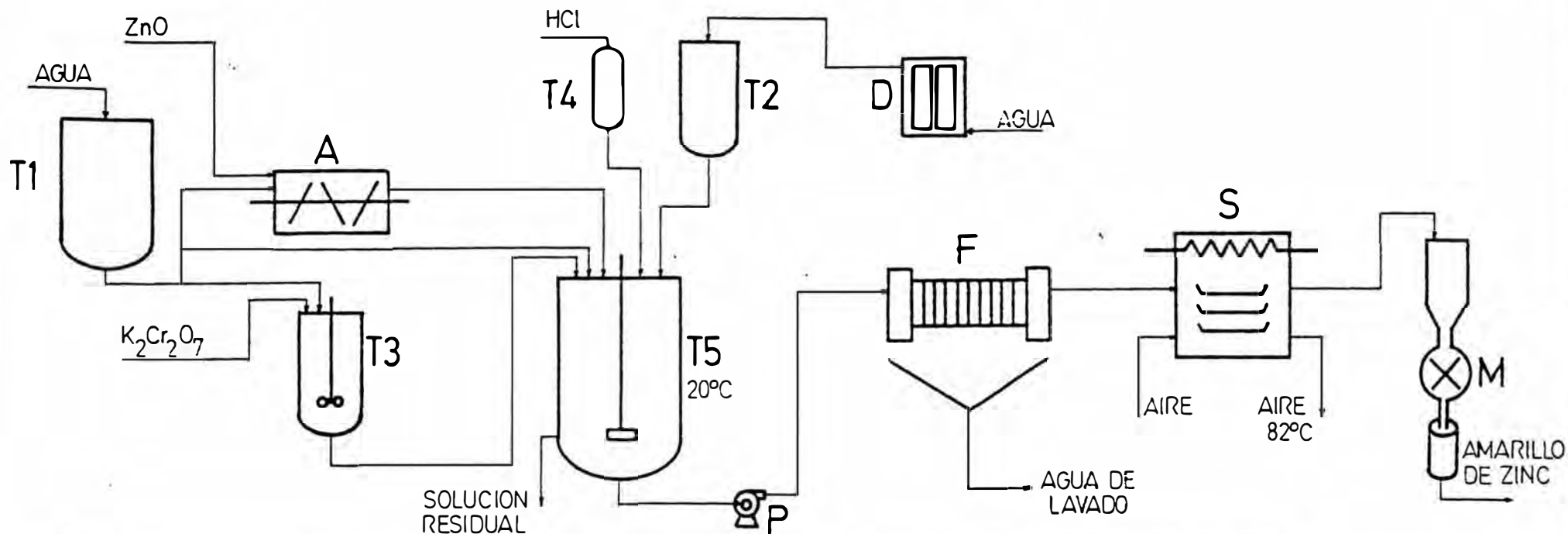
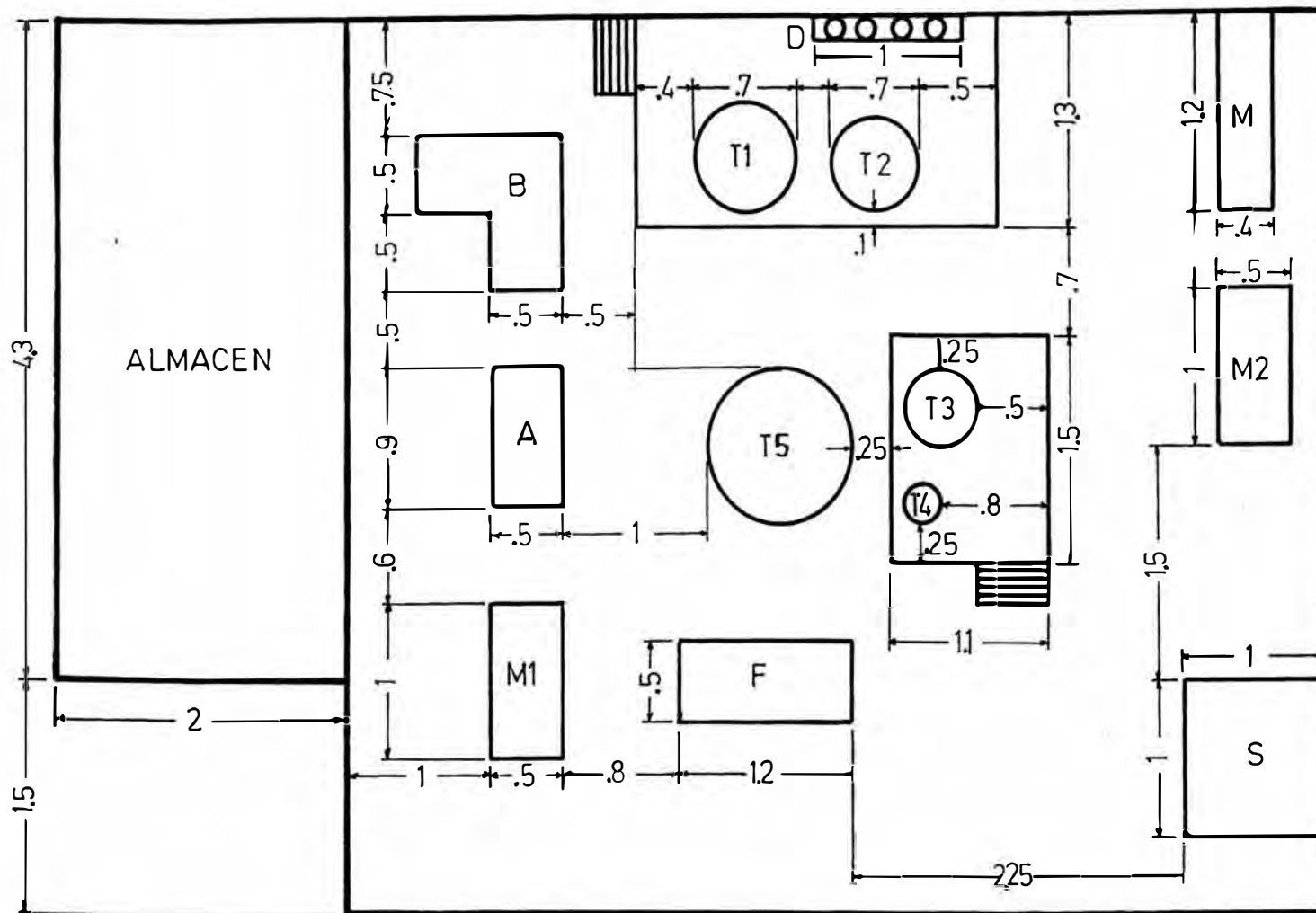


DIAGRAMA DE FLUJO  
PLANTA PILOTO DE AMARILLO DE ZINC

Simb.	Equipo	Capacidad	Potencia
T 1	TANQUE AGUA CORRIENTE	575 l.	
T 2	TANQUE AGUA DESIONIZADA	310 l.	
T 3	TANQUE DICROMATO DE POTASIO AGITADO	260 l.	0.2 HP
T 4	TANQUE ACIDO CLORHIDRICO	20 l.	
T 5	TANQUE REACTOR AGITADO	700 l.	1.0 HP
A	MEZCLADOR HORIZONTAL	85 l.	1.0 HP
D	DESIONIZADOR	8 l/min	
F	FILTRO PRENSA DE PLACAS Y MARCOS	0.025 m <sup>3</sup>	
M	MOLINO DE MARTILLOS DE ALTA VELOCIDAD	40 Kg/hr	3.6 HP
P	BOMBA CENTRIFUGA	10 gal/min	0.3 HP
S	SECADOR DE BANDEJAS	1.97 m <sup>2</sup>	1.5 HP



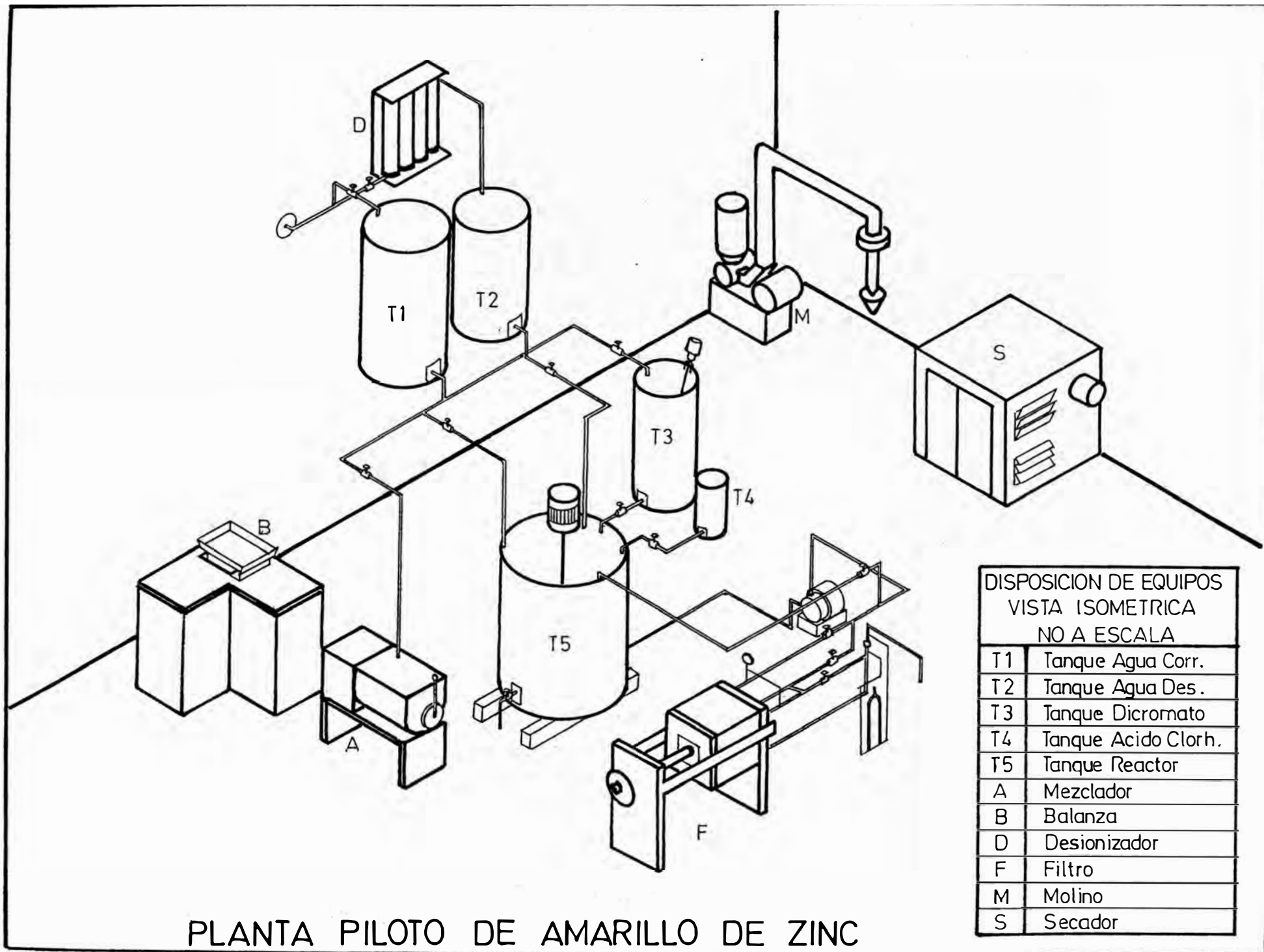
AREA DE LA PLANTA PILOTO = 47m<sup>2</sup>

## DISPOSICION DE EQUIPOS

### Leyenda

T 1	Tanque Agua Corriente
T 2	Tanque Agua Desioniz.
T 3	Tanque Dicromato
T 4	Tanque Acido Clorhídr.
T 5	Tanque Reactor
A	Mezclador
B	Balanza
D	Desionizador
F	Filtro
M	Molino
S	Secador
M1	Mesa de Trabajo Filtro
M2	Mesa de Trabajo Molino

FIG 27



Siguiendo las recomendaciones de Vilbrandt(33), se suministró suficiente espacio alrededor de cada equipo, con la finalidad de facilitar el acceso a ellos para su mantenimiento. Además, se evitó la ubicación de tuberías en el piso o a una altura menor de 1.90 m.

La disposición de los equipos permite el tránsito y el transporte de material, que se realizará con la ayuda de carretillas y envases para el transporte de la mezcla de óxido de zinc y agua, el ácido y el dicromato sólido así como de las tortas obtenidas en el filtro y el secador.

La planta piloto debe estar ubicada en un lugar con servicios de agua, desague y energía eléctrica. En el caso de que el suministro de agua se consiga por pozos subterráneos, sería necesario emplear una bomba adecuada y efectuar un control de calidad de esta agua.

### 7.3. COSTO DE LA PLANTA PILOTO

Considerando los costos de los componentes más importantes expresados en dólares a mayo de 1989 (1 \$ MUC = I/ 1,810), en la inversión a realizar en la planta piloto, se tiene :

### 7.3.1. COSTO DE EQUIPO

Los equipos para el proceso a nivel piloto, que fueron seleccionados en el párrafo 7.1 generan la siguiente inversión:

-----			
	Equipo		Costo (\$ )
-----			
T1	Tk agua corr.	575 lt	800
T2	Tk agua desion.	310 lt.	550
T3	Tk.dicromato	260 lt	400
T4	Tk ácid.Clorh.	20 lt.	15
T5	Tk.reactor	695 lt.	828
A	Mezclador		1,300
D	Desionizador		3,600
F	Filtro prensa		1,900
M	Molino		6,400
S	Secador		3,600
AT5	Agitador tk.reactor		1,475
AT3	Agit.tk. dicromato		1,210
B	Balanza		60
			-----
Costo de Equipos			\$ 22,138

### 7.3.2. INSTALACION DE EQUIPO ADQUIRIDO

La instalación del equipo requiere mano de obra, soportes, plataformas, gastos de construcción etc.

En el Anexo (9) figuran los costos de instalación de equipos expresados como porcentajes del costo del equipo.

Considerando estos porcentajes a los equipos correspondientes tenemos.

---

Equipos	Costo(\$)
Tks T3, T4, T1 y T2	394
M Mezclador	130
F Filtro Prensa	475
T5 Reactor	226
M Molino	320
S Secador	280
D Desionizador	200
	-----
Costo de Inst.de equ.	\$2,025

En el caso del secador el porcentaje tomado es del 8% del costo del equipo, ya

que se trata de un tipo de equipo bastante sencillo y de fácil instalación.

En el caso del desionizador y el molino el costo fue dado por el fabricante.

### 7.3.3. INSTRUMENTACION Y CONTROLES

Peters (24) nos dice que para una planta común que procese sólidos y fluidos se utiliza normalmente un valor del 13% del costo del equipo adquirido.

Para estimar este costo consideramos los equipos que requieren instrumentación como son: los tanques de almacenamiento, reactor, el filtro prensa, y el secador.

Inst. y Controles = \$ 923

### 7.3.4. TUBERIAS Y ACCESORIOS

En este rubro se incluyen, mano de obra, válvulas, tuberías, demás accesorios y otros que se relacionan directamente con el tendido que se utilizan en el proceso.

Evaluando todo ello nos origina un costo

aproximado de 350.00 dólares.

C. Tub. y Acce. = \$ 350

#### 7.3.5. INSTALACIONES ELECTRICAS

En las plantas químicas comunes, el costo de las instalaciones eléctricas llega a ser del 10-15% del costo total de los equipos.

C. Inst. Eléct. = \$ 2,300

#### 7.3.6. INSTALACIONES DE AGUA

Este costo se considera en un 0.9% del costo total de equipos dando:

C. Inst. de Agua = \$ 200.00

#### 7.3.7. TERRENO

Sería recomendable que la planta piloto sea instalada en una planta industrial ya existente, liberándose este costo, ya que el espacio físico ocupado por ella es de sólo 47 m<sup>2</sup>.



El costo promedio del terreno en una zona industrial de Lima se estima alrededor de los 2,820.00 dólares.

#### 7.3.8. GASTOS DE CONSTRUCCION

Para el diseño y la construcción, ingeniería y otros, estimamos el costo de:

C. Ing. y Superv. = \$ 500.00

#### RESUMEN

ITEM	Costo(\$)
<u>Costos Directos</u>	
Equipo	22,138
Inst. de Equipo	2,025
Inst. y control.	923
Tub. y Acces.	350
Inst. Electric.	2,300
Inst. de agua	200
Terreno	2,820
<u>Costos Indirectos</u>	
Gastos de Construc.	500
Eventuales	5,000
	-----
	36,256

COSTO DE LA PLANTA PILOTO : \$ 36,256

#### 7.4. COSTO DE FABRICACION DEL PRODUCTO

En este rubro se incluyen todos los gastos directamente relacionados con la fabricación del producto. Se consideran el costo directo de producción y otros gastos.

El siguiente esquema de costos se mostrará para un batch de 25 Kgr. de producción.

##### 7.4.1. COSTO DIRECTO DE PRODUCCION

###### a. Materia Prima

-----		
Materia Prima		Costos(\$)
-----		
Oxido de Zinc	11.5 kg	4.80
Dicromato de Potasio	18.0 kg	22.30
Acido Clorhídrico	8.4 lt	0.36
		-----
Total C. Mat.Prim.:		\$ 27.46

###### b. Mano de Obra

1 obrero (2 días) = \$ 2.6

c. Supervisión de Operación

1 supervisor (2 hr.)= \$ 0.39

d. Electricidad

Considerando la tarifa 50, dado por Electrolima para usos generales de 0.108 \$/kwhr. y teniendo en cuenta los requerimientos de la planta piloto:

Equipo	Kwhr consum.
A Mezclador	2.61
Bomba del sist. filtrac.	1.56
M Molino	2.64
S Secador	9.20
ATR Agit.tk. Reactor	1.74
ATD Agit.tk.Dicromat.	0.09
Otros	1.00
Total Kwh consum.	18.84

Se tiene que:

Total costo Elect. = \$ 2.03

e. Agua

El total de agua requerida para el proceso es de 755 lt., teniendo los adicionales consideramos 800 lt.

El costo de agua es de 0.3 \$/m<sup>3</sup>

Total costo agua = \$ 0.24

El costo de desionización está contemplado en 7.4.1.g.

f. Mantenimiento y reparación

Peters (34) estima que los costos anuales para mantenimiento y reparaciones pueden ser tan bajos como el 2% del costo del equipo, si éste trabaja en condiciones operativas no muy severas, como es el caso nuestro.

Teniendo en cuenta el tiempo que dura el batch de 25 kgr. se tiene :

C. Mant. y Rep. = \$ 2.00

g. Suministros para las operaciones

Aqui consideramos los gastos en reactivos para análisis, consumo de resinas, regenerantes, etc.

Perry(34) considera para este caso un 15% del costo de mantenimiento y reparación.

C. Sumin. para operac. = \$ 0.30

h. Gastos de laboratorio

En este item se incluye el costo de los ensayos de laboratorio para el control de las operaciones y el control de calidad de los productos.

Peters (34) estima un 10% de la mano de obra.

Gastos de Labor. = \$ 0.26

#### 7.4.2. OTROS GASTOS

##### a. Depreciación

Peters (34) estima que la tasa anual de depreciación de maquinarias y equipos suele calcularse en el 10% de la inversión de capital fijo. De lo cual tenemos:

$$\text{Depreciación} = \$ 5.00$$

##### b. Embalaje

El envasado se hará en forma manual y para ello se usarán bolsas de polietileno de 25 kg.

$$\text{Costo de Embal.} = \$ 1.00$$

#### RESUMEN

ITEM	Costo (\$)
Costos directos	
Materia Prima	27.46
Mano de obra	2.60

Supervic. de Operac.	0.39
Cons. Electricid.	2.03
Cons. Agua	0.24
Manten. y reparac.	2.00
Sumin. para operac.	0.30
Gastos de laborat.	0.26
Gastos Fijos	
Depreciaciones	5.00
Gastos Generales	
Embalaje	1.00
	-----
C. de fab./25kg	:\$ 41.28

El costo de fabricación por kilo, que arroja la Planta piloto es de \$ 1.65.

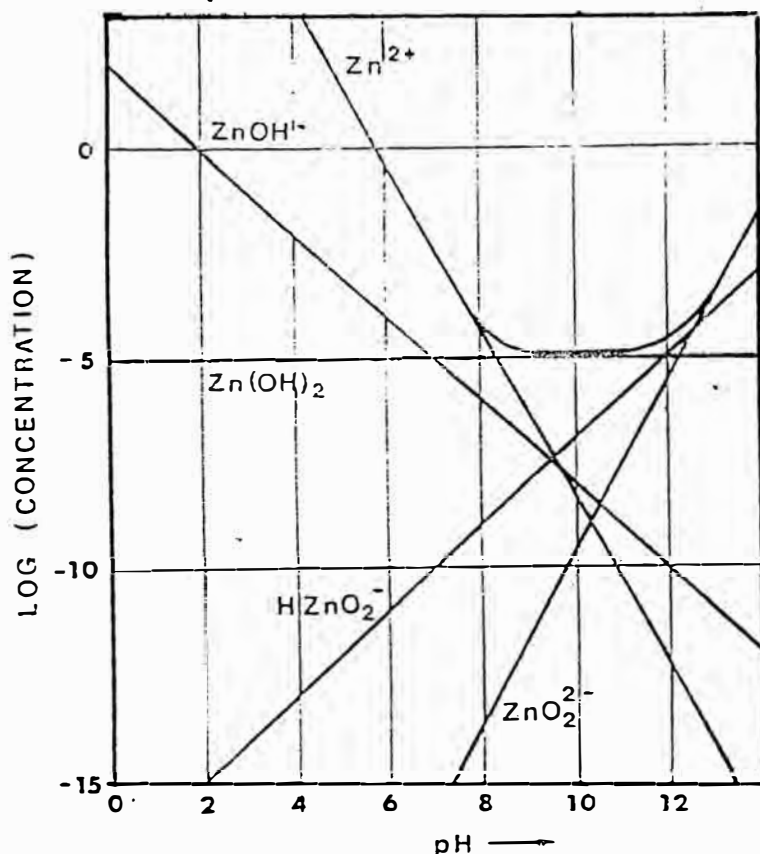
Este valor es un buen índice comparado con el costo del pigmento a pedido directo de \$ 2.02 el kilo. Esta diferencia de costos puede incrementarse llevando la producción del pigmento a una planta industrial ya que en ella se tomaría en cuenta un factor muy importante que es el volumen de producción. Dando así, la posibilidad de la rentabilidad del proyecto.

# ANEXOS



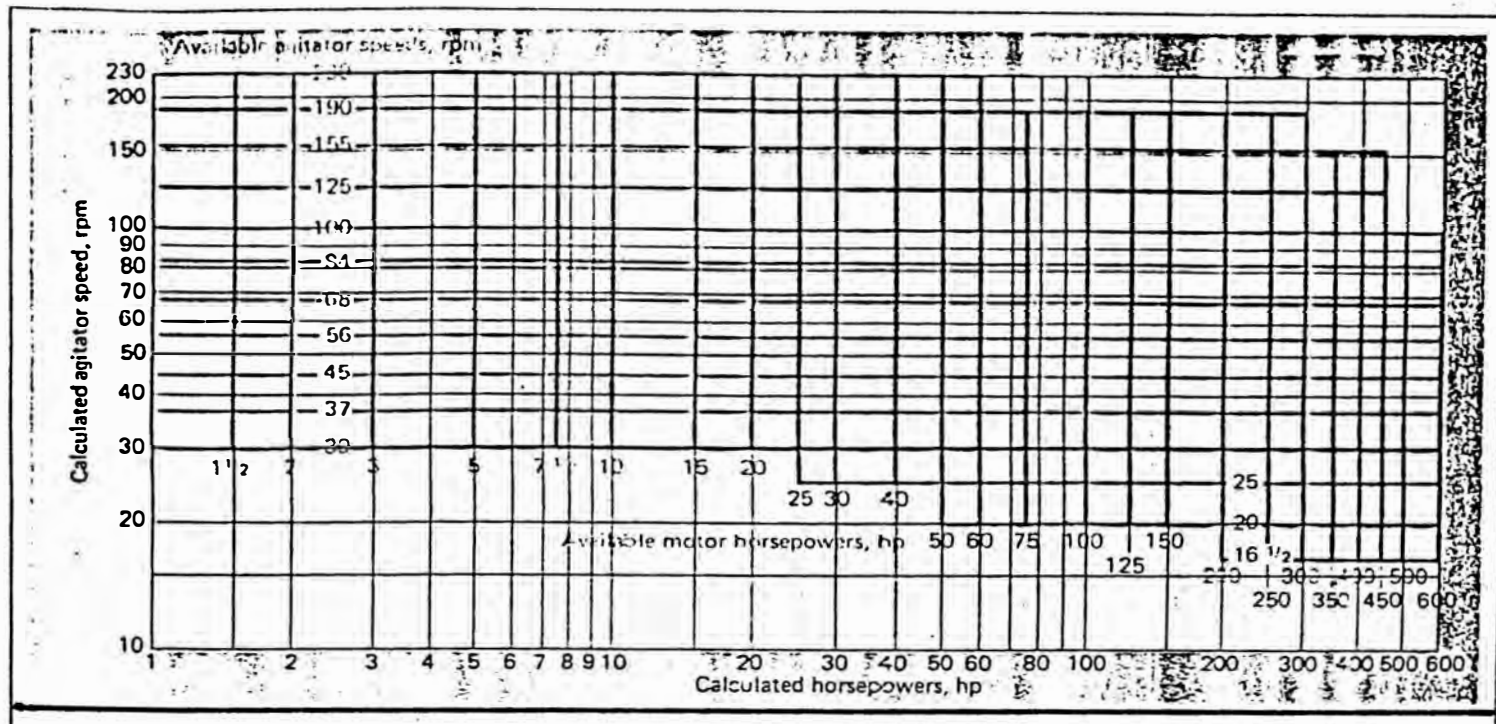
# ANEXO 1

Comportamiento de las Especies Iónicas del ZnO a diferentes valores de pH.



# ANEXO 2

Cuadro de Selección de Sistemas de Agitación Industriales con la Potencia/Velocidad Calculadas.



## ANEXO 3

### ESPECIFICACIONES

- ASTM D3280-73. Métodos Standard para el Análisis del Pigmento Blanco de Zinc.
- ACS Specifications. Dicromato de Potasio.
- ASTM D478-49. Especificación Standard para el Amarillo de Zinc.
- ASTM D444-51. Métodos Standard para el Análisis Químico del Pigmento Amarillo de Zinc.
- ASTM B117-64. Método Standard de la Prueba de Niebla Salina.



## Standard Methods for ANALYSIS OF WHITE ZINC PIGMENTS<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 3280; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

<sup>1</sup>NOTE--Section 4 was editorially added and subsequent sections were renumbered in May 1979.

### 1. Scope

1.1 These methods cover procedures for the analysis of white zinc pigments.

1.2 The analytical procedures appear in the following order:

	Section
Preparation of Sample	5
Zinc Oxide	
Total Zinc, Using Diphenylamine as Internal Indicator	6
Total Zinc, Using Uranyl Acetate as External Indicator	7
Total Impurities	8
Total Sulfur	9
Moisture and Other Volatile Matter	10
Leaded Zinc Oxide	
Total Lead	11
Total Zinc	12
Total Sulfur	13
Total Impurities	14
Moisture and Other Volatile Matter	15
Water-Soluble Salts	16
Zinc Sulfide	
Zinc Oxide	17
Zinc Sulfide	18
Water-Soluble Salts	19
Moisture and Other Volatile Matter	20
Barium Sulfate	21
Titanium Dioxide	22

### 2. Applicable Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

- D 280 Test for Hygroscopic Moisture (and Other Matter Volatile Under the Test Conditions) in Pigments<sup>2</sup>
- D 1193 Specification for Reagent Water<sup>3</sup>
- D 1394 Chemical Analysis of White Titanium Pigments<sup>4</sup>

### 3. Reagents

3.1 *Purity of Reagents* Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.<sup>4</sup> Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

3.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean Type II reagent grade water conforming to Method D 1193.

#### 3.3 Concentration of Reagents:

3.3.1 *Concentrated Acids and Ammonium Hydroxide*—When acids and ammonium hydroxide are specified by name or chemical formula only it should be understood that concentrated reagents of the following specific gravities or concentrations are intended:

Acetic acid, HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Caution—see 4.2)	99.5%
Hydrochloric acid, HCl	sp gr 1.19
Hydrofluoric acid, HF (Caution—see 4.3)	48%

<sup>1</sup> These methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings and Materials and are the direct responsibility of Subcommittee D01.21 on Chemical Analysis for Paint and Paint Materials.

Current edition approved Oct. 31, 1973. Published December 1973.

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Part 28.

<sup>3</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Part 29.

<sup>4</sup> "Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications," American Chemical Society, Washington, D. C. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see "Reagent Chemicals and Standards," by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc. New York, N. Y., and The "United States Pharmacopoeia."

Nitric acid, HNO <sub>3</sub> (Caution—see 4.4)	sp gr 1.42
Sulfuric acid, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Caution—see 4.5)	sp gr 1.84
Ammonium hydroxide, NH <sub>4</sub> OH (Caution—see 4.1)	sp gr 0.90

The desired specific gravities or concentrations of all other concentrated acids are stated whenever they are specified.

**3.3.2 Diluted Acids and Ammonium Hydroxide**—Concentrations of diluted acids and ammonium hydroxide, except when standardized, are specified as a ratio stating the number of volumes of the concentrated reagents to be diluted with a given number of volumes of water, as in the following example: HCl (1+99) means 1 volume of concentrated HCl (sp gr 1.19) diluted with 99 volumes of water.

#### 4. Safety Precautions

**4.1 Ammonium Hydroxide** causes severe burns and may be fatal if swallowed. Do not get liquid or vapor in eyes, on skin, or on clothing. Avoid breathing vapor. *For Eyes:* Immediately flush with water for at least 15 min. Call a physician. *External:* Flood with tap water. Remove contaminated clothing. Wash well before reuse. *Internal:* Do not give emetics. Do not induce vomiting. Give water with large amounts of diluted vinegar, lemon, or orange juice. Follow with milk or whites of eggs beaten in water. Call a physician.

**4.2 Acetic Acid** causes severe burns and may be fatal if swallowed. Do not get liquid or vapor in eyes, on skin, or on clothing. Keep away from heat or open flame. *For Eyes:* Immediately flush with water for at least 15 min. Call a physician. *External:* Flood with tap water and then water containing sodium bicarbonate. Remove contaminated clothing. Wash well before reuse. *Internal:* Do not give emetics. Do not induce vomiting. Give tap water, milk, or milk of magnesia. Give whites of eggs beaten in water. Call a physician.

**4.3 Hydrofluoric Acid**—Concentrated hydrofluoric acid is an extremely hazardous liquid and vapor. It causes severe burns, which may not be immediately painful or visible. May be fatal if swallowed. Do not get in eyes, on skin, or on clothing. Do not breath vapor. *For Eyes:* Immediately flush with water for at least 15 min. Call a physician. *External:* Flood with tap water paying particular attention to skin under nails, then iced aqueous or alcohol solution

(0.13%) benzalkonium chloride or iced 70% alcohol solution, or ice-cold saturated solution of magnesium sulfate for 30 min. In absence of a physician continue above for 2 to 4 h. Then apply a large amount of fresh powdered magnesium oxide/glycerin paste. Remove contaminated clothing. Wash well before reuse. *Internal:* Do not give emetics. Do not induce vomiting. Give tap water, milk, or milk of magnesia. Give whites of eggs beaten in water. Call a physician.

**4.4 Nitric Acid** causes burns and may be fatal if swallowed. Vapor is extremely hazardous and may cause nitrous gas poisoning. Spillage may cause nitrous gas poisoning. Spillage may cause fire or liberate dangerous gases. Do not breath vapor. Do not get in eyes, on skin, or on clothing. *For Eyes:* Immediately flush with water for at least 15 min. Call a physician. *External:* Flood with tap water and then water containing sodium bicarbonate. Remove contaminated clothing. Wash well before reuse. *Internal:* Do not give emetics. Do not induce vomiting. Give tap water, milk, or milk of magnesia. Give whites of eggs beaten in water. Call a physician.

**4.5 Sulfuric Acid** causes severe burns and may be fatal if swallowed. Do not get in eyes, on skin, or on clothing. Do not add water while in a container unless done when cool and with extreme caution. A violent reaction may occur. Use a hood when handling sulfuric acid or any mixture containing it. Avoid breathing vapor. *For Eyes:* Immediately flush with water for at least 15 min. Call a physician. *External:* Flood with tap water and then water containing sodium bicarbonate. Remove contaminated clothing. Wash well before reuse. *Internal:* Do not give emetics. Do not induce vomiting. Give tap water, milk, or milk of magnesia. Give whites of eggs beaten in water. Call a physician.

**4.6 Potassium Dichromate** is harmful and may be fatal if swallowed or inhaled. It may cause a rash or external ulcers. Avoid breathing dust or solution spray. Avoid contact with eyes, skin, or clothing. *For Eyes:* Immediately flush with water for at least 15 min. Call a physician. *External:* Flood with tap water. Remove contaminated clothing. Wash well before reuse. *Internal:* If conscious, induce vomiting immediately by giving a tablespoon of salt in a glass of warm water. Repeat until vomit fluid is

clear. Call a physician.

**4.7 Ethyl Alcohol, Denatured**—Flammable. Vapor is harmful. May be fatal or cause blindness if swallowed. Keep away from heat, sparks, or flame. Avoid breathing vapor. Avoid contact with eyes, skin, or clothing. Use with adequate ventilation. In case of fire use water spray, alcohol foam, dry chemical, or carbon dioxide. *For Eyes:* Immediately flush with water for at least 15 min. Call a physician. *Internal:* If conscious, induce vomiting immediately by giving a tablespoon of salt in a glass of warm water. Repeat until vomit fluid is clear. Call a physician.

#### 5. Preparation of Sample

**5.1** Grind dry pigments, if lumpy or not finely ground, to a fine powder for analysis. Large samples may be thoroughly mixed and a representative portion taken and powdered if lumpy or not finely ground. Mix the sample in all cases thoroughly before taking specimens for analysis.

**5.2** Separate pigments from paints or pastes, grind to a fine powder, pass through a No. 80 (180- $\mu$ m) sieve<sup>1</sup> to remove any skins, thoroughly mix, and oven dry at 105°C. Moisten such pigments after weighing with a little alcohol before adding reagents for analysis.

**5.3** Preserve all samples in stoppered bottles or containers.

#### ZINC OXIDE

#### 6. Total Zinc, Using Diphenylamine as Internal Indicator

##### 6.1 Reagents:

**6.1.1 Diphenylamine Indicator Solution (10 g/litre)**—Dissolve 1 g of diphenylamine in 100 ml of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**6.1.2 Potassium Ferrocyanide Standard Solution (1 ml = 0.008 g Zn)** (Caution—see 4.6)—Dissolve 35 g of K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O in water and dilute to 1 litre and add 0.3 g of K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> before using. Standardize the solution by titrating against reagent grade zinc (320 to 340 mg), following the procedure described in 5.2. Calculate the grams of zinc equivalent to 1.00 ml of the solution.

**6.2 Procedure**—Weigh to the nearest 0.1 mg about 0.4 g of the sample into a tall form 400-ml beaker. Moisten with about 20 ml of water, and dissolve in 15 ml of HCl. Neutralize with

NH<sub>4</sub>OH, using litmus as the indicator. Add an excess of 15 ml of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+2) and dilute to 200 ml. Heat to approximately 60°C, add 2 drops of diphenylamine indicator solution and while stirring vigorously, titrate with K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution to the color change from purple to a persistent yellowish green.

**NOTE 1**—The true end point is a sharp, persistent change from a purple to a yellowish green. At the beginning of the titration, a deep blue color is developed after addition of a few millilitres of K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution. About 0.5 to 1.0 ml before the true end point is reached, the solution changes from a blue to a purple color. After the purple color is developed, the titration should be continued dropwise to the persistent yellowish green and end point.

**5.3 Calculation**—Calculate the percent total zinc as ZnO, as follows:

$$\text{ZnO, \%} = (VZ \times 1.245) / S \times 100$$

where:

V = millilitres of K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution required for titration of the sample.

Z = zinc equivalent of the K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution, g/ml.

S = grams of sample used, and

1.245 = molecular weight ZnO(81.38)/molecular weight Zn(65.38).

#### 7. Total Zinc, Using Uranyl Acetate as External Indicator

##### 7.1 Reagents:

**7.1.1 Uranyl Acetate Indicator Solution (50 g/litre)**—Dissolve 5 g of UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 100 ml of water and make slightly acid with acetic acid.

**7.1.2 Potassium Ferrocyanide, Standard Solution (1 ml = 0.008 g Zn)**—Dissolve 35 g of K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O in water and dilute to 1 litre. Standardize the solution by titrating against reagent grade zinc (320 to 340 mg), following the procedure described in 7.2. Run a blank titration with the same amounts of reagents and water. Calculate the zinc equivalent of the solution as follows:

$$Z = W/V - B$$

where:

Z = zinc equivalent of the K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution, g/ml.

W = grams of zinc used.

<sup>1</sup> Detailed requirements for this sieve are given in ASTM Specification E 11, for Wire-Cloth Sieves for Testing Purposes, Annual Book of ASTM Standards, Part 36.

*V* = millilitres of  $K_4Fe(CN)_6$  solution required for titration of the zinc, and  
*B* = millilitres of  $K_4Fe(CN)_6$  solution required for titration of the blank.

7.2 Procedure:

7.2.1 Weigh to the nearest 0.1 mg about 0.4 g of the sample into a tall-form 400-ml beaker. Moisten with about 20 ml of water and dissolve by adding 10 ml of HCl. Add  $NH_4OH$  until slightly alkaline to litmus paper. Add HCl until just acid, and then add 3 ml in excess. Dilute to about 250 ml with hot water and heat nearly to boiling. Titrate with  $K_4Fe(CN)_6$  solution, stirring constantly, until a drop of uranyl acetate indicator tested in a white porcelain spot plate shows a brown tinge after standing 1 min.

7.2.2 Blank—Run a blank titration with the same amounts of reagents and water.

7.3 Calculation—Calculate the percent total zinc as ZnO, as follows:

$$ZnO, \% = \{(V - B)Z \times 1.245\} / S \times 100$$

where:

*V* = millilitres of  $K_4Fe(CN)_6$  solution required for titration of the sample,  
*B* = millilitres of  $K_4Fe(CN)_6$  solution required for titration of the blank,  
*Z* = zinc equivalent of the  $K_4Fe(CN)_6$  solution, g/ml,  
*S* = grams of sample used, and  
 1.245 = molecular weight ZnO (81.38)/molecular weight Zn (65.38).

8. Total Impurities

8.1 Calculation—Calculate the percent total impurities as follows: Total impurities = 100 - total zinc as ZnO.

9. Total Sulfur

9.1 Reagents:

9.1.1 Bromine Water (saturated).

9.1.2 Aluminum—Reagent grade granular aluminum.

9.1.3 Barium Chloride Solution (100 g  $BaCl_2$  ltre)—Dissolve 117 g  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  in water and dilute to 1 litre.

9.2 Procedure:

9.2.1 Weigh to the nearest 0.1 g about 10 g of the sample into a 400-ml beaker. Add 50 ml of saturated bromine water, 100 ml of water, and 35 ml of HCl. Boil until all the bromine has been expelled, cool, and add 3 to 5 g of

granular aluminum. Heat to boiling, filter, and wash well with hot water.

9.2.2 Dilute the filtrate to 300 ml with water, neutralize with  $NH_4OH$ , and add 6 drops of HCl. Heat to boiling and add 25 ml of hot  $BaCl_2$  solution dropwise, with constant stirring. Allow to stand in a warm place for at least 2 h.

9.2.3 Filter, using a weighed Gooch crucible, or a fine textured filter paper and wash well with hot water. Dry and ignite in a muffle furnace for 30 min. Cool and weigh as  $BaSO_4$ .

9.3 Calculation—Calculate the percent sulfur as follows:

$$Sulfur, \% = \{(P \times 0.1374) / S\} \times 100$$

where:

*P* = grams of  $BaSO_4$  precipitate,  
*S* = grams of sample used, and  
 0.1374 = molecular weight S (32.064)/molecular weight  $BaSO_4$  (233.43).

10. Moisture and Other Volatile Matter

10.1 Procedure—Determine moisture and other volatile matter in accordance with Method A of Method D 280.

LEADED ZINC OXIDE

11. Total Lead

11.1 Procedure:

11.1.1 Weigh to the nearest 0.1 mg about 0.5 g of the sample into a 400-ml beaker. Dissolve in 250 ml of water and 20 ml of  $HNO_3$  (Note 2). Add 5 ml of  $H_2SO_4$  and evaporate to dense white fumes. Cool, add 50 ml of 95 % alcohol and 200 ml of water, let stand cold 1 to 2 h. Filter, using a weighed Gooch crucible. Wash the precipitate with  $H_2SO_4$  (1+99) and combine the filtrate and washings. If the zinc content of the sample is known to be 40 % or over, reserve the filtrate and washings for the determination of total zinc (Section 12).

NOTE 2—If the sample contains calcium or barium, the lead and zinc should be separated by precipitation with  $H_2S$  after solution in HCl, making alkaline with  $NH_4OH$  and then acid with acetic acid. Dissolve the PbS and ZnS in dilute  $HNO_3$  and determine the lead and zinc as above.

11.1.2 Ignite the precipitate in the crucible at dull red heat ( $550 \pm 50^\circ C$ ) for 20 min, cool, and weigh.

11.2 Calculation—Calculate the percent total lead as PbO as follows:

$$PbO, \% = \{(P \times 0.736) / S\} \times 100$$

where:

*P* = grams of  $PbSO_4$  precipitate, and  
*S* = grams of sample used  
 0.736 = molecular weight PbO (223.21)/molecular weight  $PbSO_4$  (303.28)

12. Total Zinc

12.1 Reagents—See 6.1 or 7.1, whichever is applicable.

12.2 Procedure:

12.2.1 If the zinc content of the sample is known to be 40 % or over, determine zinc on the filtrate obtained in 11.1.1. If the zinc content is known to be under 40 %, weigh to the nearest 0.1 mg about 1 g of the sample, precipitate and filter off the lead as  $PbSO_4$  as described in 11.1.1, and determine zinc on the filtrate.

12.2.2 Evaporate the appropriate filtrate to dryness and determine zinc as directed in Sections 6 and 7.

13. Total Sulfur

13.1 Reagent—See 9.1.3.

13.2 Procedure:

13.2.1 Weigh to the nearest 0.1 mg about 1 g of the sample, into a 400-ml beaker. Add 10 ml of water, 3 g of  $NH_4Cl$ , and 5 ml of HCl saturated with bromine. Heat on a steam bath for about 15 min. Add 50 ml of water, neutralize with dry  $Na_2CO_3$  in excess. Boil 10 to 15 min. Allow to settle, dilute to 250 ml with hot water, filter, and wash with hot water.

13.2.2 Redissolve the residue in HCl, reprecipitate as before, and wash with hot water. Acidify the combined filtrates with HCl, adding 5 ml in excess. Boil 10 to 15 min. Neutralize with  $NH_4OH$  and add 6 drops excess to HCl. Heat to boiling and add 25 ml of hot  $BaCl_2$  solution dropwise, with constant stirring. Allow to stand in a warm place for at least 2 h.

13.2.3 Filter, using a weighed Gooch crucible or a fine textured filter paper, and wash well with hot water. Dry and ignite in a muffle furnace for 30 min. Cool and weigh.

13.3 Calculation—Calculate the percent sulfur as  $SO_3$ , as follows:

$$SO_3, \% = \{(P \times 0.343) / S\} \times 100$$

where:

*P* = grams of  $BaSO_4$  precipitate;

*S* = grams of sample used, and  
 0.343 = molecular weight  $SO_3$  (80.07)/molecular weight  $BaSO_4$  (233.43).

14. Total Impurities

14.1 Calculation—Calculate the percent of total impurities as follows:

$$Total\ impurities, \% = 100 - (L + Z + S)$$

where:

*L* = total lead as PbO, %,  
*Z* = total zinc as ZnO, %, and  
*S* = total sulfur as  $SO_3$ , %.

15. Moisture and Other Volatile Matter

15.1 Procedure—Determine moisture and other volatile matter in accordance with Method A of Method D 280.

16. Water-Soluble Salts

16.1 Procedure:

16.1.1 Weigh to the nearest 1 mg about 5 g of the sample into a 500-ml graduated flask. Add 250 ml of water at room temperature and shake for 10 min. Dilute the solution to the mark with water, mix by shaking, and filter through a dry, fine paper.

16.1.2 Transfer 400 ml of the clear filtrate to a weighed platinum dish and evaporate to dryness at 105 to 110°C, cool in a desiccator, and weigh rapidly.

16.1.3 Blank—Make a blank determination at the same time in a similar manner.

16.2 Calculation—Calculate the percent water-soluble salts as follows:

$$Water\text{-soluble\ salts, \%} = \{(R - B) / S\} \times 100$$

where:

*R* = grams of dry salts obtained from the sample,  
*B* = grams of water-soluble salts obtained from the blank, and  
*S* = grams of sample represented in the aliquot used.

ZINC SULFIDE

17. Zinc Oxide

17.1 Reagents—See 7.1.

17.2 Procedure:

17.2.1 Weigh to the nearest 1 mg about 5 g of the sample into a 500-ml Erlenmeyer flask and add 200 ml of acetic acid (3+97). Shake

continuously for 20 min and transfer to a 500-ml volumetric flask. Dilute to the mark and filter through a dry, fine paper.

17.2.2 Transfer 400 ml of the clear filtrate to a 600-ml beaker. Add 20 ml of HCl and neutralize with  $\text{NH}_4\text{OH}$ , using litmus paper. Add HCl until just acid and then add 3 ml in excess. Heat nearly to boiling and titrate with  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution as described in 7.2.

17.3 Calculation—Calculate the percent zinc oxide as follows:

$$\text{ZnO, \%} = [(V - B) Z \times 1.245/S] \times 100$$

where:

- $V$  = millilitres of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution required for titration of the sample,  
 $B$  = millilitres of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution required for titration of the blank,  
 $Z$  = zinc equivalent of the  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution, g/ml,  
 $S$  = grams of sample represented in the aliquot used, and  
 1.245 = molecular weight ZnO (81.38)/molecular weight Zn (65.38).

#### 18. Zinc Sulfide

18.1 *Reagents*—See Section 6, or 7, which ever is applicable.

18.2 *Procedure*—Weigh to the nearest 0.1 mg a portion of the sample into a tall-form 400-ml beaker. Moisten with water, add 10 ml of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+1), and evaporate to dryness. Cool, and proceed as directed in 6.2 or 7.2.

18.3 *Calculation*—Calculate the percent zinc sulfide as follows:

$$\text{ZnS, \%} = [(V - B) Z \times 1.491/S] \times 100 - 1.204$$

- $V$  = millilitres of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution required for titration of the sample,  
 $B$  = millilitres of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution required for titration of the blank,  
 $Z$  = zinc equivalent of the  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution, g/ml,  
 $S$  = grams of sample used,  
 1.204 = percentage of zinc oxide (Section 16), factor for conversion of percentage of ZnO to the ZnS equivalent, and  
 1.491 = molecular weight ZnS(97.44)/molecular weight Zn(65.38).

#### 19. Water-Soluble Salts

19.1 *Procedure*—Determine water-soluble salts as directed in Section 16.

#### 20. Moisture

20.1 *Procedure*—Determine moisture and other volatile matter in accordance with Method A of Method D 280.

#### 21. Barium Sulfate

##### 21.1 Reagents:

21.1.1 *Sodium Carbonate Solution* (2 g/litre)—Dissolve 2 g of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in water and dilute to 1 litre.

21.1.2 *Methyl Orange Indicator Solution*—Dissolve 0.1 g of methyl orange in 100 ml of water. Filter if necessary.

21.1.3 *Ammonium Sulfate Solution* (30 g/litre)—Dissolve 30 g of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in water and dilute to 1 litre.

##### 21.2 Procedure:

21.2.1 Weigh to the nearest 1 mg about 1 g of the sample into a 400-ml beaker. Moisten with water, and add 100 ml of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+1), and evaporate to dryness. Cool, add 200 ml of water, and carefully break up the residue. Boil for 15 min. Filter, and wash with water.

21.2.2 Transfer the residue and paper to a platinum crucible and burn off the paper. Cool, add 6 g of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and mix. Cover with 2 g of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and fuse for 40 min over a Meker burner. Cool, and leach the fusion with 200 ml of hot water in a 400-ml beaker. Filter and wash with hot  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution.

21.2.3 Dissolve the  $\text{BaCO}_3$  with hot HCl (1+4), catching the filtrate in a 600-ml beaker. Wash the paper with water. Neutralize with  $\text{NH}_4\text{OH}$ , using methyl orange as the indicator. Add HCl until just acid and then add 6 drops in excess. Dilute to 400 ml heat to boiling, and add 25 ml of hot  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution slowly, while stirring. Allow to stand in a warm place for at least 4 h.

21.2.4 Filter off the precipitate, using a weighed Gooch crucible or a fine textured filter paper, and wash with hot water until free of chlorides. Dry, ignite in a muffle furnace for 30 min, cool, and weigh.

21.3 *Calculation*—Calculate the percent barium sulfate as follows:

$$\text{BaSO}_4, \% = (P/S) \times 100$$

where:

- $P$  = grams of  $\text{BaSO}_4$  precipitate, and  
 $S$  = grams of sample used.

#### 22. Titanium Dioxide

22.1 *Procedure*—Determine titanium dioxide in accordance with Sections 8 to 12 of

Method D 1394. If the pigment being analyzed is relatively low in  $\text{TiO}_2$ , the use of a larger sample than that specified in Method D 1394 should give more accurate results.

*The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, which will schedule a further hearing regarding your comments. Failing satisfaction there, you may appeal to the ASTM Board of Directors.*

## Potassium Dichromate

 $K_2Cr_2O_7$ 

Formula Wt. 294.19

## REQUIREMENTS

**Insoluble matter and ammonium hydroxide precipitate.** Not more than 0.005 per cent.

**Loss on drying.** Not more than 0.05 per cent.

**Chloride (Cl).** Not more than 0.001 per cent.

**Sulfate (SO<sub>4</sub>).** Not more than 0.005 per cent.

**Calcium (Ca).** Not more than 0.003 per cent.

**Sodium (Na).** Not more than 0.02 per cent.

## TESTS

**Insoluble matter and ammonium hydroxide precipitate.** Dissolve 20 grams in 200 ml. of water, add 2 ml. of ammonium hydroxide, heat to boiling, and digest in a covered beaker on the steam bath for 1 hour. Filter, wash thoroughly, and ignite. The weight of the residue should not exceed 0.0010 gram. Retain the filtrate for the determination of Calcium.

**Loss on drying.** Weigh accurately about 2 grams and dry to constant weight at 105°C. The loss in weight should not exceed 0.05 per cent of the weight of the sample.

**Chloride.** Dissolve 1 gram in 10 ml. of water, filter if necessary through a small chloride-free filter, and add 1 ml. of ammonium hydroxide and 1 ml. of silver nitrate reagent solution. Prepare a standard containing 0.01 mg. of chloride ion (Cl) in 10 ml. of water and add 1 ml. of ammonium hydroxide and 1 ml. of silver nitrate reagent solution. Add 2 ml. of nitric acid to each. Any turbidity in the solution of the sample should not exceed that in the standard. The color in the sample can be compensated for by superimposing a tube containing 1 gram of the sample in 11 ml. of water plus 1 ml. of ammonium hydroxide and 2 ml. of nitric acid over the tube containing the standard, and placing a tube containing 11 ml. of water plus 1 ml. of ammonium hydroxide and 2 ml. of nitric acid below the tube containing the sample. Both turbidities are thus viewed through the same depth and color of solutions. The comparison tubes may be machine-made vials, long style, of about 20-ml. capacity.

**Sulfate.** Dissolve 10 grams in 250 ml. of water, filter if necessary, and heat to boiling. Add 25 ml. of a solution containing 1 gram of barium

chloride and 2 ml. of hydrochloric acid per 100 ml. of solution. Digest in a covered beaker on the steam bath for 2 hours and allow to stand overnight. If a precipitate is formed, filter, wash thoroughly, and ignite. Fuse the residue with 1 gram of sodium carbonate. Extract the fused mass with water and filter off the insoluble residue. Add 5 ml. of hydrochloric acid to the filtrate, dilute to about 200 ml., heat to boiling, and add 10 ml. of alcohol. Digest in a covered beaker on the steam bath until reduction of chromate is complete, as indicated by the change to a clear green or colorless solution. Neutralize the solution with ammonium hydroxide and add 2 ml. of hydrochloric acid. Heat to boiling and add 10 ml. of barium chloride reagent solution. Digest in a covered beaker on the steam bath for 2 hours and allow to stand overnight. Filter, wash thoroughly, and ignite. The weight of the precipitate should not be more than 0.0012 gram greater than the weight obtained in a complete blank test. If the original precipitate of barium sulfate weighs less than 0.0012 gram, the fusion with sodium carbonate is not necessary.

**Calcium.** To one half of the filtrate from the *Insoluble matter and ammonium hydroxide precipitate* add 10 ml. of ammonium oxalate reagent solution and 5 ml. of ammonium hydroxide, and allow to stand overnight. If a precipitate is formed, filter, wash with a solution containing about 0.1 per cent of ammonium oxalate, and ignite. Add 0.10 ml. of sulfuric acid to the cooled residue and ignite again. The weight of the residue should not exceed 0.0010 gram.

**Sodium.** Determine the sodium by the flame photometric method described on page 14.

**Sample Solution A.** Dissolve 1 gram in water, add 1 ml. of ammonium hydroxide, and dilute to 100 ml.

**Control Solution B.** Dissolve 1 gram plus 0.2 mg. of sodium ion (Na) in water, add 1 ml. of ammonium hydroxide, and dilute to 100 ml.

Observe the emission of Control Solution B at the 589- $m\mu$  sodium line. Observe the emission of Sample Solution A at the 589- $m\mu$  sodium line and at a wavelength of 580  $m\mu$ . The difference ( $D_1$ ) between the intensities observed for Sample Solution A at 580  $m\mu$  and 589  $m\mu$  should not exceed the difference ( $D_2$ ) observed at 589  $m\mu$  between Sample Solution A and Control Solution B.

Notes

## Standard Specifications for ZINC YELLOW (ZINC CHROMATE)<sup>1</sup>



ASTM Designation: D 478 - 49 (Reapproved 1955)

This Standard of the American Society for Testing and Materials is issued under the label designation D 478; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

### Scope

1. These specifications cover the pigment commercially known as zinc yellow (zinc chromate).

### Composition and Properties

2. (a) *Dry Pigment.*—The pigment shall be a reaction precipitate of soluble chromates and a suitable zinc compound and shall be free of extenders, carbonates, and organic color in any form. The pigment shall conform to the requirements for composition prescribed in Table I.

(b) The mass color and character of the tint formed by mixture with a white pigment shall be the same as, and the strength not less than, that of a reference sample mutually agreed upon by the purchaser and the seller.

### Number of Tests

3. Two samples shall be taken at random from different packages from

<sup>1</sup> Under the standardization procedure of the Society, these specifications are under the jurisdiction of the ASTM Committee D-1 on Paint, Varnish, Enamel, and Related Products. A list of members may be found in the ASTM Year Book.

Current edition accepted Sept. 30, 1949.  
 Replaces D 478-47.

TABLE I.—REQUIREMENTS  
 FOR COMPOSITION.

	Type I	Type II
Zinc (calculated as ZnO), per cent. . . . .	35 to 40	35 to 40
Chromium (calculated as Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), min, per cent. . . . .	41	41
Sulfates (calculated as SO <sub>4</sub> ), max, per cent. . . . .	0.20	3.0*
Chlorides (calculated as Cl), max, per cent. . . . .	0.10	0.8*
Alkaline salts (calculated as K <sub>2</sub> O), max, per cent. . . . .	13	13
Matter insoluble in acetic acid (1:1) at 80 C, max, per cent. . . . .	0.3	0.3
Moisture and other volu- tile matter, max, per cent.	1.0	1.0
Coarse particles (total resi- due retained on No. 325 (44-micron) sieve), max, per cent. . . . .	1.0	1.0

\* The maximum percentages of sulfates or chlorides given in the table for type II pigment apply if only one or the other is present (for this purpose amounts of less than 0.05 per cent shall be disregarded). If both sulfates and chlorides are present, the sum of the percentages of each divided by its respective maximum permissible percentage (3.0 for SO<sub>4</sub> and 0.8 for Cl) shall not exceed 1.0. For example, if a sample contains 1.8 per cent SO<sub>4</sub> (0.6 of the maximum for sulfates) and 0.3 per cent chlorides (0.4 of the maximum for chlorides), the sample just conforms to the maximum requirements of the specifications in this respect.

each lot, batch, day's pack, or other unit of production in a shipment. When no markings distinguishing between units of production appear, samples shall be taken from different packages in the ratio of two samples for each 10,000 lb, except that for shipments of less than 10,000 lb two samples shall be taken. At the option of the purchaser, the samples may be tested separately or after blending in equal quantities the samples from the same production unit to form a composite sample.

### Methods of Testing

4. Tests shall be conducted in accordance with the following methods:

(a) *Chemical Analysis.*—Methods of Chemical Analysis of Zinc Yellow Pigment (Zinc Chromate Yellow) (ASTM Designation: D 441).<sup>2</sup>

(b) *Coarse Particles.*—Methods of Test for Coarse Particles in Pigments, Pastes, and Paints (ASTM Designation: D 185).<sup>2</sup>

(c) *Mass Color and Tinting Strength.*—Method of Test for Mass Color and Tinting Strength of Color Pigments (ASTM Designation: D 387).<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Appears in this publication.



# Standard Methods of CHEMICAL ANALYSIS OF ZINC YELLOW PIGMENT (ZINC CHROMATE YELLOW)<sup>1</sup>



ASTM Designation: D 444 - 51 (Reapproved 1963)

This Standard of the American Society for Testing and Materials is issued under the fixed designation D 444; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

## Scope

1. (a) These methods cover procedures for the chemical analysis of the pigment known commercially as "zinc yellow" or "zinc chromate yellow."

(b) The analytical procedures appear in the following order:

	Sections
Moisture and Other Volatile Matter	4
Combined Water	5
Chromium:	
Dichromate Method	6 to 8
Thiosulfate Method	6, 9, and 10
Zinc:	
Hydroxyquinoline Method	6, 11, and 12
Ferrocyanide Method	6, 13, and 14
Alkaline Salts	15 and 16
Sulfates	17 and 18
Chlorides	19 and 20
Matter Insoluble in Acetic Acid (1:9)	21
Coarse Particles	22

## Preparation of Sample

2. Mix the laboratory sample thor-

<sup>1</sup> Under the standardization procedure of the Society, these methods are under the jurisdiction of the ASTM Committee D-1 on Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products. A list of members may be found in the ASTM Year Book.

Current edition accepted Sept. 30, 1951. Originally issued 1937. Replaces D 444 - 48.

oughly. Take a sufficient quantity for the chemical analyses and pass it through a No. 80 (177-micron) sieve,<sup>2</sup> grinding in a mortar if necessary.

## Purity of Reagents and Water

3. (a) *Reagents*.—Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.<sup>3</sup> Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

<sup>2</sup> Detailed requirements for this sieve are given in the Specifications for Wire-Cloth Sieves for Testing Purposes (ASTM Designation: E 11), which appear in the 1950 Book of ASTM Standards, Part 30.

<sup>3</sup> "Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications," Am. Chem. Soc., Washington, D. C. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see "Reagent Chemicals and Standards," by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, N. Y., and the "United States Pharmacopeia."

(b) *Water*.—Unless otherwise indicated, references to water for use in the preparation of reagents and in analytical procedures shall be understood to mean distilled water.

## MOISTURE AND OTHER VOLATILE MATTER

### Procedure

4. Determine moisture and other volatile matter in accordance with Method A of the Standard Method of Test for Hygroscopic Moisture (and Other Matter Volatile Under the Test Conditions) in Pigments (ASTM Designation: D 280).<sup>4</sup>

## COMBINED WATER

### Procedure

5. Weigh accurately about 3 g. of the oven-dried material from the determination of moisture and other volatile matter (Notes 1 and 2), and place in a porcelain boat. Introduce the boat with the charge into a refractory combustion tube in an electrically-heated combustion furnace of the type used for the determination of carbon in steel by direct combustion.<sup>5</sup> Place the boat at the center of the combustion tube maintained at a temperature of 1000 C. for 4 hr. A current of pure dry air shall be drawn through the tube to sweep the evolved moisture into a previously weighed absorption tube containing anhydrous  $Mg(ClO_4)_2$  or other efficient desiccant. The weight increase of the absorption tube represents the "combined water."

NOTE 1.—Loss on ignition of the pigment does not suffice for the determination of combined water in zinc yellow.

<sup>4</sup> Appears in this publication.

<sup>5</sup> See Apparatus No. 1 for the Determination of Total Carbon by Direct Combustion as described in the Recommended Practices for Apparatus, Reagents, and Safety Precautions for Chemical Analysis of Metals (ASTM Designation: E 60), 1970 Book of ASTM Standards, Part 32.

NOTE 2.—If the pigment contains an organic treating agent, this treating agent shall first be removed by washing with ether or chloroform.

## SOLUTION OF SAMPLE FOR DETERMINATION OF CHROMIUM AND ZINC

### Procedure

6. Weigh accurately about 1 g. of the sample and mix with 50 ml. of cold  $H_2SO_4$  (1:5). It should dissolve completely at this stage (Not Dilute the solution to 500 ml. in a volumetric flask).

NOTE.—A cloudy solution may result if the pigment contains a surface-treating agent. In this case, it usually can be cleared by cooling in an ice-bath and filtering through asbestos. If the solution is not clarified by this treatment, the original sample shall be extracted with a solvent such as chloroform before the analysis is begun.

## CHROMIUM BY THE DICHROMATE METHOD

### Reagents

7. (a) *Ferrous Ammonium Sulfate Solution*.—Dissolve 80 g.  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  in 50 ml. of  $H_2SO_4$  (sp. gr. 1.84) and enough water to make 1 liter of solution. Mix thoroughly before use. This solution approximately 0.2 N.

(b) *Standard Potassium Dichromate Solution (0.1 N)*.—Dissolve 0.035 g. of dried  $K_2Cr_2O_7$  in water and dilute to 1 liter in a volumetric flask.

(c) *Ortho-Phenanthroline Indicator*.

### Procedure

8. (a) Pipet 50 ml. of the solution of the sample (Section 6) into a 600-ml. beaker. Add 200 to 250 ml. of water and 10 ml. of  $H_2SO_4$  (sp. gr. 1.84). Cool to 35 C. or below.

(b) Add an excess of ferrous ammonium sulfate solution and back-titrate with 0.1 N  $K_2Cr_2O_7$  using ortho-

phenanthroline indicator. Carry out a blank titration of the same amount of ferrous ammonium sulfate solution at the same time and in the same manner.

(c) *Calculation.*—Calculate the percentage of chromium as  $\text{CrO}_3$ , as follows:

$$\text{CrO}_3, \text{ per cent} = \frac{(A - B)C \times 0.03334}{D} \times 100$$

where:

*A* = milliliters of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solution required for titration of the blank,

*B* = milliliters of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solution required for back-titration of the sample,

*C* = normality of the  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solution, and

*D* = grams of sample in the aliquot used.

(d) Alternatively, the solution of the sample may be titrated directly with the ferrous ammonium sulfate solution, using an electrometric titration assembly to detect the end point. The ferrous solution shall be standardized against  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

#### CHROMIUM BY THE THIOSULFATE METHOD

##### Reagents

9. (a) *Potassium Iodide Solution (150 g. per l.)*.—Dissolve 150 g. of KI in water and dilute to 1 liter.

(b) *Standard Sodium Thiosulfate Solution (0.1 N)*.—Dissolve 24.8 g. of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 1 liter of freshly boiled and cooled water in a sterile glass bottle. If sulfur precipitates during preparation or upon subsequent use, discard the solution and prepare a new one. Standardize against iodine.

(c) *Starch Indicator Solution*.—Prepare fresh as required.

##### Procedure

10. (a) Pipet a 25-ml. aliquot of the solution of the sample (Section 6) into a 500-ml. glass-stoppered Erlenmeyer iodimetric flask or other suitable glass-

stopped bottle containing 200 ml. of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:39). Add 20 ml. of KI (150 g. per l.), stopper, and allow the solution to stand for approximately 5 min.

(b) Titrate the liberated iodine with 0.1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  at room temperature until the reddish brown iodine color becomes quite faint. Add 5 ml. of starch solution and continue the titration until the final color change becomes pale green with no blue tinge. This final titration should be carried out by twirling the flask at least three times after each addition of the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , being sure that there is no further color change, especially at the final stage of the titration. The green end point is definite and sharp.

(c) *Calculation.*—Calculate the percentage of chromium as  $\text{CrO}_3$ , as follows:

$$\text{CrO}_3, \text{ per cent} = \frac{AB \times 0.03334}{C} \times 100$$

where:

*A* = milliliters of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution required for titration of the sample,

*B* = normality of the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution and

*C* = grams of sample in the aliquot used.

#### ZINC BY THE HYDROXYQUINOLINE METHOD

(Suitable if No Interfering Substances Are Present)

##### Reagents

11. *Acetone Solution of 8-Hydroxyquinoline (50 g. per l.)*.—Dissolve 5 g. of 8-hydroxyquinoline in 100 ml. of acetone.

##### Procedure

12. (a) Pipet 50 ml. of the solution of the sample (Section 6) into a 250-ml. beaker and dilute to 100 ml. Add 5 to 10 g. of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and heat to boiling. Add a slight excess of  $\text{NH}_4\text{OH}$  and let stand a few minutes to allow any precipitate to

coagulate. Filter through an ashless, rapid paper into a 400-ml. beaker and wash.

(b) Heat the filtrate to boiling and add 5 ml. of  $\text{NH}_4\text{OH}$  (sp. gr. 0.90). Add dropwise 10 ml. of the acetone solution of 8-hydroxyquinoline (Note). Let stand 10 to 20 min. and filter through a medium-porosity sintered-glass crucible. Wash well with water.

NOTE.—The reagent shall be used in acetone solution rather than alcohol solution to eliminate the danger of reducing some of the chromate by alcohol. After the addition of the reagent, lengthy boiling shall be avoided. An excess of reagent also shall be avoided. Ten milliliters of hydroxyquinoline (50 g. per l.) is sufficient for a normal zinc yellow. The solution can be tested for complete precipitation, but since the reagent itself is rather insoluble, the results may be misleading. The insoluble reagent will dissolve in a hot solution and also in an excess of alcohol or acetone, whereas the zinc oxyquinolate will not.

(c) Dry the precipitate at 165 C. for at least 2 hr. and weigh as zinc oxyquinolate.

(d) *Calculation.*—Calculate the percentage of zinc as  $\text{ZnO}$ , as follows:

$$\text{ZnO, per cent} = \frac{A \times 0.2503}{B} \times 100$$

where:

*A* = grams of zinc oxyquinolate, and

*B* = grams of sample in aliquot used.

#### ZINC BY THE FERROCYANIDE METHOD

##### Reagents

13. (a) *Thymol Blue Indicator Solution (0.5 g. per l.)*.

(b) *Methyl Orange Indicator*.

(c) *Standard Potassium Ferrocyanide Solution (1 ml. = 0.012 g.  $\text{ZnO}$ )*.—Dissolve 42.5 g. of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in water and dilute to 1 liter. Dissolve 0.4 g. of zinc in 25 ml. of HCl (sp. gr. 1.18). After the zinc has completely dissolved, dilute to 300 ml. Neutralize

the solution with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and add 2 g. of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 3 ml. of HCl (sp. gr. 1.18). Titrate the solution with the  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution, using uranyl acetate as an external indicator on a spot plate or ferrous ammonium sulfate as an internal indicator. Calculate the strength of the  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution in terms of grams of  $\text{ZnO}$ .

##### Procedure

14. (a) Pipet 50 ml. of the solution of the sample (Section 6) into a 400-ml. beaker. Add 35 ml. of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) and 3 to 4 drops of thymol blue indicator. Add first  $\text{NH}_4\text{OH}$  (sp. gr. 0.90) and finally  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:10) until the color of the indicator changes to a salmon shade which is intermediate between pink and yellow. This gives a pH about 2.4. Dilute the solution to 300 ml. and heat to just under boiling. Pass a  $\text{H}_2\text{S}$  at a moderate rate for 40 min. Allow the precipitate to settle for 1 hr. and filter. Wash the filter ten times with water saturated with  $\text{H}_2\text{S}$ .

(b) Dissolve the precipitate in hot HCl (1:3) and wash the filter paper well with hot water. Boil out the  $\text{H}_2\text{S}$ , neutralize to methyl orange with  $\text{NH}_4\text{OH}$ , and dilute to 300 ml. Add 1 g. of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 3 ml. of HCl (sp. gr. 1.18), and heat to boiling.

(c) Titrate the hot solution with  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (1 ml. = 0.012 g.  $\text{Zn}$ ), using uranyl acetate as an external indicator on a spot plate or 1 to 2 drops of ferrous ammonium sulfate as an internal indicator.

(d) *Calculation.*—Calculate the percentage of zinc as  $\text{ZnO}$ , as follows:

$$\text{ZnO, per cent} = \frac{AB}{C} \times 100$$

where:

*A* = milliliters of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution required for titration of the sample,

$B$  = ZnO equivalent of the  $K_4Fe(CN)_6$  solution, in grams per milliliter, and  
 $C$  = grams of sample in the aliquot used.

#### ALKALINE SALTS

##### Reagents

15. (a) *Lead Acetate Solution (100 g. per l.)*.—Dissolve 117 g. of  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  in water and dilute to 1 liter.

(b) *Gelatin Solution (0.2 g. per l.)*.—Dissolve 0.2 g. of low-ash gelatin in water and dilute to 1 liter.

##### Procedure

16. (a) Dissolve exactly 1 g. (Note 1) of the sample in 10 ml. of acetic acid (1:1) and add 25 ml. of water. Heat until dissolved. Dilute to 250 ml. and heat to boiling. Add 20 ml. of lead acetate (100 g. per l.) and allow the precipitate to settle. Filter and wash the precipitate with hot water.

NOTE 1.—The sample should not be greater than 1 g. because above 1 g. the loss in alkali metals due to adsorption on the precipitate becomes excessive.

(b) Saturate the filtrate with  $H_2S$  for 40 min. Add 10 ml. of gelatin (0.2 g. per l.) and stir vigorously. Filter and wash with  $H_2S$  water acidified with a few drops of  $H_2SO_4$  (1:1).

(c) Add 5 ml. of  $H_2SO_4$  (1:1) to the filtrate and boil to a volume of 50 ml. Transfer to a silica dish and evaporate to dryness. Ignite gently.

(d) Leach the residue with hot distilled water, transferring the entire contents of the silica dish to a small beaker. Saturate with  $H_2S$  for about 15 min. (Note 2). Add 10 ml. of gelatin (0.2 g. per l.) and stir vigorously. Filter and wash the precipitate with  $H_2S$  water, catching the filtrate in a tared silica dish.

NOTE 2.—A second treatment with  $H_2S$  is necessary because some of the heavy metals pass through to the alkali metal filtrate.

(e) Add about 2 ml. of  $H_2SO_4$  (1:1) to the filtrate, evaporate to dryness, and again ignite gently. During the ignition process add small portions of solid  $(NH_4)_2CO_3$ . Cool in a desiccator and weigh.

(f) Test the residue for calcium. If present, determine the amount, calculate to  $CaSO_4$ , and deduct from the weight of the ignited residue.

(g) *Calculation*.—Calculate the percentage of alkaline salts as  $K_2O$ , as follows:

$$K_2O, \text{ per cent} = \frac{(A - B) \times 0.511}{C} \times 100$$

where:

$A$  = grams of ignited residue (Paragraph (e)),

$B$  = grams of  $CaSO_4$  (if any) (Paragraph (f)), and

$C$  = grams of sample used.

#### SULFATES

##### Reagent

17. *Barium Chloride Solution (100 g. per l.)*.

##### Procedure

18. (a) Take about 20 g. of type I pigment or about 5 g. of type II pigment for this determination. Weigh the sample into a 1-liter beaker. Add 75 ml. of HCl (sp. gr. 1.18). Boil the solution under a hood until the rapid evolution of chlorine has subsided. Add 5 ml. of methyl alcohol and boil to a volume of about 35 ml. (Note 1). Add 25 ml. of HCl and continue boiling. Add 5 ml. of methyl alcohol and again boil to a volume of about 35 ml.

NOTE 1.—If the volume is reduced below 35 ml., a precipitate may form that will not dissolve upon dilution. It is imperative, however, that all the chromium be reduced.

(b) Dilute the solution to 400 ml. with water. If the solution is not clear at

this point, filter it. Heat to boiling and add 50 ml. of glacial acetic acid. Add 10 ml. of  $BaCl_2$  (100 g. per l.) dropwise, while stirring. Boil for 30 min. and allow to stand overnight (Note 2). Filter through a tared Gooch crucible and wash with hot water.

NOTE 2.—The acetic acid is necessary to minimize the tendency of sulfate to form an inner complex with the trivalent chromium. It is necessary that the solution stand overnight to ensure the precipitation of all the sulfate.

(c) Dry the precipitate in an oven, and ignite at 600 to 900 C. to constant weight. Weigh as  $BaSO_4$  (Note 3).

NOTE 3.—If the wet precipitate has a yellow appearance, all the chromate was not previously reduced. The results will be high and the sample should be discarded. Greater attention should then be given to the reduction of the chromium. A slight greenish color cannot be avoided but does not indicate a serious error.

(d) *Calculation*.—Calculate the percentage of sulfates as  $SO_3$ , as follows:

$$SO_3, \text{ per cent} = \frac{A \times 0.343}{B} \times 100$$

where:

$A$  = grams of  $BaSO_4$ , and

$B$  = grams of sample used.

#### CHLORIDES

##### Reagent

19. *Silver Nitrate Solution (17 g. per l.)*.—Dissolve 17.0 g. of  $AgNO_3$  in water and dilute to 1 liter.

##### Procedure

20. (a) Weigh 10 g. of the sample into a 600-ml. beaker. Add 200 ml. of water and 50 ml. of  $HNO_3$  (2:3). Warm just enough to dissolve the sample. Filter to remove insoluble material. Add a slight excess of  $AgNO_3$  (17 g. per l.) (Note 1). Boil for 5 min. and let stand for about 2 hr.

NOTE 1.—If care is exercised in adding but a slight excess of  $AgNO_3$ , no  $Ag_2CrO_4$  will form. About 10 to 15 ml. of  $AgNO_3$  (17 g. per l.) is usually not too much.

(b) If no crystals of  $Ag_2CrO_4$  are present, filter at room temperature through a tared, fine-porosity sintered-glass crucible, using suction. Wash the precipitate free of  $AgNO_3$  with  $HNO_3$  (1:99). To be sure that an excess of  $AgNO_3$  was used, test the filtrate by adding a few drops of HCl (2:3). Dry the precipitate at 105 to 110 C. for 2 hr., cool, and weigh as  $AgCl$ .

(c) If crystals of  $Ag_2CrO_4$  are present (Note 2), filter the solution through a fine-porosity sintered-glass crucible and discard the filtrate containing most of the chromium. Dissolve the  $AgCl$  precipitate by pouring 100 ml. of hot  $NH_4OH$  (1:5) slowly through the crucible while applying gentle suction. Catch the filtrate in a clean flask, taking care not to lose any of it. Wash with a few milliliters of  $HNO_3$  (sp. gr. 1.42) and then with a little more  $NH_4OH$  (1:5).

NOTE 2.—Silver chromate is difficult to dissolve completely by washing with dilute  $HNO_3$ ; hence, in such cases, it is necessary to dissolve in  $NH_4OH$  and reprecipitate.

(d) Transfer the solution to a beaker and make it faintly acid by adjusting with either  $HNO_3$  (1:5) or  $NH_4OH$  (1:5) as required. Add a few drops of  $AgNO_3$  (17 g. per l.) and boil for 5 min. Let stand at least 2 hr. in a dark place. Filter through a tared, fine-porosity sintered-glass crucible, using suction.

(e) Wash the precipitate free of  $AgNO_3$  with  $HNO_3$  (1:99), and dry at 105 to 110 C. for 2 hr. Cool and weigh as  $AgCl$ .

(f) *Calculation*.—Calculate the percentage of chlorides as follows:

$$\text{Chlorine, per cent} = \frac{A \times 0}{B} \times 100$$

where:

$A$  = grams of AgCl, and

$B$  = grams of sample used.

MATTER INSOLUBLE IN ACETIC  
ACID (1:9)

**Procedure**

21. (a) Weigh accurately about 10 g. of the sample (Note) and place in a 600-ml. beaker. Add 300 ml. of acetic acid (1:9). Heat the mixture to 80 C. and maintain at  $80 \pm 5$  C., while stirring, until nothing further dissolves. Filter while hot through a tared Gooch crucible. Wash the insoluble residue on the filter with hot water.

**NOTE.**—If the pigment contains an organic treating agent, this treating agent shall first be removed by washing with ether or chloroform.

(b) Dry the crucible at 105 to 110 C. and weigh.

(c) *Calculation.*—Calculate the percentage of matter insoluble in acetic acid (1:9), as follows:

$$\text{Matter insoluble in acetic acid (1:9)} = \frac{A}{B} \times 100$$

where:

$A$  = grams of residue, and

$B$  = grams of sample used.

COARSE PARTICLES

**Procedure**

22. Determine the percentage of coarse particles in the pigment as received, in accordance with the Standard Methods of Test for Coarse Particles in Pigments, Pastes, and Paints (ASTM Designation: D 185).<sup>4</sup>

## Standard Method of SALT SPRAY (FOG) TESTING<sup>1</sup>

This Standard is issued under the fixed designation B 117; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

### 1. Scope

1.1 This method sets forth the conditions required in salt spray (fog) testing for specification purposes. Suitable apparatus which may be used to obtain these conditions is described in Appendix A1. The method does *not* prescribe the type of test specimen or exposure periods to be used for a specific product, nor the interpretation to be given to the results. Comments on the use of the test in research will be found in Appendix A2.

**NOTE 1:** This method is not limited to salt spray (fog) testing of nonferrous metals and alloys. It is applicable to salt spray (fog) testing of ferrous metals, and is also used to test inorganic and organic coatings, etc., especially where such tests are the basis for material or product specifications.

### 2. Apparatus

2.1 The apparatus required for salt spray (fog) testing consists of a fog chamber, a salt solution reservoir, a supply of suitably conditioned compressed air, one or more atomizing nozzles, specimen supports, provision for heating the chamber, and necessary means of control. The size and detailed construction of the apparatus are optional, provided the conditions obtained meet the requirements of this method.

2.2 Drops of solution which accumulate on the ceiling or cover of the chamber shall not be permitted to fall on the specimens being tested.

2.3 Drops of solution which fall from the specimens shall not be returned to the solution reservoir for respraying.

2.4 Material of construction shall be such that it will not affect the corrosiveness of the fog.

### 3. Test Specimens

3.1 The type and number of test specimens to be used, as well as the criteria for the evaluation of the test results, shall be defined in the specifications covering the material or product being tested or shall be mutually agreed upon by the purchaser and the seller.

### 4. Preparation of Test Specimens

4.1 Metallic and metallic-coated specimens shall be suitably cleaned. The cleaning method shall be optional depending on the nature of the surface and the contaminants, except that it shall not include the use of abrasives other than a paste or pure magnesium oxide nor of solvents which are corrosive or will deposit either corrosive or protective films. The use of a nitric acid solution for the chemical cleaning, or passivation, of stainless steel specimens is permissible when agreed upon by the purchaser and the seller. Care shall be taken that specimens are not recontaminated after cleaning by excessive or careless handling.

4.2 The articles or metal panels selected for coating with paints and other organic coatings may be of any selected composition and may be cleaned and prepared for coating according to commercial practice or by any procedure that is mutually agreed upon. Otherwise, the test specimens shall consist of steel meeting the requirements of ASTM Methods D 609 for Preparation of Steel Panels for Testing

<sup>1</sup> This method is under the jurisdiction of ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals. A list of members may be found in the ASTM Yearbook.

Current edition effective Aug. 31, 1964. Originally issued 1949. Replaces B 117 - 62.

**Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products,**<sup>2</sup> and shall be cleaned and prepared for coating according to Procedure A of Method D 609.

4.3 Specimens coated with paints or nonmetallic coatings shall not be cleaned or handled excessively prior to test.

4.4 Whenever it is desired to determine the development of corrosion from an abraded area in the paint or organic coating, a scratch or scribed line shall be made through the coating with a sharp instrument so as to expose the underlying metal before testing. The conditions of making the scratch shall be agreed upon between the purchaser and seller.

4.5 Unless otherwise specified, the cut edges of plated, coated or duplex materials and areas containing identification marks or in contact with the racks or supports shall be protected with a suitable coating stable under the conditions of the test, such as ceresin wax.

NOTE 2—Should it be desirable to cut test specimens from parts or from preplated, painted, or otherwise coated steel sheet, the cut edges shall be protected by coating them with paint, wax, tape, or other effective media so that the development of a galvanic effect between such edges and the adjacent plated or otherwise coated metal surfaces, is prevented.

## 5. Position of Specimens During Test

5.1 The position of the specimens in the salt spray chamber during the test shall be such that the following conditions are met:

5.1.1 Unless otherwise specified, the specimens shall be supported or suspended between 15 and 30 deg from the vertical and preferably parallel to the principal direction of horizontal flow of fog through the chamber, based upon the dominant surface being tested.

5.1.2 The specimens shall not contact each other or any metallic material or any material capable of acting as a wick.

5.1.3 Each specimen shall be so placed as to permit free settling of fog on all specimens.

5.1.4 Salt solution from one specimen shall not drip on any other specimen.

NOTE 3—Suitable materials for the construction of coating racks and supports are glass, rubber, plastic, or suitably coated wood. Bare metal shall not be used. Specimens shall preferably be supported from the bottom or the side. Slotted wooden strips are suitable for the support of flat panels. Suspension from glass hooks or waxed string may

mens is obtained, if necessary by means of secondary support at the bottom of the specimens.

## 6. Salt Solution

6.1 The salt solution shall be prepared by dissolving  $5 \pm 1$  parts by weight of salt in 95 parts of distilled water or water containing not more than 200 ppm of total solids. The salt used shall be sodium chloride substantially free of nickel and copper and containing on the dry basis not more than 0.1 percent of sodium iodide and not more than 0.3 percent of total impurities. The pH of the salt solution shall be such that when atomized at 35 C (95 F) the collected solution will be in the pH range of 6.5 to 7.2 (Note 4). Before the solution is atomized it shall be free of suspended solids (Note 5). The pH measurement shall be made electrometrically at 25 C (77 F) using a glass electrode with a saturated potassium chloride bridge; or colorimetrically using bromothymol blue as indicator (Note 6).

NOTE 4—Temperature affects the pH of a salt solution prepared from water saturated with carbon dioxide at room temperature and pH adjustment may be made by the following three methods:

(1) When the pH of a salt solution is adjusted at room temperature and atomized at 95 F, the pH of the collected solution will be higher than the original solution due to the loss of carbon dioxide at the higher temperature. When the pH of the salt solution is adjusted at room temperature, it is therefore necessary to adjust it below 6.5 so the collected solution after atomizing at 35 C (95 F) will meet the pH limits of 6.5 to 7.2. Take about a 50-ml sample of the salt solution as prepared at room temperature, boil gently for 30 s, cool, and determine the pH. When the pH of the salt solution is adjusted to 6.5 to 7.2 by this procedure, the pH of the atomized and collected solution at 35 C (95 F) will come within this range.

(2) Heating the salt solution to boiling and cooling to 95 F or maintaining it at 95 F for approximately 48 h before adjusting the pH produces a solution the pH of which does not materially change when atomized at 35 C (95 F).

(3) Heating the water from which the salt solution is prepared to 35 C (95 F) or above, to expel carbon dioxide, and adjusting the pH of the salt solution within the limits of 6.5 to 7.2 produces a solution the pH of which does not materially change when atomized at 35 C (95 F).

NOTE 5—The freshly prepared salt solution may be filtered or decanted before it is placed in the reservoir, or the end of the tube leading from the solution to the atomizer may be covered with a double layer of cheesecloth to prevent plugging of the nozzle.

NOTE 6—The pH can be adjusted by additions of dilute ep hydrochloric acid or ep sodium hydroxide solutions.

## 7. Air Supply

7.1 The compressed air supply to the nozzle or nozzles for atomizing the salt solution shall be free of oil and dirt (Note 7) and maintained between 69 and 172 kN/m<sup>2</sup> (10 and 25 psi) (Note 8).

NOTE 7—The air supply may be freed from oil and dirt by passing it through a water scrubber or at least 610 mm (2 ft) of suitable cleaning material such as asbestos, sheep's wool, excelsior, slag wool, or activated alumina.

NOTE 8—Atomizing nozzles may have a "critical pressure" at which an abnormal increase in the corrosiveness of the salt fog occurs. If the "critical pressure" of a nozzle has not been established with certainty, control of fluctuation in the air pressure within plus or minus 0.7 kN/m<sup>2</sup> (0.1 psi), by installation of a suitable pressure regulator valve<sup>3</sup> minimizes the possibility that the nozzle will be operated at its "critical pressure".<sup>4</sup>

## 8. Conditions in the Salt Spray Chamber

8.1 **Temperature**—The exposure zone of the salt spray chamber shall be maintained at  $35 \pm 1.1 - 1.7$  C ( $75 \pm 2 - 3$  F). The temperature within the exposure zone of the closed cabinet shall be recorded at least twice a day at least 7 h apart (except on Saturdays, Sundays, and holidays when the salt spray test is not interrupted for exposing, rearranging, or removing test specimens or to check and replenish the solution in the reservoir).

NOTE 9—A suitable method to record the temperature is by a continuous recording device or by a thermometer which can be read from outside the closed cabinet. The recorded temperature must be obtained with the salt spray chamber closed to avoid a false low reading because of wet-bulb effect when the chamber is open.

8.2 **Atomization and Quantity of Fog**—At least two clean fog collectors shall be so placed within the exposure zone that no drops of solution from the test specimens or any other source shall be collected. The collectors shall be placed in the proximity of the test specimens, one nearest to any nozzle and the other farthest from all nozzles. The fog shall be such that for each 80 cm<sup>2</sup> of horizontal collecting area there will be collected in each collector from 1.0 to 2.0 ml of solution per hour based on an average run of at least 16 h (Note 10). The sodium chloride concentration of the

sion shall be 6.5 to 7.2. The pH measurement shall be made electrometrically or colorimetrically using bromothymol blue as the indicator.

NOTE 10—Suitable collecting devices are glass funnels with the stems inserted through stopper into graduated cylinders, or crystallizing dishes. Funnels and dishes with a diameter of 10 cm have an area of about 80 cm<sup>2</sup>.

NOTE 11—A solution having a specific gravity of 1.0255 to 1.0400 at 25 C (77 F) will meet the concentration requirement. The concentration may also be determined as follows: Dilute 5 ml of the collected solution to 100 ml with distilled water and mix thoroughly; pipet a 10-ml aliquot into an evaporating dish or casserole, add 10 ml of distilled water and 1 ml of 1 percent potassium chromate solution (chloride-free) and titrate with 0.1 N silver nitrate solution to the first appearance of a permanent red coloration. A solution that requires between 3.4 and 5.1 ml of 0.1 N silver nitrate solution will meet the concentration requirements.

8.3 The nozzle or nozzles shall be so directed or baffled that none of the spray can impinge directly on the test specimens.

## 9. Continuity of Test

9.1 Unless otherwise specified in the specifications covering the material or product being tested, the test shall be continuous for the duration of the entire test period. Continuous operation implies that the chamber be closed and the spray operating continuously except for the short daily interruptions necessary to inspect, rearrange, or remove test specimens; to check and replenish the solution in the reservoir, and to make necessary recordings as described in Section 8. Operation shall be so scheduled that this interruption arc held to a minimum.

## 10. Period of Test

10.1 The period of test shall be as designated by the specifications covering the material or product being tested or as mutually agreed upon by the purchaser and the seller.

<sup>2</sup> Registered U. S. Patent Office.

<sup>3</sup> The Nulmark pressure regulator (or equivalent) manufactured by Moore Products Co., H and E Wyoming Sts., Philadelphia, Pa. 19124, is suitable for this purpose.

<sup>4</sup> It has been observed that periodic fluctuations in air pressure of 1.34 kN/m<sup>2</sup> (0.5 psi) resulted in about a two-fold increase in the corrosivity of the fog from a nozzle which was being operated at an average pressure of 110 kN/m<sup>2</sup> (16 psi). Controlling the fluctuations within  $\pm 0.7$  kN/m<sup>2</sup> (0.1 psi), however, avoided any increase in the corrosivity of the salt fog. See Dierckx, V. M., and Cavallari, W. R., "Atomization and Corrosion," NACE Trans., 1967, p. 10.



specifications covering the material or product being tested:

- 13.1.1 Type of salt and water used in preparing the salt solution.
- 13.1.2 All readings of temperature within the exposure zone of the chamber.
- 13.1.3 Daily records of data obtained from each log-collecting device including the following:
  - 13.1.3.1 Volume of salt solution collected in milliliters per hour per 80 cm<sup>2</sup>.
  - 13.1.3.2 Concentration or specific gravity at 35 C (95 F) of solution collected, and
  - 13.1.3.3 pH of collected solution.
- 13.1.4 Type of specimen and its dimensions, or number or description of part.
- 13.5 Method of cleaning specimens before and after testing.
- 13.6 Method of supporting or suspending article in the salt spray chamber.
- 13.7 Description of protection used as required in 4.5.
- 13.8 Exposure period.
- 13.9 Interruptions in test, cause and length of time, and
- 13.10 Results of all inspections.

**NOTE 13** If any of the atomized salt solution which has not contacted the test specimens is returned to the reservoir, it is advisable to record the concentration or specific gravity of this solution also.

## APPENDIX 5

### A1. CONSTRUCTION OF APPARATUS

chamber, heated, humidified, and washed in a water-sealed rotary pump, if the temperature of the water is suitably controlled. Otherwise cleaned air may be introduced into the bottom of a tower filled with water, through a porous stone or multiple nozzles. The level of the water must be maintained automatically to ensure adequate humidification. A chamber operated according to this method and Appendix will have a relative humidity between 95 and 98 percent. Since salt solutions from 2 to 6 percent will give the same results (though for uniformity the limits are set at 4 to 6 percent), it is preferable to saturate the air at temperatures well above the chamber temperature as insurance of a wet fog. Table A2 shows the temperatures, at different pressures, that are required to offset the cooling effect of expansion to atmospheric pressure.

A1.4.2 Experience has shown that most uniform spray chamber atmospheres are obtained by increasing the atomizing air temperature sufficiently to offset heat losses, except those that can be replaced otherwise at very low-temperature gradients.

A1.5 **Types of Construction**

A1.5.1 A modern laboratory cabinet is shown in Fig. A1. Walk-in chambers are not usually constructed with a sloping ceiling due to their size and location. Suitably located and directed spray nozzles avoid ceiling accumulation and drip. Nozzles may be located at the ceiling, or 0.91 to 3.10 from the floor directed upward at 30 to 60 deg over a passageway. The number of nozzles depends on type and capacity and is related to the area of the test space. A 11 to 19-dm<sup>3</sup> (3 to 7-gal) reservoir is required within the chamber, with the level controlled. The major features of a walk-in type cabinet, which differs significantly from the laboratory type, are illustrated in Fig. A2. Construction of a plastic nozzle, such as is furnished by several suppliers, is shown in Fig. A1.

\*A suitable device for maintaining the level of liquid in either the saturator tower, or reservoir of test solution may be designed by a local engineering shop, or may be purchased from manufacturers of test cabinets as an accessory.

nal salt-solution reservoir or of heaters within the chamber is detrimental where heat losses are appreciable, because of solution evaporation and radiant heat on the specimens.

A1.2.3 All piping which contacts the salt solution or spray should be of inert materials such as plastic. Vent piping should be of sufficient size so that a minimum of back pressure exists and should be installed so that no solution is trapped. The exposed end of the vent pipe should be shielded from extreme air currents that may cause fluctuation of pressure or vacuum in the cabinet.

### A1.3 Spray Nozzles

A1.3.1 Satisfactory nozzles may be made of hard rubber, plastic, or other inert materials. The most commonly used type is made of plastic. Nozzles calibrated for air consumption and solution atomized are available. The operating characteristics of a typical nozzle are given in Table A1.

A1.3.2 It can readily be seen that air consumption is relatively stable at the pressures normally used, but a marked reduction in solution sprayed occurs if the level of the solution is allowed to drop appreciably during the test. Thus, the level of the solution in the salt reservoir must be maintained automatically to ensure uniform fog delivery during the test.

A1.3.3 If the nozzle selected does not atomize the salt solution into uniform droplets, it will be necessary to direct the spray at a baffle or wall to pick up the larger drops and prevent them from impinging on the test specimens. Pending a complete understanding of air-pressure effects, etc., it is important that the nozzle selected shall produce the desired condition when operated at the air pressure selected. Nozzles are not necessarily located at one end, but may be placed in the center and can also be directed vertically up through a suitable tower.

### A1.4 Air for Atomization

A1.4.1 The air used for atomization must be free of grease, oil, and dirt before use by passing through well-maintained filters. Room air may be

### A2. USE OF THE SALT SPRAY (FOG) TEST IN RESEARCH

A2.1 The detailed requirements of this method are primarily for quality acceptance and should not be construed as the optimum conditions for research studies. The test has been used to a considerable extent for the purpose of comparing different materials or finishes with an acceptable standard. The recent elimination of many cabinet variables and the improvement in controls have made the three ASTM Salt Spray Tests: Method B 117, Method B 287, Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing, Method B 368, for Copper Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS), into useful tools for many industrial and military production and qualification programs.

A2.2 The detailed requirements of this method are primarily for quality acceptance and should not be construed as the optimum conditions for research studies. The test has been used to a considerable extent for the purpose of comparing different materials or finishes with an acceptable standard. The recent elimination of many cabinet variables and the improvement in controls have made the three ASTM Salt Spray Tests: Method B 117, Method B 287, Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing, Method B 368, for Copper Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS), into useful tools for many industrial and military production and qualification programs.

## 11. Cleaning of Tested Specimens

11.1 Unless otherwise specified in the specifications covering the material or product being tested, specimens shall be treated as follows at the end of the test:

- 11.1.1 The specimens shall be carefully removed.
- 11.1.2 Specimens may be gently washed or dipped in clean running water not warmer than 38 C (100 F) to remove salt deposits from their surface, and then immediately dried. If required, corrosion products may be removed by light brushing, to observe any corrosion of the underlying metal substratum.

## 12. Evaluation of Results

12.1 A careful and immediate examination shall be made for the extent of corrosion of the dry test specimens or for other failure as required by the specifications covering the material or product being tested or by agreement between the purchaser and the seller.

## 13. Records and Reports

13.1 The following information shall be recorded, unless otherwise prescribed in the

### A1.1 Cabinets

A1.1.1 Standard salt spray cabinets are available from several suppliers, but certain pertinent accessories are required before they will function according to this method and provide consistent control and duplication of results.

A1.1.2 The salt spray cabinet consists of the basic chamber, an air saturator tower, a salt solution reservoir, atomizing nozzles, specimen supports, provisions for heating the chamber, and suitable controls for maintaining the desired temperature.

A1.1.3 Accessories such as a suitable adjustable bath of central fog tower, automatic level control for the salt reservoir, and automatic level control for the air-saturator tower are pertinent parts of the

tance and resistance to corrosion in other media because the chemistry of the reactions, including the formation of films and their protective value frequently varies greatly with the precise condition encountered. Informant personnel are aware of the erratic composition of base alloys, the possibility of wide variations in quality and thickness of plate items produced on the same task at the same time and the consequent need for a mathematical determination of the number of specimens required to constitute an adequate sample for test purposes. This connection it is well to point out that Method B 117 is not applicable to the study of testing decorative chromium-plated trucked chromium-copper nickel-chromium on steel or zinc.

A suitable device for maintaining the level of liquid in either the saturator tower, or reservoir of test solution may be designed by a local engineering shop, or may be purchased from manufacturers of test cabinets as an accessory.

### A1.5 Types of Construction

A1.5.1 A modern laboratory cabinet is shown in Fig. A1. Walk-in chambers are not usually constructed with a sloping ceiling due to their size and location. Suitably located and directed spray nozzles avoid ceiling accumulation and drip. Nozzles may be located at the ceiling, or 0.91 to 3.10 from the floor directed upward at 30 to 60 deg over a passageway. The number of nozzles depends on type and capacity and is related to the area of the test space. A 11 to 19-dm<sup>3</sup> (3 to 7-gal) reservoir is required within the chamber, with the level controlled. The major features of a walk-in type cabinet, which differs significantly from the laboratory type, are illustrated in Fig. A2. Construction of a plastic nozzle, such as is furnished by several suppliers, is shown in Fig. A1.

A suitable device for maintaining the level of liquid in either the saturator tower, or reservoir of test solution may be designed by a local engineering shop, or may be purchased from manufacturers of test cabinets as an accessory.

### A2. USE OF THE SALT SPRAY (FOG) TEST IN RESEARCH

A2.1 The detailed requirements of this method are primarily for quality acceptance and should not be construed as the optimum conditions for research studies. The test has been used to a considerable extent for the purpose of comparing different materials or finishes with an acceptable standard. The recent elimination of many cabinet variables and the improvement in controls have made the three ASTM Salt Spray Tests: Method B 117, Method B 287, Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing, Method B 368, for Copper Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS), into useful tools for many industrial and military production and qualification programs.

A2.2 The detailed requirements of this method are primarily for quality acceptance and should not be construed as the optimum conditions for research studies. The test has been used to a considerable extent for the purpose of comparing different materials or finishes with an acceptable standard. The recent elimination of many cabinet variables and the improvement in controls have made the three ASTM Salt Spray Tests: Method B 117, Method B 287, Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing, Method B 368, for Copper Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS), into useful tools for many industrial and military production and qualification programs.

die castings or of cadmium plate on steel. For this purpose Methods B 287 and B 368 are available, which are also considered by some to be superior for comparison of chemically-treated aluminum (chromated, phosphated, or anodized), although final conclusions regarding the validity of test results related to service experience have not been reached. Method B 117 is considered to be most useful in estimating the relative behavior of closely related materials in marine atmospheres, since it simulates the basic conditions with some acceleration due to either wetness or temperature or both.

A2.3 When a test is used for research, it may prove advantageous to operate with a different solu-

tion composition or concentration or at a different temperature. In all cases, however, it is desirable to control the temperature and humidity in the manner specified, and to make certain that the composition of the settled fog and that of the solution in the reservoir are substantially the same. Where differences develop, it is necessary to control conditions so that the characteristics of the settled fog meet the specified requirements for the atmosphere.

A2.4 Material specifications should always be written in terms of the standard requirements of the appropriate salt-spray method, thereby making it possible to test a variety of materials from different sources in the same equipment.

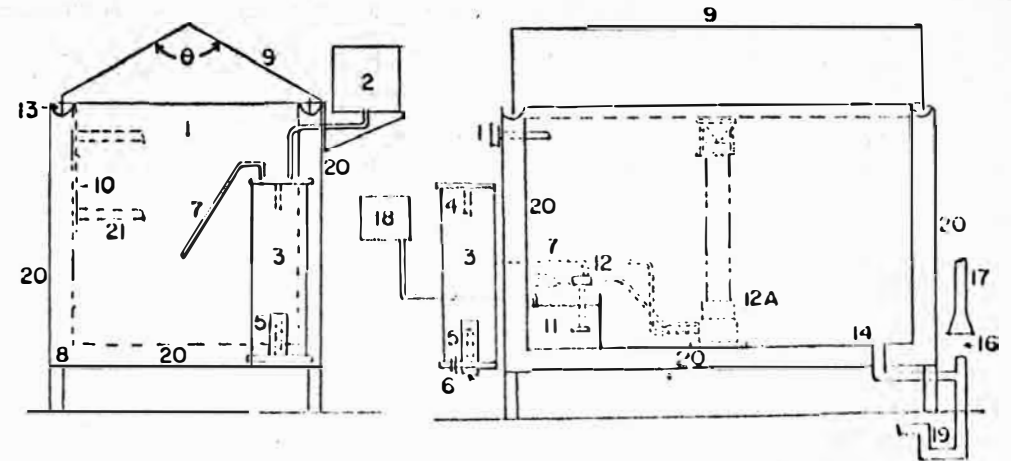
TABLE A1 Operating Characteristics of Typical Spray Nozzle

Siphon Height, in.	Air Flow, liters/min				Solution Consumption, ml/h			
	Air Pressure, psi				Air Pressure, psi			
	5	10	15	20	5	10	15	20
4	19	26.5	31.5	36	2100	3840	4584	5256
8	19	26.5	31.5	36	636	2760	3720	4320
12	19	26.5	31.5	36	0	1380	3000	3710
16	19	26.6	31.5	36	0	780	2124	2904

TABLE A2 Temperature and Pressure Requirements for Operation of Test at 95 F

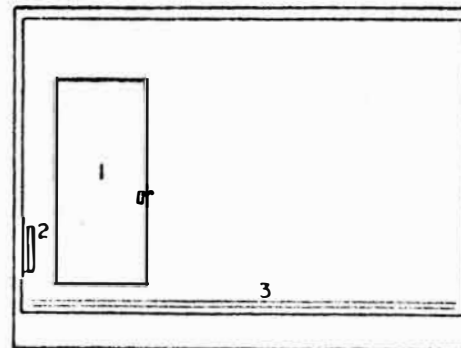
	Air Pressure, psi			
	1	12	16	18
Temperature, deg F	114	117	119	121
	Air Pressure, kN/m <sup>2</sup>			
	83	96	110	124
Temperature, deg C	46	47	48	49

Siphon Height cm	Air Flow, dm <sup>3</sup> /min				Solution Consumption, cm <sup>3</sup> /h			
	Air Pressure, kN/m <sup>2</sup>				Air Pressure, kN/m <sup>2</sup>			
	34	69	103	138	34	69	103	138
10	19	26.5	31.5	36	2100	3840	4584	5256
20	19	26.5	31.5	36	636	2760	3720	4320
30	19	26.5	31.5	36	0	1380	3000	3710
40	19	26.6	31.5	36	0	780	2124	2904



- θ — Angle of lid, 90 to 125 deg
- 1 — Thermometer and thermostat for controlling heater (Item No. 8) in base
- 2 — Automatic water levelling device
- 3 — Humidifying tower
- 4 — Automatic temperature regulator for controlling heater (Item No. 5)
- 5 — Immersion heater, non-rusting
- 6 — Air inlet, multiple openings
- 7 — Air tube to spray nozzle
- 8 — Strip heater in base
- 9 — Hinged top, hydraulically operated, or counterbalanced
- 10 — Brackets for rods supporting specimens, or test table
- 11 — Internal reservoir
- 12 — Spray nozzle above reservoir, suitably designed, located, and baffled
- 12A — Spray nozzle housed in dispersion tower located preferably in center of cabinet
- 13 — Water Seal
- 14 — Combination drain and exhaust. Exhaust at opposite side of test space from spray nozzle (Item 12), but preferably in combination with drain, waste trap, and forced draft waste pipe (Items 16, 17, and 19) to avoid undesirable suction or back pressure.
- 16 — Complete separation between forced draft waste pipe (Item 17) and combination drain and exhaust (Items 14 and 19) to avoid undesirable suction or back pressure.
- 17 — Forced draft waste pipe.
- 18 — Automatic levelling device for reservoir
- 19 — Waste trap
- 20 — Air space or water jacket
- 21 — Test table or rack, well below roof area

FIG. A1 Typical Salt Spray Cabinet.



NOTE: The controls are the same, in general as for the laboratory cabinet (Fig. A1), but are sized to care for the larger cube. The chamber has the following features:

- (1) Heavy insulation,
- (2) Refrigeration door with drip rail, or pressure door with drip rail, inward-sloping sill,
- (3) Low temperature auxiliary heater, and
- (4) Deck boards on floor, with floor sloped to combination drain and air exhaust.

FIG. A2 Walk-in Chamber, 1.5 by 2.4 m (5 by 8 ft) and Upward in Over-all Size.



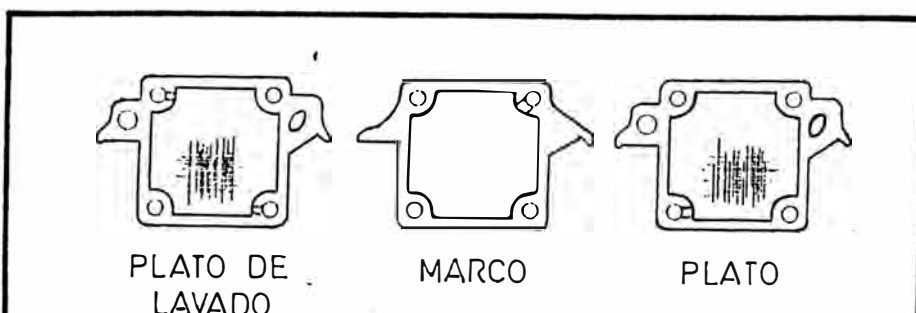
## ANEXO 4

# Guía para la Selección de Equipos Batch de Filtración a Presión

Criterion for selection	Type of batch pressure filter					
	Filter press	Sheet filter	Horizontal-leaf filter	Vertical-leaf filter	Tube (candle) filter	Variable-volume filter
<b>Slurry properties</b>						
Particle size, $\mu\text{m}$	1-100	0.1-70	1-100	1-100	1-100	1-100
Solids content, %	0.001-40	0.001-1	0.01-1	0.001-0.5	0.001-0.1	1-30
Cake-buildup rate <sup>1</sup>	medium-low	low	high-low	medium-low	medium-low	medium-low
<b>Process requirements</b>						
Solids throughput rate <sup>2</sup>	low-high	low-high	low-medium	low-high	low-high	low-medium
Cake moisture <sup>3</sup>	low	N.A.	low	low	low	very low <sup>4</sup>
Solids recovery applications	yes	no	yes	yes	yes	yes
Clarification applications	yes	yes	no	yes	yes	no
Wash possibility	fair	N.A.	good	not recommended	not recommended	good
Crystal breakage risk	low	low	low	low	low	low-high <sup>5</sup>
Vapor containment	no <sup>6</sup>	yes <sup>7</sup>	yes <sup>7</sup>	yes <sup>7</sup>	yes <sup>7</sup>	no <sup>6</sup>
Operation above or below ambient temp.	yes	yes	yes	yes	yes	no
Maximum filtering area per unit, $\text{m}^2$	400	60-80	60	300	150	1.3 (high pressure) 32 (horiz. plate) 200 (vert. plate)
<b>Notes</b>						
<sup>1</sup> Cake-buildup rates based on data for 0.75-bar vacuum: low = 1-100 mm cake/h, medium = 1-100 mm cake/min, high = 1-100 mm cake/s.						
<sup>2</sup> Approximate values are: low = 1 $\text{m}^3/\text{h}$ , medium = 10 $\text{m}^3/\text{h}$ , high = 100 $\text{m}^3/\text{h}$ .						
<sup>3</sup> Low moisture if air or gas is blown through to dry.						
<sup>4</sup> Very low moisture if also compressed. Some materials may not respond to compression drying, and some may produce too-hard cake.						
<sup>5</sup> Breakage risk depends on the material.						
<sup>6</sup> Solids contact air on discharge.						
<sup>7</sup> Good vapor containment if closed discharge is used.						
N.A. Means not applicable.						

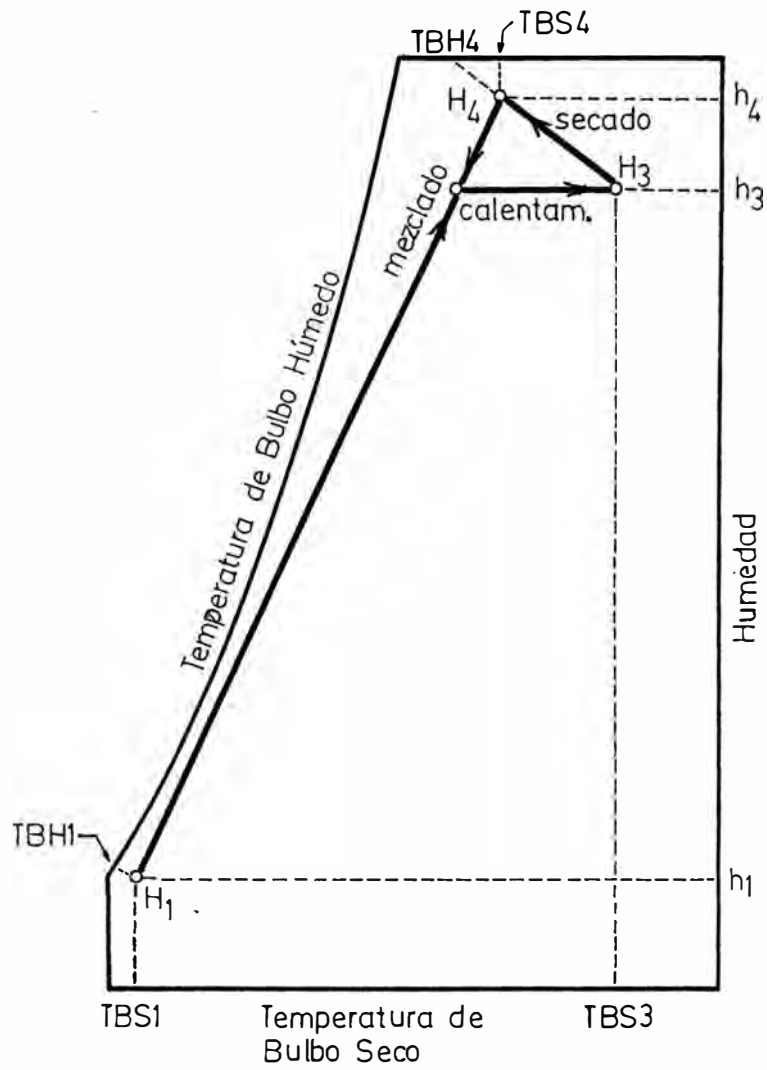
## ANEXO 5

### Características de los Platos y Marcos del Filtro.



# ANEXO 6

Trayectoria y Propiedades del Aire Húmedo en el Secador.



**CARTA PSICROMETRICA**  
**AIRE DE SECADO**

## ANEXO 7

### PORCENTAJE DE CLORUROS EN LA TORTA

Deducción de la fórmula:

El porcentaje de cloruros en la torta se define como:

$$\% \text{ Cl} = \frac{m_{\text{Cl}}}{m_t} \times 100$$

donde:

%Cl : porcentaje de cloruros en la torta

$m_{\text{Cl}}$  : masa de cloruros en la torta seca, gr.

$m_t$  : masa de torta seca, gr.

Asumiendo que todos los iones cloruro se encuentran en solución, la masa de cloruros  $m_{\text{Cl}}$  se puede expresar como:

$$m_{\text{Cl}} = C \times V_L \quad \text{.....(2)}$$

donde:

C : Concentración de cloruros en el líquido de la

torta, gr/lt.

$V_L$  : Volumen de líquido en la torta húmeda, lt.

La masa de torta seca  $m_t$  puede expresarse como:

$$m_t = d \times V_m \quad \dots\dots\dots(3)$$

donde:

$d$  : densidad del sólido, gr/cc.

$V_m$  : Volumen de sólido en la torta seca, lt.

Asimismo asumimos que el volumen hueco en la torta seca es el mismo que el volumen ocupado por el líquido en la torta húmeda, y por definición de porosidad:

$$\text{Porosidad} = e = V_L / (V_L + V_m) \quad \dots\dots\dots(4)$$

Despejando  $V_L$ , se tiene:

$$V_L = V_m (e / (1-e))$$

(2) y (3) en (1):

$$\% Cl = \frac{C \times V_L}{d \times V_m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

(4) en (5):

$$\% \text{ Cl} = \frac{C \times V_m}{d \times V_m} \left( \frac{e}{1 - e} \right) \times 100$$

Corrigiendo dimensionalmente la fórmula (C en gr/lt y d en gr/cc):

$$\% \text{ Cl} = \frac{C \times 10^{-3}}{d} \left( \frac{e}{1 - e} \right)$$

## ANEXO 8

### SISTEMA DE AGITACION

#### TANQUE DE DICROMATO

El tanque de dicromato lleva un sistema de agitación destinado a la disolución del dicromato de potasio sólido. El diseño de este sistema estará basado en los requerimientos de este reactante para un batch de 25 kg de pigmento, es decir, para un volumen de 200 lt. de disolución.

#### DISEÑO

Por las razones expuestas en 7.1.2.a del diseño del reactor, se selecciona el agitador tipo turbina de paletas inclinadas.

Los datos necesarios de laboratorio son:

- Agitador de turbina de paletas inclinadas.
- Velocidad de giro : 500 rpm =  $N_1$
- Diámetro del recipiente : 13 cm =  $t_1$
- Diámetro del agitador : 7 cm =  $D_1$

Siguiendo el método expuesto en 7.1.2.b :

Cálculo de la razón de escala:

$$R = (V_2/V_1)^{1/3}$$

R : razón de escala

$V_2$  : volumen del tanque de planta piloto

$V_1$  : volumen del recipiente de laboratorio.

$$R = (200/3.5)^{1/3}$$

$$R = 3.85$$

Como:

$$R = \frac{T_2}{T_1} = \frac{D_2}{D_1}$$

donde:

$T_2$  : diámetro del tanque en planta piloto.

$T_1$  : diámetro del agitador en planta piloto.

Así:

$$T_2 = 13 (3.85) = 50 \text{ cm}$$

$$D_2 = 7 (3.85) = 27 \text{ cm.}$$

$$N_2 = N_1 (D_1/D_2)^n$$

$N_2$  : rpm en el agitador de p.p:

n : 2/3 ; cte. de transferencia de masa equivalente.

$$N_2 = 500 (7/27)^{2/3} = 203 \text{ rpm}$$

Por medio de la fórmula :

$$H_p = (D_z/394)^5 S_g \times N_z^3$$

$H_p$  : potencia del motor, Hp.

$S_g$  : gravedad específica = 1.06

$D_z$  : diámetro, in.

$$H_p = 0.13$$

Se selecciona un motor de 0.2 Hp y 190 rpm.

Recalculando el diámetro del agitador:

$$D_z = 394 \left( \frac{H_p}{S_g \times N^3} \right)^{1/5}$$

$$D_z = 394 \left( \frac{0.2}{1.06 (190)^3} \right)^{1/5}$$

$$D_z = 12.1 \text{ cm.}$$



## ANEXO 9

Costo de Instalación de Equipos  
expresado como Porcentaje del  
Costo del Equipo.

<i>Tipo de equipo</i>	<i>Costo de instalación, en %</i>
Bombas	10-50
Compresores	20-60
Cristalizadores al vacío	40-55
Cristalizadores mecánicos	30-50
Evaporadores	10-40
Filtros	25-45
Intercambiadores de calor	10-35
Mezcladoras	10-20
Secadores	50-150
Separadores centrífugos	10-35
Tanques de madera	30-60
Tanques metálicos	20-40
Torres o columnas	25-50

## BIBLIOGRAFIA

1. Brown, Harvey E., Zinc Oxide : Properties and Applications International Lead Zinc Research Organization Inc, New York, 1976, pag. 40-41.
2. Hartford, Winslow H, Properties of technically Important Hexavalent Chromium Compounds, Industrial and Engineering Chemistry, Setiembre 1949, pag. 1993-1997.
3. Lappert, M.F., ed. Inorganic and Theoretical Chemistry, University Park Press Baltimore, London, 1975, vol III, pag. 328-338.
4. Seix, F., ed. Gran Enciclopedia de Quimica Industrial, ed. Labor, Barcelona, 3era. edición, 1970, vol V, pag. 774-775.
5. Lalor, E. Zinc and Strontium Chromates, Pigment Handbook, I-G-C, pag 847.
6. Mattiello, J.J., Protective and Decorative Coatings, John Wiley & Sons Inc., New York, 1942, vol II, pag. 380-382.
7. Udy, Marvin J., Chromium, Reinhold Publishing Corp., New York, 1956, pag 375-380.

8. Jonge, J. de Manufacture of Yellow Zinc Pigment, Chemical Abstracts, vol 55, 3088 b.
9. Riskin, I. V. Investigating Conditions for the Preparation of Zinc Chromates, Chemical Abstracts, 1940, 3512.
10. Pratz, Marcel, Notes on Zinc Yellow, Chemical Abstracts, 1949, 8697 e.
11. Tiller, Frank M., Filtration Theory Today, Chemical Engineering, Junio 20, 1966, Pag. 151-162.
12. Perry, Robert H., Manual del Ingeniero Químico, Mc Graw-Hill, México, 5ta edición, vol 5, 1986, pag. 20-5 al 20-27.
13. Perry, John H. Manual del Ingeniero Químico, ed. Uteha, México, 3era edición, pag. 1904.
14. Parker, Norman H., How to Select Double-Arm Mixers, Chemical Engineering, Agosto 30, 1965, pag. 121.
15. Weber, Arthur P., Selecting Turbine Agitators, Chemical Engineering, Diciembre 7, 1964, pag. 169-174.
16. Ulrich D., Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química. Ed. Interamericana, México, 1986, pag. 195.
17. Fenner, Otto H., Plastics for Process Equipment,

- Chemical Engineering, Noviembre 9, 1964, pag. 170.
18. Rautzen, Robert R., How to use Scale-up Methods for Turbine Agitators, Chemical Engineering, Octubre 25, 1976, pag. 119-126.
  19. Flood, J.E., Filtration Practice Today, Chemical Engineering, Junio 20, 1966, pag. 163-181.
  20. Moir, Douglas N., Selecting Batch Pressure Filters, Chemical Engineering, Julio 26, 1982, pag. 47-57.
  21. Perry, Robert ., Manual del Ingeniero Químico, Mc Graw-Hill, México, 5ta edición, vol 5, 1986, pag. 19-66 al 19-69.
  22. The Duriron Company inc, Filtration System Division.
  23. Nonhebel, C., El Secado de Sólidos en la industria Química, Barcelona, ed. Reverte, 1979, pag. 71-91.
  24. Treybal, Robert E., Operación de Transferencia de Masa, 2da edición, Mc Graw-Hill, USA, 1981, pag. 729-757.
  25. Foust, Principios de operaciones unitarias, ed. Continental S.A., décimo cuarta edición, México, 1982, pag. 409-422.
  26. Perry, Robert H., Manual del Ingeniero Químico, Mc

- Graw-Hill, México, 5ta edición, vol 3, 1986, pag. 9-32 al 9-33.
27. Perry, Robert H., Manual del Ingeniero Químico, Mc Graw-Hill, México, 5ta edición, vol 3, 1986, pag.12-2 al 12-12.
  28. Marks, Manual del Ingeniero Mecánico, Mc Graw-Hill, México, 8va edición, vol III, 1984, pag. 15-6 al 15-8.4
  29. Berry, C.E. Modern Machines for Dry Size Reduction in Fine Size Range, Industrial and Engineering Chemistry, Julio 1946, pags. 672-678.
  30. Perry, John H. Manual del Ingeniero Químico, ed. Uteha, México, 3era edición, pag. 1808.
  31. Ulrich D., Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química. Ed. Interamericana, México, 1986, pag. 85.
  32. Vilbrandt, Frank C., Ingeniería Química de las Plantas Industriales, Ed. Grijalbo, S.A. Mexico, D.F., 1963, pag. 198-203.
  33. Peters, Max S., Diseño de Plantas y su Evaluación Económica para Ingenieros Químicos, editorial Géminis, Buenos Aires, 1978, pag. 97-152