

## AKIŞKAN YATAKTA SODYUM PERBORAT MONOHİDRAT ÜRETİMİ

H. Jülide KÖROĞLU, Sıdıka KOCAKUŞAK, Kani AKÇAY, Raşit TOLUN  
*TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma  
Enstitüsü, 41470 Gebze, Kocaeli*

### ÖZET

Sodyum perborat monohidrat, ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) %16 aktif oksijen içeren ve belli bir ergime noktası olmayan bir bileşiktir. Isıtıldığı zaman su ve oksijen çıkararak parçalanmaktadır. Sanayide sodyum perborat monohidrat üretimi; tetrahidratın dehidrasyonu veya monohidrat kristalizasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Monohidratın tetrahidrata göre avantajı, yüksek oksijen içeriği ve hızlı çözünürlüğüdür. Ayrıca depolama süresince sodyum perborat monohidrat, tetrahidrata göre daha stabildir.

Bu çalışmada, sodyum perborat tetrahidrat; akışkan yataklı dehidratörde  $100-180^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık yarım saat oyalanma süresinde ve oksijen içeriğine zarar verilmeden dehidrate edilmiştir. Elde edilen monohidrat ürünü; saf, istenilen dökme yoğunluğunda ve aktif oksijen içeriğindedir. Ufalanmaya ve depolanmaya dayanıklıdır ve kolay çözünmektedir. Deneyler ortam havası ve kuru hava ile tekrarlanarak  $145-150^\circ\text{C}$ 'de yarım saatte  $0.5-0.6 \text{ g/cm}^3$  dökme yoğunluğunda ve % 15.6 aktif oksijen içeren sodyum perborat monohidrat üretilmiş ve optimum üretim proses parametreleri tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** akışkan yatak, perborat monohidrat, perborat tetrahidrat

**PRODUCTION OF SODIUM PERBORATE MONOHYDRATE  
BY FLUIDIZED BED DEHYDRATION**

## **Abstract**

Sodium perborate monohydrate is used in the formulations of concentrated detergents and some medical, disinfectant and cleaning preparations.

Sodium perborate monohydrate ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  or  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) contains 16% active oxygen. It does not have a specific melting point. When heated it decomposes by releasing oxygen and water. Sodium perborate monohydrate is preferred to tetrahydrate due to its higher oxygen content and faster dissolution rate. In addition, in storage, monohydrate is more stable than tetrahydrate. Sodium perborate monohydrate is produced commercially either by dehydration of tetrahydrate or by crystallization of monohydrate.

In this work sodium perborate tetrahydrate is dehydrated in a fluidized bed dehydrator at 100-180 C° with about half an hour retention time. The product obtained was pure and had the desired bulk density and active oxygen content. Its dissolution rate was high, had good properties of storage and resistance to dusting. During dehydration when dry air was used, dehydration temperatures of 145-150°C and retention time of half an hour was found to be suitable for the production of monohydrate with an active oxygen content of 15.6% and bulk density of 0.5-0.6 g/cm<sup>3</sup>.

**Key words:** fluidized bed, perborate monohydrate, perborate tetrahydrate

## **Giriş**

Sodyum perborat; tetrahidrat, trihidrat, monohidrat ve anhidr olarak sodyum oksoborat veya sodyum perborat ticari adı ile pazarlanmaktadır. Trihidrat dışındakiler endüstriyel önemi olan bileşiklerdir. Sodyum perborat tetrahidrat ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en çok bilinen şeklidir, ancak monohidratın ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) önemi hızla artmaktadır.

Sodyum perborat tetrahidrat ilk olarak 1898 yılında sentezlenmiştir. Ancak bileşiğin yapısının aydınlatılması 1901 yılında sodyum hidroksit ve boraks karışımına hidrojen peroksit ilavesi ile<sup>1</sup> gerçekleştirilmiştir. Anyonun molekül formülü iki peroksit köprülü  $[(\text{HO})_2\text{BOO}]_2^{2-}$  şeklindedir.

Sodyum perborat tetrahidrat 0.65-0.9 g/cm<sup>3</sup> dökme yoğunluğunda ve 0.1-1.0 mm tane boyutunda beyaz toz halindedir. Soğuk ve kuru ortamda depolandığında aktif oksijenin yıllık

azalma hızı %1'dir. Bozunma yüksek sıcaklık ve yüksek nemli ortamda hızlanmaktadır. Sodyum perborat tetrahidratın uygun olmayan koşullarda depolanması sonucu trihidrata ( $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dönüşmesi ile kekleşme sorunu ortaya çıkmaktadır<sup>2</sup>. Sodyum perborat tetrahidrat ve trihidrat ancak  $15^\circ\text{C}$ 'in altındaki sıcaklıklarda bozunmadan depolanabilmektedir.

Termogravimetrik analizler, sodyum perborat tetrahidratın dehidrasyonunun ve dekompozisyonunun  $20-150^\circ\text{C}$ ,  $150-165^\circ\text{C}$  ve  $165-400^\circ\text{C}$  arasında olmak üzere üç kademe gerçekleştiğini göstermiştir. Birinci kademe ( $20-150^\circ\text{C}$ ) tetrahidrat monohidrata dönüşmektedir.

Sodyum perborat tetrahidrat ve monohidrat, aktif oksijen kaynağı olarak; ağartıcılarda, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Deterjan kompozisyonları %30'a kadar sodyum perborat tetrahidrat veya %15'e kadar sodyum perborat monohidrat içerebilirler. Monohidrat formu, hızlı çözünürlük, yüksek oksijen içeriği ve depolamada dayanıklılık nedeni ile tercih edilmektedir. Diğer taraftan bulaşık makineleri, diş hekimliği uygulamaları, ağız ve protez temizliği, şampuan ve diğer kozmetiklerde de kullanılmaktadır.

Sodyum peroksi borat hidratların sanayi üretim yöntemleri arasında elektrokimyasal üretim yöntemi de bulunmakla birlikte ticari bir önem taşımamaktadır<sup>1</sup>. Sodyum perborat monohidratın sanayide üretimi akışkan yataklı kurutucularda gerçekleştirilir. Interlox firmasına göre<sup>3,4</sup> yüksek granül dayanıklı sodyum perborat monohidrat üretimi için, sodyum metaborat ve hidrojen peroksit birlikte akışkan yatak içine püskürtülür ve  $100^\circ\text{C}$  civarındaki hava ile, dayanıklı sodyum perborat monohidrat granülleri üretilir. Ürün dökme yoğunluğu  $0.4-1.0 \text{ g/cm}^3$  arasındadır. Ancak bu ürünün suda çözünmesi diğer yöntemlerle üretilen ürünlere göre daha yavaştır.

Sanayi üretim yöntemlerinde; bor kaynağı olarak genellikle sodyum tetraborat (teknik kalitede boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, kernit ve tinkal gibi bor mineralleri), aktif oksijen kaynağı olarak ise hidrojen peroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Sanayi üretim sırasında üretilen sodyum perborat tetrahidrat kristalleri santrifüjlerden %3-10 nemli olarak ayrılır. Kristallerin nemi, döner tamburlarda veya akışkan yataklı kurutucularda  $100^\circ\text{C}$  civarında hava ile uzaklaştırılır<sup>2</sup>. Kurutma sırasında perboratın sıcaklığının  $60^\circ\text{C}$ 'nin altında tutulması gerekmektedir, aksi takdirde ergime olur. Kurutulan perborat tetrahidrat  $25^\circ\text{C}$ 'ye kadar akışkan yatakta soğutulur.

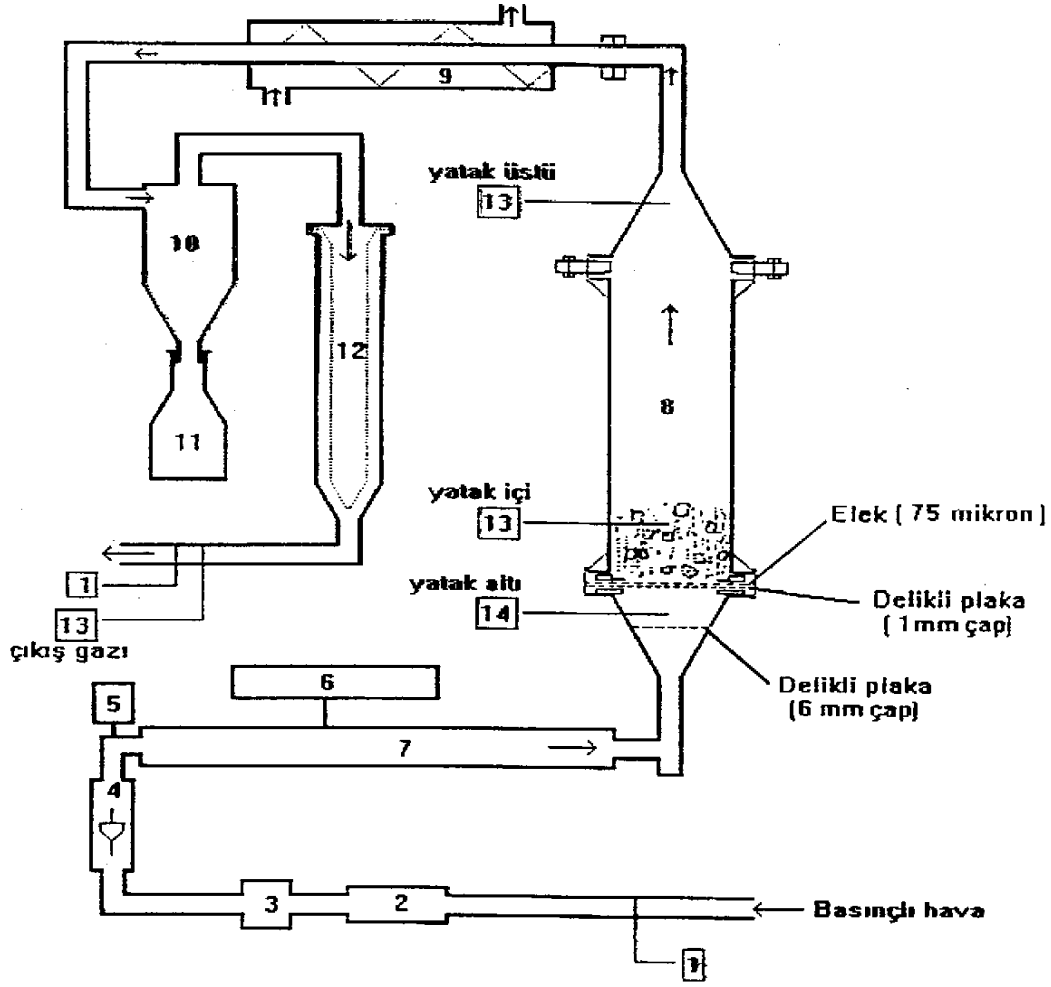
Sodyum perborat monohidrat; tetrahidratın kristal suyunun sıcak hava ile ( $180-210^\circ\text{C}$ ) akışkan yatakta dehidrasyonu ile üretilmektedir<sup>5</sup>. Aşınmaya dayanıklı ürün elde etmek için vakum altında<sup>6</sup> veya akışkan yataklı dehidratörlerde %10-40 bağıl nemde ve  $100-180^\circ\text{C}$ 'de

çalışılması gerekmektedir<sup>1</sup>. Buna alternatif olarak, %40-80 bağıl nem ve çıkış havası sıcaklığı en az 60°C olacak şekilde de monohidrat üretmek mümkündür<sup>7</sup>.

Sodyum perborat tetrahidrat, genellikle % 40 bağıl nemin altında ve 50-90°C'deki sıcak hava ile bozundurulmadan akışkan yataklı dehidrasyon ünitelerinde monohidrata dönüştürülmektedir. Ancak kurutucudan çıkan hava ile kuruyan kütlenin sıcaklıklarının birbirine çok yakın olması ve havanın çabuk doygunluğa erişmesi ile, kütle ve ısı iletiminde itici güçler yeterince etkili olamamaktadır. Akışkan yatakta, gerek aşırı dehidrasyon gerekse parçaların birbirine çarpması sonucu üründe ufalanma ve tozlaşma ihtimali oldukça yüksektir. Buna karşılık, sodyum perborat tetrahidratı; düşük sıcaklıkta ve içindeki aktif oksijeni kaybetmeden dehidrate edebilecek daha uygun bir yöntem henüz endüstriyel olarak uygulanmamıştır.

### **Deneysel**

Bu çalışmada; sodyum perborat tetrahidrat dehidrasyonu ile perborat monohidrat üretimi akışkan yataklı dehidratör kullanımı ile gerçekleştirilmiş ve kullanılan akışkan yatak sistemi Şekil 1'de verilmiştir. Akışkan yatak sistemi; basınçlı hava kontrolörü, elektrikli hava ısıtıcısı, enerji kesici, akışkan yatak (cam boru, boy 40 cm, çap 14 cm), çıkış gazları soğutucusu ve toz tutucusunu içermektedir. Sistemde; giriş havasının hızı; akış ölçer ile, sıcaklık ve nem veri toplayıcı ile, basınç ise manometre ile ölçülmüştür. Akışkan yataktaki basınç değişimleri Vacumbrand ile, yatak altı, içi, üstü sıcaklıkları termoçift ile ve çıkış gazı sıcaklığı ve nemi; sırası ile termoçift ve 10 kanallı dijital termometre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Hammadde ve ürün analiz ve testleri, TS 1317 ve TS 1822 deki yöntemlerle yapılmıştır.



- |              |                |                       |                      |
|--------------|----------------|-----------------------|----------------------|
| 1. Nem ölçer | 4. Akış ölçer  | 7. Elektrikli ısıtıcı | 10. Siklon           |
| 2. Regülatör | 5. Manometre   | 8. Akışkan yatak      | 11. Toz toplama kabı |
| 3. Vana      | 6. Güç kontrol | 9. Soğutucu           | 12. Torbalı filtre   |

**Şekil 1.** Akışkan yatak dehidratörü laboratuvar deney düzeneği

Deneyler 500g sodyum perborat tetrahidrat kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan tetrahidrat, ETİ HOLDİNG Bandırma Tesislerinden temin edilmiş ve özellikleri Tablo 1’de verilmiştir. Akışkan yatak deneylerinde, yatak içi sıcaklığının 60°C civarında tutulmasına özen gösterilmiştir. Aksi taktirde sodyum perborat tetrahidrat 65.5°C civarında kendi kristal suyunda çözünmekte ve akışkanlığını kaybetmektedir. 60°C’de yapılan deneylerde; yatak içi sıcaklığı, giriş havası sıcaklığına bağlı olarak kısmi su kaybı nedeni ile yatak içinde 70-75°C’ye kadar ergime olmaksızın (tetrahidratın ergime noktası 81.7 °C) yükselebilmektedir.

**Tablo 1.** ETİ HOLDİNG ürünü sodyum perborat tetrahidratın özellikleri

<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	%22.10	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	%17.65				
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	%23.45	<b>CaO</b>	%0.022				
<b>MnO</b>	%0.032	<b>Cl</b>	%0.027				
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	%0.028	<b>SiO<sub>2</sub></b>	%0.020				
<b>Fe</b>	ppm 3.0	<b>Kararlılık</b>	%17.65				
<b>PH (%1'lik)</b>	10.60	<b>Ağır metaller</b>	%<0.001				
<b>Kızd. kaybı</b>	%44.74	<b>Dökme yoğ. (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.66-0.77				
<b>Suda çözünmeyen</b>	%0.043	<b>Aktif oksijen</b>	%10.57				
<b>Tane dağılımı</b>							
(mm)	+0.35	+0.25	+0.18	+0.125	+0.09	+0.045	-0.045
(% Ağ.)	20.65	31.69	27.65	17.97	1.40	0.45	0.18

DeneySEL çalışmalar, ortam havası ve kuru hava kullanılarak yapılmış, perborat tetrahidrat, ortam sıcaklığı kontrol edilerek, 120-150°C'de monohidrat kademesine kadar dehidrate edilmiştir. Sıcaklığın yükseltilmesi (150,165,180 °C) ile monohidratın altına inilmiş ancak bozunmalar görülmüştür.

Akışkan yatakta sodyum perborat monohidrat üretimi çalışma koşulları Tablo 2'de verilmektedir. Tüm deneylerde, hava debisi sabit (5m<sup>3</sup>/saat) tutulmuştur. Giriş gazı bağıl nemi %1 ve durgun yatak yüksekliği 10cm'dir. Yüksek sıcaklık deneyleri (oyalanma süresini azaltmak amacı ile) kuru hava girişli sistemde yapılmıştır.

**Tablo 2.** Akışkan yatak dehidratörü çalışma koşulları

<b>Deneyler</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Giriş gazı sıcaklığı (°C)	120	150	165	180
Çıkış gazı sıcaklığı (°C)	40	40	40	40
Yatak içi sıcaklığı (°C)	60	61-65	62-73	64-75
Oyalanma süresi (dak.)	120	80	60	55

## Sonuçlar

Deneyler sonucunda elde edilen üründe  $\text{Na}_2\text{O}$  ve aktif oksijen içeriğini belirlemek amacı ile kimyasal analiz yapılmıştır. Bir miktar oksijen kaybı nedeni ile  $\text{Na}_2\text{O}$  yüzdeleri artmış görünmektedir (Tablo 3). Aktif oksijen içeriği teorik olarak %16 iken, ürünlerde %15.5-15.7 arasında değişmektedir. Çalışmalarda çok yüksek sıcaklıklarda kuru hava kullanıldığında oyalanma süresinin azalmasına karşılık aktif oksijen kaybı artmakta ve hızlı dehidrasyon nedeni ile de ortalama tane boyutu yükselmekte, dolayısı ile dökme yoğunluğu azalmaktadır. Ortalama tane boyutları oyalanma süresine bağlı olarak 300-370  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Deneyler 120, 150, 165, 180°C'de yapılmış ve her sıcaklık için istenilen özellikte sodyum perborat monohidrat üretilmesi için sırası ile 120, 80, 60, 55 dakika oyalanma süreleri belirlenmiştir.

Hızlı dehidrasyona bağlı olarak tozlaşma yüzdesi artmakta, granül dayanıklılığı ise azalmaktadır. Akışkan yatakta üretilen ve ticari-ithal sodyum perborat monohidratın tozlaşma test sonuçları Tablo 3'de verilmektedir<sup>8</sup>. Görüldüğü gibi elde edilen ürün tozlaşma açısından da ticari ürünle benzer sonuçlar vermektedir. Ancak istendiğinde tozlaşma ve granül dayanıklılığı, granüller üzerine silikat veya perborat çözeltileri püskürtülerek iyileştirilmektedir, bu yönetime ait endüstriyel uygulamalar vardır<sup>9</sup>.

Akışkan yatak dehidratöründe dehidrasyon sonucu elde edilen ürünler granül halde, % 15-16 aktif oksijen, % 96-99 arasında  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  içermektedir. Ürünler gözenekli granül yapıda olduğundan çözünürlükleri hızlıdır (Tablo 3). Ürün saflığı başlangıçta kullanılan sodyum perborat tetrahidratın saflığına ve akışkan yatak sisteminin malzemesine bağlıdır.

**Tablo 3.** Akışkan yatak ürünü sodyum perborat monohidratın özellikleri

Sonuçlar	1	2	3	4	Teorik
Ortalama tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	300	314	370	370	-
Dökme yoğunluğu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.50	0.51	0.51	0.51	0.4-1.0
Aktif oksijen içeriği (%)	15.7	15.64	15.50	15.34	16.0
$\text{Na}_2\text{O}$ içeriği (%)	32.4	32.3	32.98	32.99	32.1
Çözünme hızı ( $\text{g}/\text{litre-dak}$ )	0.061	0.125	0.152	0.142	-
Tozlaşma (%)	37.84	14.47	33.72	17.42	32.14*

\* Ticari -ithal sodyum perborat monohidratın tozlaşma miktarı

## KAYNAKLAR

1. B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, "**Peroxo Compounds, Inorganic**" in Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, **19 A**, pp. 177-197, 1991.
2. H. Honig, W. Moser, "Verfahren Zum Entwässern von Natriumperborattetrahyrat", DP 1 801 470, 1968.
3. J. V. Brichard, J. C. Colery, "**Verfahren Zur Herstellung von Granulatförmigem Natriumperborat-monohydrat und das Dabei Erhaltane Produkt**", DP 2 650 225, 1976.
4. J. V. Brichard, J. C. Colery, "**Verfahren Zur Herstellung von Granulatförmigem Natriumperborat-monohydrat und das Dabei Erhaltane Produkt**", DP 2 813 326, 1978.
5. J. L. Denaeyer, W. Kegelart, "**Verfahren Zur Herstellung von Natriumperborat monohydrat**", DP 1 930 286, 1968.
6. J. Degusa, J.P. Cuer, "**Procede de Fabrication de Perborate de Sodium Monohydrate A Partir De Perborate De Sodium Tetrahydrate**", EP 0 155 894 A1, 1985.
7. H. Dillenburg, H. Honig, P. Fuchs, "**Verfahren Zur Herstellung von Abriebfestem Natriumperboratmonohydrat**", DP 2 258 319, 1972.
8. A. Schaller, E. Simmersbach, "**Verfahren zur Herstellung von Perborate monohydrat**", DP 2 040 507, 1970.
9. F. B. Bertsch, K. Müller, T. Liesr, "**Kontinuierliches Verfahren Zur Herstellung von Natriumperborat-Granulaten**", EP 0 328 768 A1, 1988.