

# Endüstriyel Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi

## Production of Industrial Sodium Perborate Monohydrate

F.ÖZTÜRK

*Eti BorA.Ş. Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları, Balıkesir*

**ÖZET :** Sodyum Perborat Monohidrat deterjan sektöründe ağartıcı olarak kullanılmakta olup, 1997 yılına kadar ülkemizde üretilememiş yurt dışından ithal edilmekte idi. Eti Holding 1997 yılında know-how almadan kendi bilgi birikimi ve deneyimi ile monohidrat tesisini dizayn ederek faaliyete geçirmiştir.

Bu çalışma Sodyum Perborat Monohidrat'ın endüstriyel çapta üretimini kapsamaktadır. Sodyum Perborat Monohidrat (SPBM), Sodyum Perborat Tetrahidrat'ın (SPBT) dehidratasyonu sonucunda üretilmektedir. İşlem çok basit gibi görünse de istenilen tane boyutunda ve dökme yoğunluğunda ürün elde etmek için çok dikkatli dehidratasyon yapılmalıdır. Isıtma hızının su ayırma hızından daha fazla olmamasına özen gösterilmelidir. Aksi takdirde perborat ürünü akışkan yatakta ergimeye neden olmaktadır. Isıtma hızı su ayırma hızından yüksek olursa düşük dökme yoğunluğunda ve çabuk bozulan ürün elde edilebilmektedir. Bu nedenle dehidratasyon işlemi 4 kademesi ısıtma, 1 kademesi soğutma olmak üzere 5 kademeli akışkan yataklı kurutucuda gerçekleştirilmektedir.

**ABSTRACT :** Sodium Perborate Monohydrate is used as bleaching material in the detergent sector and it has not been produced in our country until 1997. It was also being imported- Eti Holding Co. inc. has been designed and started to produce with own experience for Sodium Perborate Monohydrate plant non know-how.

Scope of this study is industrial production of Sodium Perborate Monohydrate. Sodium Perborate Monohydrate is produced result of dehydration of Sodium Perborate Tetrahydrate. The dehydration process seems also basic but it is very important to produce required dimension size and bulk density.

It is very important that heating rate is not be higher than dehydration rate in this process, Otherwise the Sodium Perborate Monohydrate product start to melt in the fluidized-bed drier. If the heating rate is higher than the dehydration rate. The product has low bulk density and decompose fast. So dehydration process has been 4 stages heating and 1 stage cooling in 5 stages in the fluidized bed drier.

### I GİRİŞ

Sodyum Perborat Monohidratın da içinde bulunduğu inorganik peroksit kimyasalların güçlü oksidasyon gerektiren kullanım alanlarında tüketilirler. Son yıllarda çevre bilincinin gelişmesi giyimde kullanılan tekstil ürünlerinin yapısındaki değişiklikler ile deterjan üreticilerinin ürün çeşitlendirme gayretleri ve yoğun rekabet şartları altında tüketiciyi ürün ile beraber daha fazla değer

sunabilme çabalarının sonucu olarak monohidrat giderek önem kazanmaya başlamıştır..

Temel özelliği, düşük yıkama sıcaklıklarında kolaylıkla çözünebilirliği ile beraber çevreye herhangi bir zararlı etkisinin olmaması ve aynı zamanda çamaşırdaki beklenen beyazlığı sağlamasıdır,

İki ayrı formülle ifade edilen sodyum perborat, özellikle enerji tasarrufu bilincinin insanlar arasında gelişmesi ve değişik Ülkelerde çamaşır yıkama sıcaklıklarının geleneksel olarak farklılık göstermesi

işlevine bağlı olarak bu formülden biri diğerine tercih edilebilmektedir. Örneğin, yıkama sıcaklıkları düşüktüçe deterjan formülasyonunda daha fazla aktif oksijene ihtiyaç duyulmakta ve yıkama esnasında daha hızlı çözünebilme kabiliyetine sahip monohidrat kullanılmaktadır.

Son yıllarda Avrupa dahil diğer ülkelerde de 60 °C civarında olan yaygın yıkama sıcaklıkları 40 °C ye düşme eğilimi göstermektedir. Bu düşüşü etkileyen en önemli faktör ekolojik etkenler yanında polyester ve diğer tekstil kullanımındaki artış ve bu ürünlerin hemen hemen yarısının rutin olarak yıkanan giysi olarak kullanılmasında yatmaktadır.

Sınırlı sayıda kullanım alanına sahip olan monohidrat'ın % 10'u diş macunları, saç balmı, deodorant ve tekstil finishing alanında kullanılırken % 90'ı deterjan ve beyazlatıcı amacıyla kullanılmaktadır.

Avrupa ve ABD'de toplam sodyum perborat tüketimi içindeki monohidrat kullanımının giderek artış göstereceği tahmin edilmektedir. Avrupa'daki gelişme beyazlatıcı pazarının % 80'ninin tetrahidrat ile karşılandığı ve gelecekte monohidrat üretiminde artış olabileceği gözlenmektedir. (Eti Holding A.Ş. 1992).

Türkiye'de monohidrat'a olan talebin giderek artmaya devam ettiği bir gerçektir. Türkiye gerçekleri, nüfus yoğunluğu, refah seviyesinin yükselmeye başlaması gibi etkenler monohidrat tüketiminin artacağı tahminlerini kuvvetlendirmektedir. Türkiye'de monohidrat talebi 15.000 ton/yıl civarındadır.

Eti Holding ürün çeşitlendirme amacıyla ve piyasada kullanılan monohidrat'ı kademeli olarak karşılamak üzere bir tesis dizayn ederek 1997 Ağustos ayından itibaren üretime başlamıştır. Eti Holding'e ait tetrahidrat fabrikasında üretilen Sodyum Perborat Tetrahidrat % 95'i yurt içi, %5'i yurt dışında tüketilmektedir. Bu oranlar aynı kalmakla birlikte perborat üretimi yıllara göre önemli ölçüde düşmeler kaydetmiştir.

Bunun başlıca nedeni deterjan piyasalarındaki gelişmeler ve monohidrat bazlı deterjanların piyasaya sürülmesidir. Bu durum tetrahidrat fabrikasının 20.000 ton/hık kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. Eti Holding bu düşüşe neden olan monohidrat üretimi ile ilgili çalışmalara başlatmış olup, bu çalışmalar sonucunda monohidratın endüstriyel çapta üretimine geçilmiştir.

Bu üretimin aşamaları ile ilgili aşağıda kısaca teknik bilgiler verilmiştir.

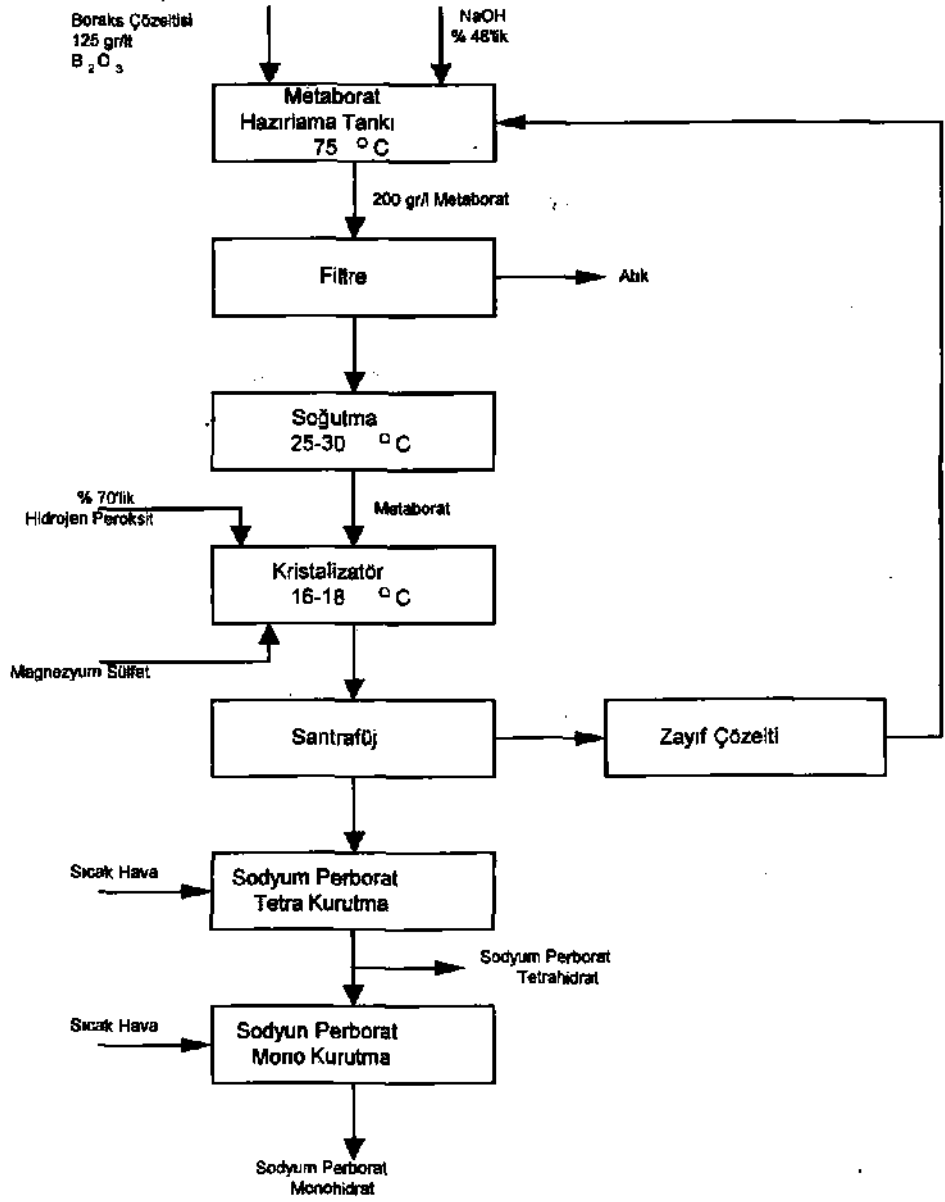
## 2 PROSES TARIFI

Monohidrat üretiminde en önemli etken; perborat kristallerinin sağlam yapıda olması gerekmektedir. Bu nedenle monohidrat üretiminden önce testlerde perborat tetrahidrat kristallerinin sağlamlık testleri yapılmıştır. Yapılan testlerde kristallerin monohidrat üretimine uygun yapıda olmadığı görülmüştür. Bunun üzerine monohidrat üretiminden önce tetrahidrat kristallerinin dayamlılığını artırma çalışmalarına başlanmıştır. Sodyum Perborat Tetrahidrat üretiminde, boraks ve sodyum hidroksit'in reaksiyonu sonucunda oluşan metaborat ve metaboratın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda oluşan ana çözeltide aşağıdaki değerler baz alınmıştır. (Bulutcu, Yüksel ve Sargut, 1998)

Metaborat konsantrasyonu	200-220 gr/lt
Boraks fazlalığı	1-3 gr/lt
Ana çözeltide metaborat fazlalığı	25 gr/lt
Ana çözeltide boraks fazlalığı	5 gr/lt
Ana çözeltide perborat fazlalığı	7 gr/lt

Bu çalışmaların neticesinde dökme yoğunluğu yüksek ve sağlam yapıda perborat tetrahidrat kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen bu tetrahidrat kristalleri kullanılarak pilot çapta monohidrat deneme üretimleri yapılmış ve bu çalışmalardan sonucunda monohidratın tesis bazında üretilebileceğine karar verilmiş olup, pilot çalışmalarda elde edilen bulguları tesis bazına uygulayarak monohidrat tesisi dizayn edilmiştir. Tesis de üretim yöntemi olarak kuru sıcak hava ile kurutma yöntemi seçilmiştir.

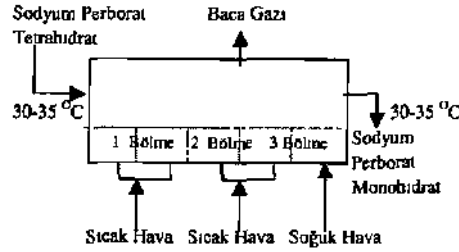
Monohidrat üretimi, Sodyum Perborat Tetrahidrat fabrikasında üretilen 30-35 °C deki tetrahidrat kristalleri, besleyici vasıtasıyla statik kurutucuya beslenmektedir. Kurutucu dört bölmeli dehidratasyon alanı, bir bölmeli soğutma alanı olmak üzere beş bölmeden ibarettir. Soğutma bölgesine, monohidrat torbalandıktan sonra kelleşmesini önlemek için düşük sıcaklıkta ılık hava verilmektedir. Kurutucudan çıkan 30-35 °C'de üretilen monohidrat elevator vasıtasıyla elenerek elek ortası monohidrat satışa sunulmaktadır. (Şek.1)



Sekili. Sodyum Perborat Tetrahidrat ve Monohidrat Fabrikası Akım Şeması

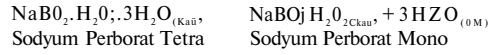
Çizelge 1 Akışkan Yataklı Kurutucunun Çalışma Koşulları

SICAKLIK V	1. BÖLME	2. BÖLME	3. BÖLME
Yatak Sıcaklıkları	50-60	50-60	30-35
Giriş Hava Sıcaklıkları	110-130	80-100	50-55
Çıkı; Hava Sıcaklıktan	-10-50	40-50	40-50



Şekil 2 Sodyum Perborat Monohidrat Kurutucusu

Kurutma sırasında kademelerde ürün sıcaklığı 60 °C'nin üzerine çıkmamalıdır. Aksi takdirde üründe ergimeler olacaktır. Dehidratasyon işlemi aşağıdaki denkleme göre gerçekleşmektedir.



% 10,2 Aktif oksijene sahip perborat tetrahidrat dehidratasyon işleminden sonra minimum % 15 aktif oksijene sahip monohidrata dönüşmektedir. Kurutma işleminde yatak yüksekliği de monohidrat üretiminde önemli bu parametredir.

Beslenen Perborat Tetrahidratın özellikleri:

Kimyasal formülü	= $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Molekül ağırlığı	= 153,88
Dökme yoğunluğu	= 650-750 kg/m <sup>3</sup>
Aktif oksijen	= % 10,2
Sıcaklık *C	= 30 - 35 °C
Na <sub>2</sub> O	= Mm. % 20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	= Min. % 21,70
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= Mm % 22,60
PH	= 10,40
Kızdırma bakiyesi	= % 43-45
Cl	= Max % 0,005
SiO <sub>2</sub>	= Max. %0,02
Ağır metaller	= Pb Max. % 0,001 Fe Max. % 0,001

Tane Boyut Dağılımı

+ 1.000 mm.	= % 2 max.
- ü. 100 mm-	= % 10 max.

Çizelge 2'de Eli Holding üretimi Sodyum Perborat Monohidrat ile piyasada kullanılan Monohidratların kıyaslaması verilmiştir.

Sonuçta piyasalarda satılabilir nitelikte monohidrat üretimi gerçekleştirilmiştir. 4.500 ton/yıllık tesisin dizaynı, imalatı ve montajı Eti Holding tarafından gerçekleştirilmiştir. Tesiste 4.500 ton/yıl monohidrat üretimi hedeflenmiştir. Piyasalarda kesin olmayan bir talep karşısında monohidrat üretimine kademeli olarak geçilmesi düşünüldüğünden tesis kapasitesi 4.500 ton/yıl ile sınırlanmıştır. Ancak, 1998 yılında üretilen monohidrata talebin fazla olması nedeniyle 2. tesisin yatırımına 1999 yılında başlanmış, 2000 yılının Ağustos 'ayında faaliyete geçirilmiştir, ikinci tesisle birlikte monohidrat kapasitesi 9.000 ton/yıla yükseltilmiştir. 1997 yılına kadar deterjan sektöründe yer alan firmaların çoğunluğu dış ülke bağlantılı firmalardır. Bu firmalar genellikle tetrahidratın bir kısmını, monohidratın tamamını yurt dışından temin etmekteydiler.

Çizelge 2 Eti Holding Üretimi Monohidrat İle Piyasada Kullanılan Monohidratların Mukayesesi

		Et. Holdine	Solvij	FMCFORH	Procter Gamble
Aköf Oksijen	%	mm 15	mm 15	mm 15	min. H
B <sup>+</sup> O <sub>2</sub>	%	mm. 34	mm 34		
NijO	%	mm 30	mm 30	-	
Dökme Yoğunluğu	kg/m	500-600	500-60*	500 - 650	550 - 550
Çfeunurluk					
15°C	V.	100		100	
is -C	%	100		100	-
Soyul Dağılımı					
+ 1,000 mm	%	2	-	+ 0,100 mm %98	
- 0,100 mm	•/.	10			
Aşındırma Tali	V.	max. *			max 10

200Q yılında bu firmaların taleplerini karşılamak amacı ile Eti Holdingce 45.000 ton/yıllık mono ve tetrahidrat üretimi yapabilecek bir tesisin fizibilite etüdüleri hazırlanmıştır. Yatırımın DPT de değerlendirilmesi için ÇED raporu hazırlık işlemleri devam etmektedir.

Üretime başlayan monohidrat kalite yönünden deterjan üreticilerinin istediği özelliktedir. Bu üretimi gerçekleştirmekle bugüne kadar yurt

dışından temin edilen monohidrat için döviz tasarrufu sağlanmıştır.

### 3 TESİSİN EKONOMİK DEĞERLENDİRMESİ

1997 yılında faaliyete geçen ve piyasaların olumlu tepkisini alan monohidratta 1997-2001 yılları arasında 20.579 ton üretim gerçekleştirilmiştir (Çiz.3). Bu miktarın 18.829 ton'un satışı yapılmıştır (Çiz.4) Bu satışlar karşılığında 14 milyon \$'lık bir kazanç elde edilmiştir.

Çizelge 3 Yıllara Göre Monohidrat Üretimleri

YILLAR	1996	1997	1998	1999	1000	1001
MİKTAR (TOD)	355	504	4 671	5 280	6 660	3 105

Çizelge 4 Yıllara Göre Monohidrat Satışları

Vill.r	1996	1997	1.998	1999	2000	2001
MHBMT Tun		271	4410	5676	«Mİ	2411
Fij«I S/Ton		1079.39	817 3..	719, 89	753.05	61194
Toplun <b>Tju</b>		297 393	3 * M 514	4 313 136	4 549 175	1359 119

### SONUÇ

1. Satılabilir nitelikte, sağlam yapıda Sodyum Perborat Monohidrat üretimi gerçekleştirilmiştir.
2. Ülkemiz katma değeri yüksek bir ürün kazanmıştır.
3. Monohidrat üretimi ile ülke ekonomisine beş yılda 14 milyon \$'lık döviz tasarrufu sağlanmıştır.
4. Eti Holding Bor'larda kendi teknolojisini üretir hale gelmiştir.

### KAYNAKLAR

Buhıtcu. A N , Yüksel G Y , Sargut S T, 1998 İTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi Bandırma Mevcut Perborat Tetrahidrat Tesisinin Modernizasyon Mühendislik Hizmetleri Proje Raporu.

EO Holding A Ş Genel Müdürlüğü, 1992 Sodyum Perborat Pazar Araştırması, Ekim Raporu.