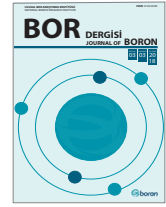




BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



Potasyum pentaborat oktahidrat üretim koşullarının belirlenmesi

Murat Bilen*

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, 06105, Ankara, Türkiye,
ORCID ID orcid.org/0000-0003-3374-8173

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 24 Şubat 2018
Revize gönderi 17 Nisan 2018
Kabul 20 Nisan 2018
Online 30 Kasım 2018

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.399089

Anahtar kelimeler:

Borik asit,
Potasyum pentaborat,
Potasyum hidroksit

ÖZET

İnorganik bor bileşikleri, inşaat, tarım, kozmetik, tekstil, seramik, cam, nükleer sanayi, askeri uygulamalar, elektronik cihazlar ve otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. Bu çalışmada inorganik boratlardan biri olan potasyum boratın ($xK_2O.yB_2O_3.zH_2O$) sulu ortamda borik asit ve potasyum hidroksit kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tepkimenin meydana gelmesi için gerekli teorik koşullar belirlendikten sonra farklı kütleli B_2O_3/K_2O oranları denenerek optimum koşullar elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen ürünlerde bazı kimyasal analizlere ilaveten, XRD ve TG-DTA analizleri de yapılmış, karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildikten sonra orijinal ürün ile karşılaştırılmıştır. Geleneksel yöntemle boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, potasyum klorür, karbonat ve hidroksitle üretilen potasyum pentaborat bu çalışmada KOH ile Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün ticari ürünü olan düşük sülfatlı borik asit kullanılarak laboratuvar ortamında üretilmiştir.

Determination of potassium pentaborate octahydrate production conditions

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 February 2018
Revised form 17 April 2018
Accepted 20 April 2018
Available online 30 November 2018

Research Article

DOI: 10.30728/boron.399089

Keywords:

Boric acid,
Potassium pentaborate,
Potassium hydroxide

ABSTRACT

Inorganic boron compounds are used in construction, agriculture, cosmetics, textile, ceramic, nuclear energy, military industry, electronics and automotive industry. In this study potassium borate ($xK_2O.yB_2O_3.zH_2O$) which is one of these inorganic borates was produced by using boric acid and potassium hydroxide in aqueous medium. After specifying theoretical reaction conditions required for chemical reaction, different B_2O_3/K_2O mixing ratios have been tried to obtain several products having different purities. In addition to some chemical analyzes, XRD and TG-DTA analyzes were also performed on the obtained products, after the characterization process, it was compared with the original product. Borax decahydrate, borax pentahydrate, potassium chloride, carbonate and hydroxide is used in conventional production technique of potassium pentaborate. In this study it is obtained by using KOH and low sulfate boric acid which is a commercial product of Eti Mine Works General Management in laboratory environment.

1. Giriş (Introduction)

Boratlar özellikle Doğu Akdeniz ve Asya, Batı, Kuzey ve Güney Amerika, volkanik tektonik kuşaklarında doğal olarak oluşan kimyasal bileşiklerdir [1]. En büyük yatakları olan Türkiye, dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 72'sine sahiptir [2,3]. Borik asit ise (H_3BO_3) borat mineralleri ve tuzlarından endüstriyel olarak üretilmektedir. Alkali ve alkali toprak metal boratlar (boraks gibi, kolemanit, uleksit veya kernit) güçlü asitlerle reaksiyona girerek borik asit oluşumu sağlar [4].

Potasyum pentaborat (PPB) kristalleri beyaz, optiksel olarak iki eksenli ve kimyasal olarak kararlıdır [5]. Potasyum pentaborat iyi bir nonlineer optik (NLO) ve lazer malzemesidir. Düşük yoğunluklu malzemeler tıbbi, denizcilik, otomotiv ve havacılık endüstrileri gibi kullanım alanı bulurken [6]. PPB ise endüstride özel camların üretimi, metal kaynaklama, metal arıtma ve yağlarda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [7].

Ayrıca geç katılan çimento, yalıtım, ışığa duyarlı boyalar, gümüş lehimleme ve fiberglas üretimi gibi alanlarda da kullanılmaktadır [5,8-10]. Potasyum pentaborat gösterdiği nonlineer optik özellikten dolayı lazer ışınımını UV ve vakum UV dalga boyuna çevirir. Potasyum pentaboratın optik ve kimyasal öneminden dolayı farklı alanlardan birçok araştırmacı sentezleme ve uygulamaları üzerine çalışmalar yapmaktadır [4].

Literatürde PPB üretmek için birçok yöntem mevcut [10,12-14]. Yöntemlerin çoğunda kullanılan hammaddeler; bor kaynağı olarak borik asit, boraksdeka, borakspenta, potasyum kaynağı olarak ise potasyum klorür, hidroksit veya potasyum karbonattır. Piyasada kullanılan potasyum boratlardan 2 tanesi ticaridir. Bunlardan en çok bilineni potasyum pentaborat ve potasyum tetraborattır.

Ticari olarak en çok üretilen bu potasyum pentaboratın ve tetraboratın ($K_2O.5B_2O_3.8H_2O$ ve $K_2O.2B_2O_3.4H_2O$)

*Sorumlu yazar: mbilen@etimaden.gov.tr

kimyasal bileşimleri Çizelge 1’de, Çizelge 2’de ise farklı konsantrasyonlardaki çözelti pH değerleri verilmiştir.

Çizelge 1. $K_2O.5B_2O_3.8H_2O$ Kimyasal Bileşimi (Chemical Composition of $K_2O.5B_2O_3.8H_2O$).

$K_2O.5B_2O_3.8H_2O$	$K_2O.2B_2O_3.4H_2O$
% B_2O_3 59,4	% B_2O_3 45,6
% K_2O 16,0	% K_2O 30,8
% H_2O 24,6	% H_2O 23,6

Çizelge 2. $K_2O.5B_2O_3.8H_2O$ Farklı konsantrasyonlardaki çözelti pH değerleri (pH values of $K_2O.5B_2O_3.8H_2O$ at different concentrations).

Pentaborat (%w)	pH @ 20°C (68°F)
0,29	8,47
0,58	8,38
1,17	8,36
2,93	8,00
5,86	7,60

Potasyum pentaborat, potasyum tetra borattan daha iyi çözünebilir bir bileşik olup, borik borik asidin de yer aldığı çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi Şekil 1’de verilmiştir [15].

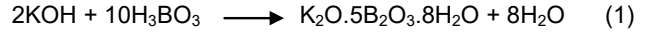
Diğer yandan, alkali borata ihtiyaç duyulmakla beraber sodyumun istenmediği proses ortamında hızla eriyebilme (sodyum borattan iki kere daha fazla) özelliği aranan proseslerde potasyum tetraborat tercih edilir. $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ formundaki potasyum pentaborat ise, yaygın olarak metalürji sanayiinde kullanılmaktadır.

Ayrıca Literatürde PPB tek kristal sentezine yönelik çalışmalar farklı stokiometrik oranlarda

gerçekleştirilmiştir. Literatürde saf borik asit ile K_2CO_3 1:10 potasyum karbonat:borik asit oranında sentez işlemi optimum koşul olarak belirlenmiştir [16]. Bu çalışmada ise ticari endüstriyel üretim borik asit kullanılarak KOH ile optimum üretim parametrelerine bakılmıştır.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

Bu çalışmada sulu ortamda borik asit ve potasyum hidroksit kullanılarak potasyum borat üretimi için Reaksiyon 1 takip edilmiştir.



Çalışmalarda Sigma-Aldrich % 85’lik KOH ve saf su kullanılmıştır. Kullanılan H_3BO_3 ’in bileşenleri Çizelge 3’te verilmiş olup ayrıca Çizelge 4’de tane boyutu verilmiş olan ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Emet Bor İşletme Müdürlüğünden temin edilmiş ticari teknik borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır.

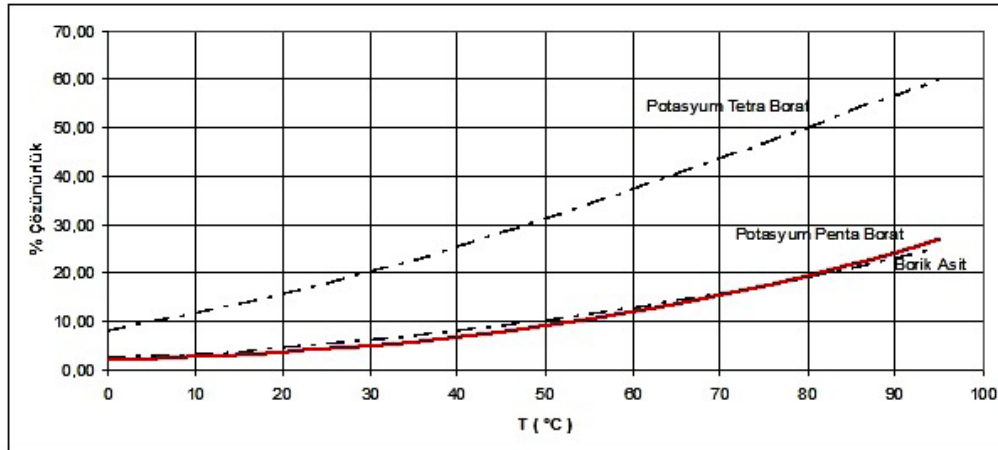
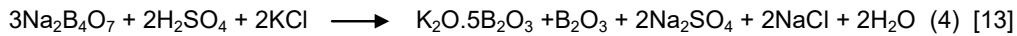
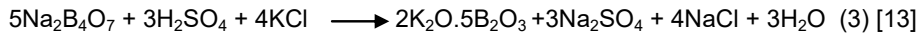
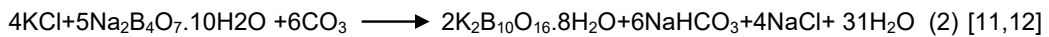
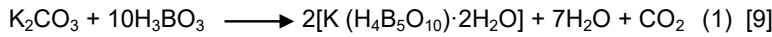
Çizelge 3. Kullanılan H_3BO_3 ’in bileşenleri (Components of used H_3BO_3).

Kimyasal	Oran
B_2O_3	%56,25 – 56,90
Eşdeğer H_3BO_3	%99,92 – 101,07
SO_4	130 ppm maks.
Cl	5 ppm maks.
Fe	4 ppm maks.

Çizelge 4. Kullanılan borik asidin tane boyutu (The particle size of used boric acid).

Tane boyutu	Oran
+1,000 mm	%4,00 maks.
-0,063 mm	%4,00 maks.

Elde edilen ürün içindeki KO_2 ve B_2O_3 miktarları titrimetrik analiz ile bulunmuştur. Numunelerin



Şekil 1. Borik asit, potasyum pentaborat ve potasyum tetraboratın % çözünürlüğünün sıcaklıkla değişim grafiği (Boric acid, potassium pentaborate and potassium tetraborate % solubility graph against temperature).

karakterizasyonunda XRD ve TG-DTA kullanılmıştır. XRD sonuçları oda sıcaklığında Cu filtreli $K\alpha$ ışınımı kullanılarak Rigaku D-Max 2200 marka toz difraktometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar θ - θ taraması ($2\theta_{max} = 60^\circ$) ile JADE 7 yazılım paketi üzerinden gerçekleştirilmiştir.

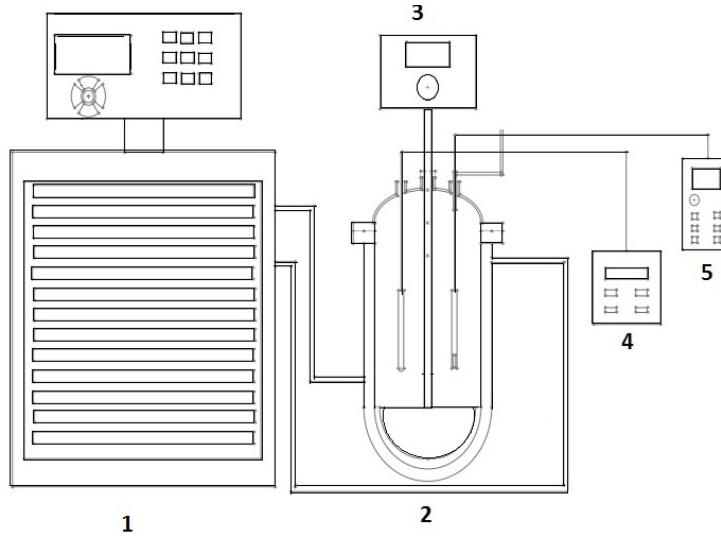
TG-DTA analizi ise Netzsch marka TG-DTA cihazı kullanılarak $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ hız ile 1000°C 'ye kadar programlanarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda farklı kütleli B_2O_3/K_2O (4,2-5,6-7,4) oranlarında, farklı su miktarlarında ml (590-725-910) çalışmalar yapılarak potasyum borat üretilerek optimum üretim şartları belirlenmiştir.

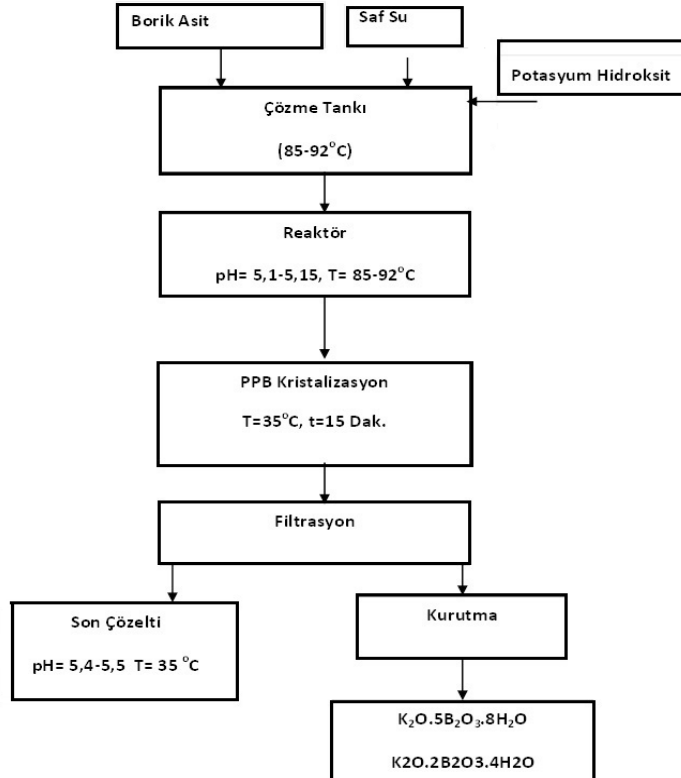
Çalışmalarda ceketten ısıtılmalı reaktörler kullanılmıştır. Deneysel düzeneği Şekil 2'de verilmektedir.

Reaksiyon başlamadan önce borik asit ve KOH çözeltisi B_2O_3/K_2O oranlarında ayarlanmış ve su ile reaktöre konarak reaksiyon başlatılmıştır. Deneysel akım şeması Şekil 3'te verilmiştir.

Karışımın yaklaşık 90°C tamamının çözünmesinden sonra 35°C de kristalizasyon yapılmıştır. Çözünme için 15 dk yeterli olmuştur. Reaktörde reaksiyon sıcaklığı sabit ayarlanarak reaksiyon süresi bitiminde kristalizasyon işlemi aynı ceketli reaktörde yapılmıştır. Kristallenen ürünler filtre edilerek 50°C de kurutulmuş kalan zayıf çözelti ile birlikte kimyasal



Şekil 2. Reaktör sistemi (1: kriyostat, 2: reaktör, 3: karıştırıcı motor, 4: termometre, 5: pH metre) (Reactor system 1: Cryostat, 2: reactor, 3: mixer motor, 4: thermometer, 5: pH meter).



Şekil 3. Deneysel akım şeması (Experimental flow chart).

Çizelge 5. Deney parametreleri, (Experiment parameters).

Parametre	Deney No				
	1	2	3	4	5
Karıştırma hızı (dev/dak)			350		
İlk Kristallenme Sıcaklığı (°C)			67-63		
Kristalizasyon Sıcaklığı (°C)			35		
Kristalizasyon Süresi (dk.)			15		
Çözme Sıcaklığı (°C)			85		
B ₂ O ₃ / K ₂ O	5,6	5,6	4,2	4,2	7,4
Kullanılan Su (cm ³)	590	725	590	725	910
Giriş Çöz. pH (80 °C)	5,1	5,2	5,1	5,12	5,15
Son Çöz. pH (35 °C)	5,5	5,4	5,5	5,5	5,48
Son. Çöz.yoğ (g/l)	1023	1018	1029	1019	1036

analize gönderilmiştir. Çalışılan deney parametreleri Çizelge.5'de verilmektedir.

Stokiyometrik olarak hesaplanan PPB ile analizlerden elde edilen sonuçlar arasındaki fark hesaplanmış ve orijinal kristallendirilen PPB miktarının çözeltideki toplam teorik PPB miktarına oranı olan kristallendirme verimi ve safiyetleri bulunmuştur.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

Yapılan çalışmalarda KOH ve H₃BO₃ kullanılarak farklı safiyette ve farklı verimlerde K₂O.5B₂O₃.8H₂O (Potasyum Penta Borat Oktahidrat) üretimi gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyona başlamadan önce stokiyometrik oranın üstünde borik asit ile çalışmalara başlanmıştır. Safiyet ve verim K₂O giren ve oluşan miktara göre hesaplanmıştır. Reaksiyon (1) gereği kütlece teorik olarak ürün içinde B₂O₃/K₂O oranı 3,70 dir. Elde edilen ürün (K₂O.5B₂O₃.8H₂O) içindeki en yakın değer 2, 3. ve 4. deneylerde gerçekleşmiştir. Aynı zamanda bu deneylerde safiyetlerde en yüksek çıkmıştır. 1. ve 5. deneylerde ise (4,6 ve 5,5) teorik değer çok üstünde değerler elde edilmiştir. Teorik değer çok üstünde B₂O₃/K₂O oranı olmasına rağmen 1 ve 5. deneyde en yüksek ürün miktarına ulaşılmıştır. Bu ürün miktarının fazlalığı XRD incelemelerinde de görüleceği üzere reaksiyona

girmemiş fazla borik asitten kaynaklandığı tespit edilmiştir. Şekil 4'de kristallenme esnasında ürün üzerine yapışmış reaksiyona girmeyen H₃BO₃ görülmektedir. 1 ve 5. deneylerde teorik deneylerde elde edilmesi gerekenden fazla ürün elde edilmiştir. Bu ise ürün üzerinde kalan fazla borik asitlerden meydana gelmektedir.

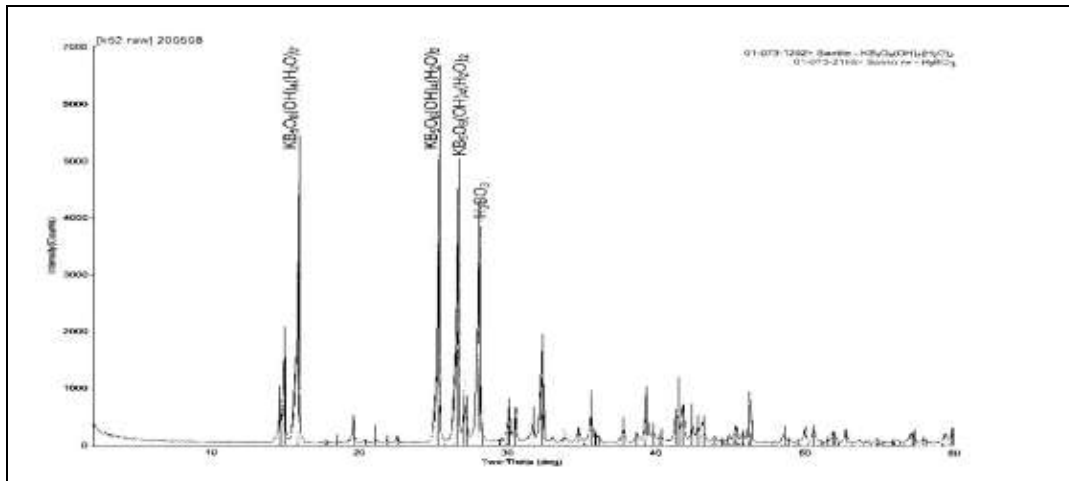
Yine 2. deneyde diğerlerine göre (3 ve 4) yüksek miktarda ürün elde edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 6.'da verilmektedir.

1 ve 5. deneyde elde edilen ürün miktarının fazla olmasının yanı sıra, safiyetleri 2,3 ve 4 e göre düşük (67,2 ve 77,8) çıkmıştır. K₂O ya göre en yüksek verimin ulaşıldığı 2. ve en yüksek safiyetin ulaşıldığı 3. deneyde elde edilen ürünlerin, ayrıca orijinal PPB'in XRD analizleri Şekil 5'te verilmektedir. Ürünlerin saf K₂O.5B₂O₃.8H₂O kristalleri olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca elde edilen ürünlerin (deney 2) ve orijinal ürünü TG-DTA analizleri ise Şekil 6'da verilmiştir.

Orijinal numunelerle elde edilen ürünlerin XRD incelemesi (Şekil 5) ve TG-DTA (Şekil 6) analizleri arasında karşılaştırma yapılmış ve elde edilen ürünlerin orijinal numunelerle uyum gösterdiği görülmüştür.

TG-DTA incelemesinde orijinal numunede ekzotermik

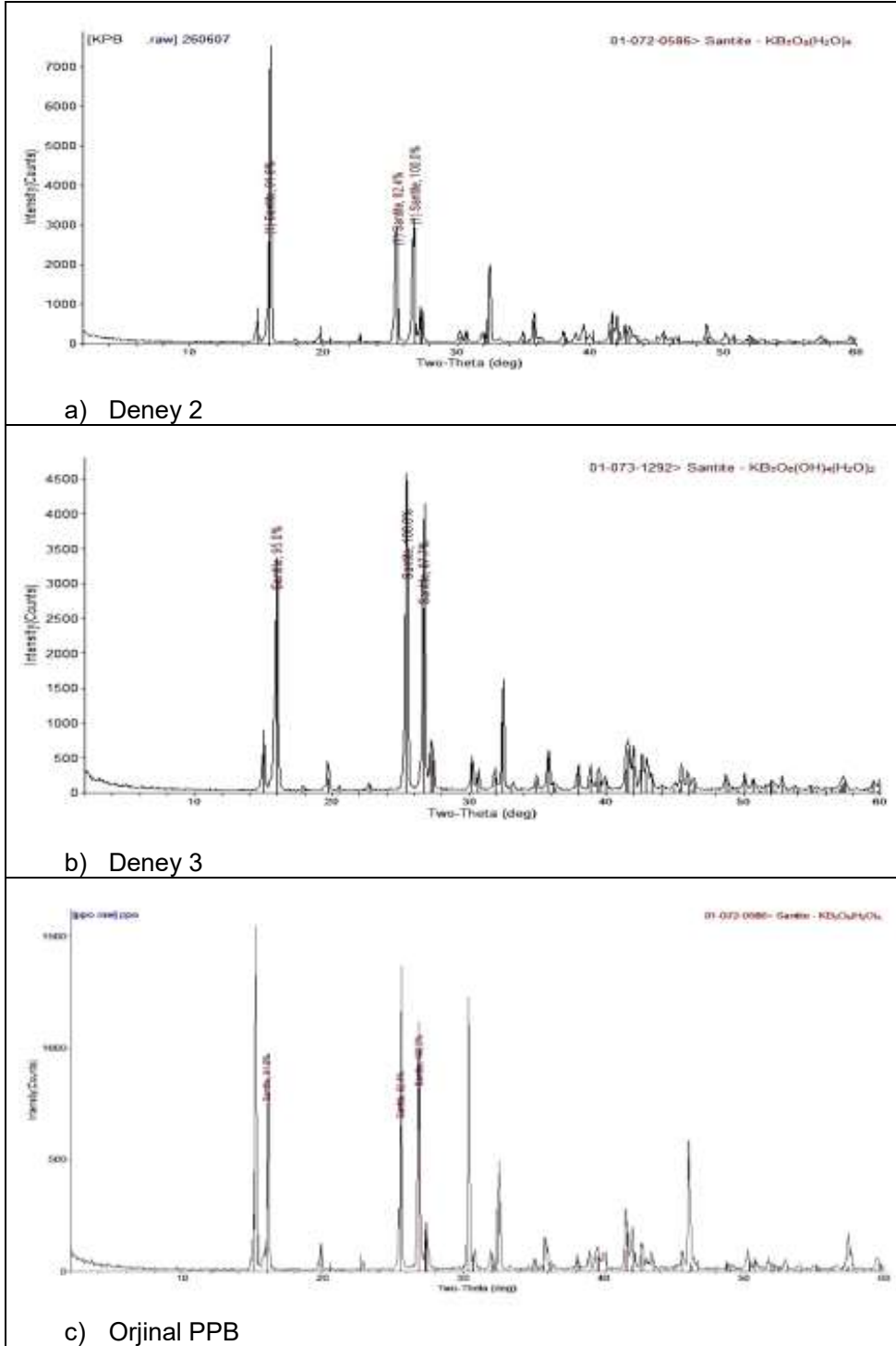


Şekil 4. 1. deneyde elde edilen ürünün XRD deseni (XRD pattern of the product obtained from 1st experiment).

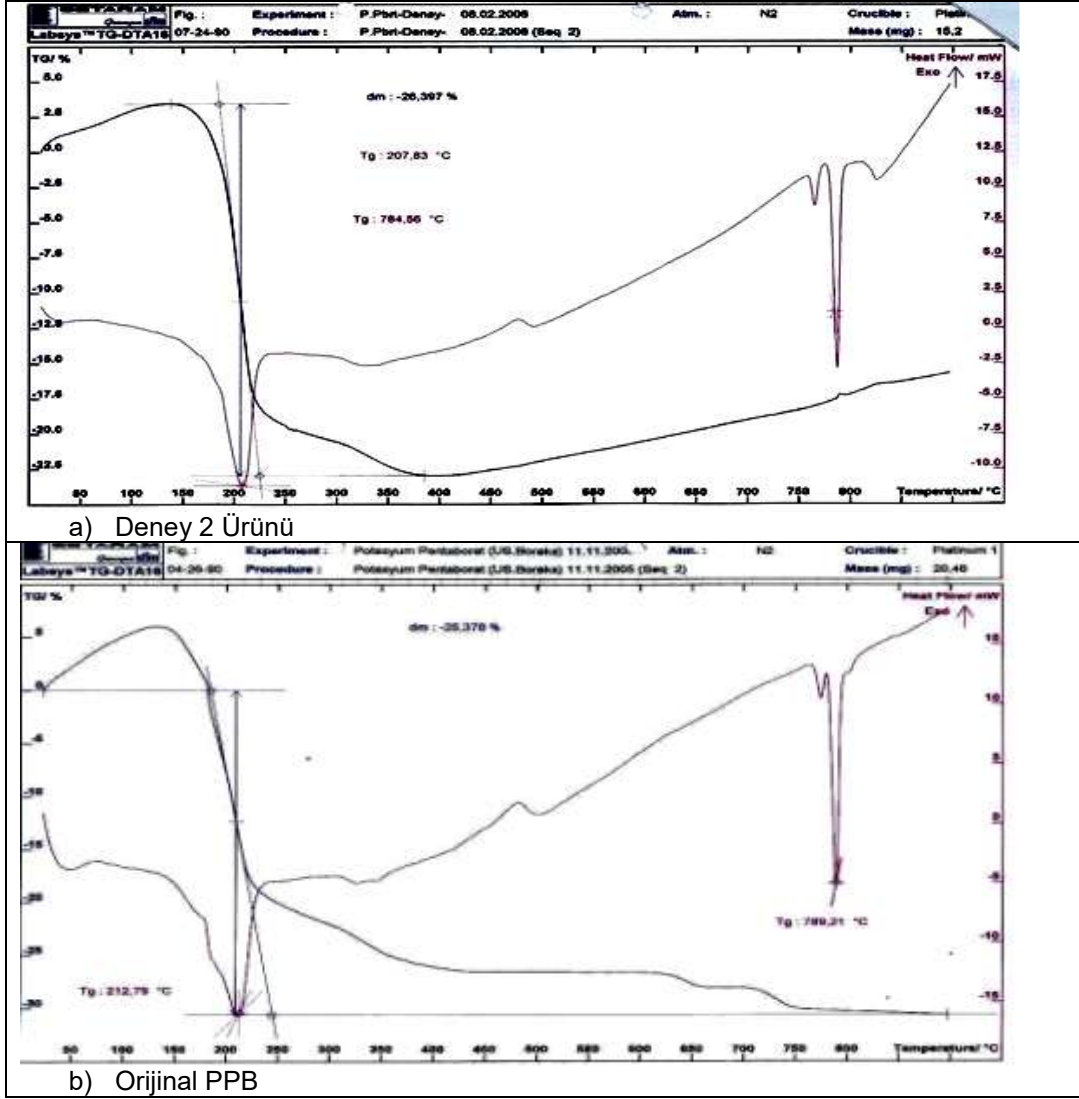
Çizelge 6. Deney sonuçları (Experiment results).

Deney No	Kullanılan H_2BO_3 miktarı (g)	Kullanılan B_2O_3 (mol)	B_2O_3/K_2O (mol)	Kullanılan K_2O miktarı (g)	Kullanılan H_2O miktarı (g)	İlk çözeltinin miktarı (g)	Son çözeltinin miktarı (g)	Son çözelti % B_2O_3	Son çözelti % K_2O	Elde edilen toplam katı kütle (g)	Elde edilen katı kütledeki % K_2O	Elde edilen katı kütledeki K_2O (g)	Elde edilen toplam katı kütledeki % B_2O_3	Ürün içinde B_2O_3/K_2O	Ürün içinde oluşan PPB miktarı (g)	K_2O reaksiyon verimi %	Elde edilen katı safiyeti %
1	156,6	1,3	8,1	14,8	590,0	771,2	639,7	5,2	0,27	88,6	10,8	9,6	59,26	5,48	59,6	64,9	67,2
2	156,5	1,3	8,1	14,8	725,0	905,1	752,3	5,3	0,32	78,0	15,8	12,3	59,15	3,75	76,7	83,5	98,4
3	110,2	0,9	5,7	14,8	590,0	722,3	634,0	3,8	7,26	61,5	16,2	10,0	59,33	3,66	62,0	67,5	100,9
4	110,2	0,9	5,7	14,8	480,0	612,3	748,0	4,1	10,11*	60,5	15,9	9,6	59,68	3,75	59,9	65,2	99,0
5	193,8	1,6	10,0	14,8	910,0	1126,8	970,0	50,6	3,67*	94,7	12,5	11,8	57,34	4,59	73,7	80,2	77,8

* Değerler g/l olarak verilmiştir.



Şekil 5. a) 2. deneyde elde edilen ürünün XRD deseni, b) 3. deneyde elde edilen ürünün XRD deseni c) Orjinal $K_2O_5 \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$ numunesinin XRD deseni. (a) XRD pattern of the product obtained from 2nd experiment, b) XRD pattern of the product obtained from 3rd experiment c) XRD pattern of original $K_2O_5 \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$ sample).



Şekil 6. a). 2.deneyde elde edilen ürünün TGA-DTA deseni, b) Orijinal $K_2O_5 \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$ numunesinin TGA-DTA deseni, (a) TGA-DTA pattern of the product obtained from 2th experiment, b) TGA-DTA pattern of original $K_2O_5 \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$ sample).

1. pik 212 °C de görülürken, üretilen numunede 205 °C ve 207 °C civarlarında tespit edilmiş olup literatürde benzer çalışmalarda bu değer 173,5-184 °C [17] ve 200 °C [18] olarak tespit edilmiştir. 2. pikler ise orijinal numunede 789 °C de görülürken üretilen numunelerde aynı pik 780 °C ve 784 °C de görülmüştür. Kütle kaybındaki değişim ise orijinal numunelerle üretilen benzer şekilde olmuştur. Orijinal numunede %25,37 kütle kaybı gerçekleşirken üretilen ürünlerde %26,39, %27,92 olarak gerçekleşmiştir. XRD incelemelerinde ise üründe tamamen Potasyum Penta Borat Oktahidrat pikleri görülürken düşük verimli bazı çalışmalarda bir miktar da H_3BO_3 görülmüştür.

4. Sonuçların değerlendirilmesi (Conclusion)

Optimum deney koşulu ise en yüksek K_2O veriminin (%83,5) olduğu ve safiyetinin %98,4 e ulaşan 2. deney şartları kabul edilmiştir. Literatürde borik asit ile K_2CO_3 reaksiyonu sonucu 1:10 oranı optimum bulunurken, KOH ile borik asit reaksiyonu sonucu B_2O_3/K_2O oranı 8,1 olduğu 2. deney optimum deney koşulu kabul edilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışmada Eti Maden İşletmeleri ETİ.TGD. 2005.1 kodlu proje verileri kullanılmış olup ayrıca emeği geçen Erhan Tektaş'a teşekkür ederim.

Referanslar (References)

- [1] Kennedy B. A., Surface Mining, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.), pp.120-125, 1990.
- [2] Kıpçak S., Günel M., İla S., Yıldırım M., Pişkin M. B., Derun E. M., Determination optimum B_2O_3 , KCl and NaOH molar ratios in the synthesis of potassium borates, CBÜ Fen Bil. Dergi., 11 (3), 409-412, 2015.
- [3] Yılmaz O., Yalçınoğlu Y., Bilen M., Uludağ T., Şentürk B., Tüvenan tinkalden pilot ölçekte mikronize kalsine tinal üretimi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 28 (3), 657-670, 2013.
- [4] Sevim F., Demir F., Bilen M., Okur H., Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data, Korean J. Chem. Eng., 23, 5, 736 – 740, 2006.
- [5] Gürbüz H., Badem G., Bulutçu A. N., Determina-

- tion of crystal growth kinetics of potassium pentaborate in a fluidized bed crystallizer, *J. Cryst. Growth* 283-222-229, 2005.
- [6] Chattopadhyay A. K., Baris M., Simsek T., M. Bilen, In-situ Formation of borides and enhancement of powder metallurgy properties, *BORON*, 2 (2), 97-101, 2017.
- [7] Zhu F. Y., Fang C. H., Fang Y., Zhou Y. Q., Gea H. W., Liu H. Y., Structure of aqueous potassium pentaborate solution, *J. Mol. Struct.* 1083, 471-479, 2015.
- [8] Apagyi Z., Csetenyi L. J., Phase equilibrium study in the CaO-K₂O-B₂O₃-H₂O system at 25 °C, *Cem. Concr. Res.*, 31, 1087-1091, 2001.
- [9] Yang G., Li Z., Zhang Y., Dehydration of tetrahydrate potassium pentaborate in fluidized bed, *Chem. Eng. Process.*, 44, 1216-1220, 2005.
- [10] Boron Global Industry Markets and Outlook, 13th Edition 2015.
- [11] Henderson F. M., US Patent 2395566, Process of manufacturing potassium pentaborate trona, Calif., Assignor to American Potash & Chemical Corp. Trona, Calif., A corporation of Delaware, 1946.
- [12] Henderson F. M., Suhr H. B., US Patent 2395567, Process of manufacturing potassium tetraborate Trona, Calif., Assignors to American Potash & Chemical Corp. Trona, Calif., A Corporation of Delaware, 1946.
- [13] Alfred. N., US Patent 1961073, Manufacture of potassium borate, 1934.
- [14] Lide D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition, 2001.
- [15] Tektas E., Bilen M., Potasyum pentaborat oktahidrat üretim prosesinin geliştirilmesi, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Proje Kodu: ETİ.TGD. 2005.1-Temmuz 2010.
- [16] Vigneshwaran A. N., Joseph A. A., Raja C. R., A study on the properties of potassium pentaborate crystals, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 127(13), 5365-5369, July 2016.
- [17] Thalapati M. A., Munirathnam B., Gnanasekaran P., Santhanam V., Thamizharasan K., Potassium pentaborate single crystals for nonlinear optical applications, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 3 (5), 131-143, 2011.
- [18] Gulsah C., Figen K., Hydrothermal Synthesis and Characterization of non-Linear Optic Potassium Pentaborate(KB5), *AIP Conference Proceedings* 1400, 395 (2011);