

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BORATLARDAN SODYUM BORHİDRÜR
ÜRETİMİ VE ÜRETİMİ ETKİLEYEN
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Kimya Müh. Arzu PALANTÖKEN

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

168343
35891

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Tez Jürisi : Prof. Dr. Ülker BEKER

Tez Jürisi : Prof. Dr. Ahmet EKERİM

S. Pişkin

U. Bekker
A. Ekerim

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTIMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1 GİRİŞ.....	1
2 BOR ELEMENTİ, OLUŞUMU ve MİNERALLERİ.....	3
2.1 Borat Yataklarının Oluşumu.....	4
2.2 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları	5
2.2.1 Cam ve cam elyafı sanayi	7
2.2.2 Seramik ve emaye sanayi.....	7
2.2.3 Sabun ve deterjan sanayi.....	7
2.2.4 Tekstil sanayi	8
2.2.5 Metalurji sanayi	8
2.2.6 Tarım sanayi.....	8
2.2.7 Nükleer sanayi	9
2.2.8 Diğer kullanım alanları	9
3 ÖNEMLİ BOR ÜRÜNLERİ ve GENEL ÖZELLİKLERİ.....	10
3.1 Borik Asit.....	10
3.1.1 Borik asit üretim yöntemleri	11
3.2 Susuz Borik Asit	13
3.2.1 Bor oksit üretim yöntemleri	15
3.2.1.1 Borik asitten bor oksit üretimi	15
3.2.1.2 Metal boratlardan bor oksit üretimi	15
3.2.1.3 Amonyum perborattan bor oksit üretimi.....	16
3.2.1.4 Bor esterlerinden bor oksit üretimi	16
3.3 Sodyum Boratlar ve Genel Özellikleri.....	16
3.3.1 Disodyum tetraborat dekahidrat.....	18
3.3.2 Disodyum tetraborat pentahidrat.....	22
3.3.3 Disodyum tetraborat tetrahidrat	23
3.3.4 Disodyum tetraborat	23
3.3.5 Disodyum oktaborat tetrahidrat	24
3.3.6 Sodyum pentaborat pentahidrat	24

3.3.7	Sodyum metaborat tetrahidrat.....	24
3.3.8	Sodyum metaborat dihidrat.....	25
3.3.9	Sodyum perborat hidrat	26
3.3.9.1	Sodyum perborat tetrahidrat	26
3.3.9.2	Sodyum perborat trihidrat.....	27
3.3.9.3	Sodyum perborat monohidrat	27
3.4	Kalsiyum İçerikli Boratlar ve Genel Özellikleri	27
3.4.1	Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat	27
3.4.2	Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat	28
3.4.3	Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat.....	29
4	SODYUM BORHİDRÜR, GENEL ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ ve KULLANIM ALANLARI	30
4.1	Sodyum Borhidrür ve Genel Özellikleri.....	31
4.1.1	Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	31
4.1.2	Sodyum borhidrürün çözünürlüğü	33
4.1.3	Sodyum borhidrürün kararlılığı	35
4.1.4	Sodyum borhidrürün kararlılığını etkileyen parametreler	36
4.1.4.1	pH' in etkisi.....	36
4.1.4.2	Sıcaklığın etkisi.....	37
4.1.4.3	Katalizörlerin etkisi.....	37
4.1.5	Alkol çözeltilisinde NaBH ₄ ' ün kararlılığı.....	37
4.1.6	NaBH ₄ ' ün farklı çözücülerdeki kararlılığı.....	38
4.1.7	Sodyum borhidrürün reaktivitesi	38
4.1.8	Sodyum borhidrürün alev alma özelliği ve giderilmesi	39
4.2	Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri	39
4.2.1	Schlesinger prosesi ile NaBH ₄ üretimi	40
4.2.2	Bayer AG. tarafından geliştirilen yöntemle NaBH ₄ üretimi.....	40
4.2.3	Bor –Hidrojen bileşiklerinden NaBH ₄ üretimi	41
4.2.4	Bor oksit ve borlu bileşiklerden NaBH ₄ üretimi.....	42
4.2.5	Bor halojenürlerden NaBH ₄ üretimi	46
4.2.6	Alkoks bor bileşiklerinden ve bor trimetil esterlerden NaBH ₄ üretimi	47
4.2.7	Elektrokimyasal yöntemle NaBH ₄ üretimi	49
4.3	Sodyum Borhidrürün Ticari Olarak Üretimi	50
4.3.1	Bor trimetilesterlerden NaBH ₄ üretimi	50
4.3.2	Bor trifluorürden NaBH ₄ üretimi	51
4.3.3	Boraks, sodyum metali ve kuartz reaksiyonu ile NaBH ₄ üretimi	51
4.4	Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları	53
4.4.1	Sodyum borhidrürün hidrojen tüketen sistemlerde kullanımı	57
4.5	Sodyum Borhidrürün Depolanması	58
4.6	Sodyum Borhidrür Üretiminin Ekonomik Açısından İncelenmesi	59
5	ELEKTROKİMYAYA GENEL BAKIŞ.....	61
5.1	Elektrokimyanın Tanımı ve Kapsamı	61
5.2	Elektriksel Birimler.....	61
5.2.1	Akım şiddeti.....	61
5.2.2	Akım yoğunluğu	61
5.2.3	Akım miktarı.....	62
5.2.4	Elektriksel direnç	62
5.2.5	Elektriksel geçirgenlik	62

5.2.6	Elektriksel iletkenlik	63
5.2.7	Elektriksel iş	63
5.2.8	Elektriksel güç	64
5.2.9	Şiddet faktörü.....	64
5.2.10	Enerji verimi	64
5.2.11	Akım verimi.....	64
5.3	Elektrokimyasal Sistem ve Elektroliz.....	65
5.3.1	Sabit akımda elektroliz	66
5.3.2	Sabit gerilimde elektroliz.....	66
5.3.3	Kontrollü potansiyelde elektroliz.....	67
5.3.4	Hızlı elektroliz	68
5.4	Faraday Elektroliz Kanunları.....	68
5.4.1	İletkenlik	68
5.4.2	Birinci sınıf iletkenler	68
5.4.3	İkinci sınıf iletkenler.....	68
5.4.4	Üçüncü sınıf iletkenler.....	69
5.4.5	Faraday kanunları	69
6	MEMBRAN TEKNOLOJİSİ.....	71
6.1	Membran Tanımı	71
6.2	Membran Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi.....	71
6.3	Katyonik Membranlar.....	71
6.4	Nafion Membranlar.....	72
7	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	74
7.1	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Malzemelerin Özellikleri	74
7.1.1	Katyonik seçici iyon değiştirici membran	74
7.1.2	Sodyum borhidrür	74
7.1.3	Sodyum metaborat tetrahidrat.....	74
7.1.4	Platin elektrotlar.....	75
7.2	Proton Geçirgenli Membran Yöntemi ile Sodyum Borhidrür Üretimi.....	75
7.3	Hg Katotlu Elektroliz Yöntemi ile Sodyum Borhidrür Üretimi	78
8	DENEYSEL SONUÇLAR	81
8.1	Proton Geçirgenli Membran Yöntemi ile Elde Edilen Ürünün Analiz Sonuçları ..	81
8.1.1	Elde edilen ürünün SEM görüntüleri	81
8.1.2	Elde edilen ürünün XRD diyagramları	82
8.1.3	Elde edilen ürünün FT-IR spektrumları.....	83
8.1.4	Bozunma sonucunda elde edilen ürünün analiz sonuçları	83
9	SONUÇ ve ÖNERİLER	88
	KAYNAKLAR	90
	ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGE LİSTESİ

I	Akım şiddeti
j	Akım yoğunluğu
Q	Akım miktarı
R	Elektriksel direnç
G	Elektriksel geçirgenlik
ρ	Spesifik direnç
W	Elektriksel iş
P	Güç
E	Şiddet faktörü
E_d	Elektroliz başlangıç potansiyeli
E_a	Anyonun reversibil ayrılma potansiyeli
E_k	Kationun reversibil ayrılma potansiyeli
η_a	Anyonun aşırı potansiyeli
η_i	Dış direnç zıt elektromotor kuvveti
E_{ref}	Referans elektrodun potansiyeli.



KISALTMA LİSTESİ

FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Difraktometresi
SBH	Sodyum Borhidrür
PEM	Proton Değiştirici Membran
DMF	Dimetilformamid



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Kolemanitten borik asit üretimi.....	12
Şekil 3.2 Ham boraks pentahidrattan borik asit üretim şeması.....	13
Şekil 3.3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sisteminin 30 °C’ deki sıcaklık izotermi.....	17
Şekil 3.4 Borat hidratların çözünürlük eğrileri	18
Şekil 3.5 Borik asit, boraks, sodyum pentaborat ve sodyum metaboratın çözünürlük-sıcaklık eğrileri	20
Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürün sudaki çözünürlüğü.	33
Şekil 4.2. pH’ ın NaBH_4 çözeltilerinin kararlılığı üzerindeki etkisi	37
Şekil 4.3 0.1 M NaBH_4 çözeltilisinin 1N NaOH çözeltilisindeki kararlılığı.....	37
Şekil 4.4 Sodyum borhidrürün araçların yakıt sistemlerinde kullanım şeması	56
Şekil 4.5 Hydrogen On Demand TM sistemine ait akım şeması.....	57
Şekil 4.6 Yakıt pilinin şematik gösterimi	58
Şekil 5.1 Elektroliz devresi.....	67
Şekil 6.1 Bir katyon değiştirici membranın genel yük dağılımı	72
Şekil 6.2 Nafion’ un organik yapısı.	73
Şekil 7.1 Platin elektrotların görüntüleri	75
Şekil 7.2 Katyon seçici membranlı elektroliz devresi	77
Şekil 7.3 Civa katotlu elektroliz devresi.....	79
Şekil 8.1 Elde edilen NaBH_4 kristallerine ait SEM görüntüleri	81
Şekil 8.2 Elde edilen NaBH_4 ’ e ait X-Işını difraksiyon diyagramı.....	82
Şekil 8.3 Elde edilen NaBH_4 ’ ün FT-IR spektrumu	83
Şekil 8.4 Bozunma sonucu elde edilen ürünün XRD diyagramı	84
Şekil 8.5 Bozunma sonucu elde edilen ürünün SEM görüntüleri.....	85
Şekil 8.6 Referans sodyum borhidrürün TG-DTA eğrisi	85
Şekil 8.7 Boraksın DTA eğrisi.....	86

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
Çizelge 2.2 Önemli bor mineralleri	4
Çizelge 2.3 Borat yataklarının Batı Anadolu'daki dağılımı	5
Çizelge 2.4 Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları	6
Çizelge 3.1 Borik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
Çizelge 3.2 H_3BO_3 çözeltilerinin 20 °C' deki çözünürlüğü	11
Çizelge 3.3 Viskoz boroksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	14
Çizelge 3.4 Yedi borat fazı	16
Çizelge 3.5 Boraks dekahidrat'ın kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	19
Çizelge 3.6 Sulu borat çözeltilerinin farklı konsantrasyonlara göre pH değerleri	20
Çizelge 3.7 Boraks dekahidrat ve boraks pentahidratın organik solventlerdeki çözünürlük değerleri.....	21
Çizelge 3.8 Boraksın farklı sıcaklıklardaki denge buhar basınç değerleri	21
Çizelge 3.9 Boraks dekahidratın termik dehidrasyonu.....	22
Çizelge 3.10 Tinkalkonit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	22
Çizelge 3.11 Disodyum tetraborat tetrahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
Çizelge 3.12 Disodyum tetraboratın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	23
Çizelge 3.13 Sodyum pentaborat pentahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	24
Çizelge 3.14 Sodyum metaborat tetrahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	25
Çizelge 3.15 Sodyum metaborat dihidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
Çizelge 3.16 Sodyum perborat tetrahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	26
Çizelge 3.17 Dikalsiyum hegzaborat pentahidrata ait fiziksel ve kimyasal özellikler	27
Çizelge 3.18 Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrata ait fiziksel ve kimyasal özellikler	28
Çizelge 3.19 Probertite ait fiziksel ve kimyasal özellikler	29
Çizelge 4.1 Alkali metal borhidrüllere ait bazı özellikler	30
Çizelge 4.2 Katı haldeki sodyum borhidrürün fiziksel özellikleri	31
Çizelge 4.3 Sodyum borhidrüre ait termodinamik özellikler	32
Çizelge 4.4 Borhidrit BH_4^- iyonunun termodinamiksel özellikleri.	32
Çizelge 4.5 Sodyum borhidrürün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri.	34
Çizelge 4.6 24 °C' deki $NaBH_4$ çözeltisinin pH değerleri	35
Çizelge 4.7 pH-SBH'ün yarılanma süresi	36
Çizelge 4.8 Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri	55

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji gereksiniminin % 80' e yakın kısmı petrol, doğal gaz ve kömür gibi hidrokarbon temelli yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar çıkarılmalarından taşınmalarına, işlenmelerine ve son kullanımlarına kadar geçen tüm süreçlerde yerel, bölgesel ve küresel ölçeklerde çevre kirliliğine neden olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtlarla ilgili diğer bir darboğaz da bilinen rezervlerin bugünkü tüketim hızıyla 40 yıl sonra sona ereceğidir. Bu nedenle çevreye olumsuz etkileri daha az ve çok miktarlardaki rezervlere sahip olan yeni enerji kaynaklarına yönelmek zorunlu hale gelmiştir. Doğrudan güneş radyasyonu, jeotermal enerji, rüzgar, dalga ve biyokütle yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına örnek olarak verilebilir. Ancak bu kaynaklar son kullanım için uygun değildir. Bundan dolayı bir ara enerji taşıyıcısına gereksinim vardır. Elektrik, enerji taşıyıcısı olarak bir seçenektir fakat kolayca depolanması ve taşıtlarda kullanımı uygun olmadığı için farklı alternatif yollar geliştirilmelidir. Enerji üretimindeki son ürünün su olması, boru hattı veya tankerlerle çok uzak mesafelere taşınabilmesi çevreye herhangi bir emisyonu olmaması nedeniyle ara enerji taşıyıcısı olarak hidrojen en uygun kaynaktır. Ancak bir enerji kaynağı olarak hidrojenin kullanımında; taşıma, depolama ve emniyet gibi sorunlar bulunmaktadır.

Hidrojen, çelik tanklarda basınçlı gaz, kriyojenik koşullarda sıvı, ısıl bozunmayla hidrojen veren kimyasal bileşikler (metanol, hidrokarbonlar vb.) ve metal hidrürler halinde depolanabilir ve taşınabilir. Ancak bu ortamlarda kullanılan malzemenin ağırlıkça en fazla % 10' u kadar hidrojen depolanabilmektedir. Günümüzde tüm dünyada kullanılabilen hidrojen miktarının arttırılabilmesi için yoğun araştırmalar devam etmektedir.

Birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından metal hidrürlerin sıvı veya gaz depolamaya göre önemli bir üstünlüğe sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda hidrürler içerisinde ise bir bor bileşiği olan sodyum borhidrürün diğerlerine oranla birim hacimde daha fazla hidrojen atomu taşıma kapasitesi olduğu bulunmuştur. Birim mol başına 4 mol hidrojen tutma kapasitesine sahip olan sodyum borhidrürün 100 g' ından 21 g H₂ üretilmektedir (Yılmaz, 2002) .

Sodyum borhidrür ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile borik asitin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrürün indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir. Üretim prosesi incelendiğinde gerekli sodyumun % 75' inin bir yan ürün olan sodyum metoksite dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçekte uygulanabilirliğini engellemektedir (Ortega, 2003).

Daha sonraki yıllarda Alman Bayer tarafından geliştirilen yöntemde amaç; sodyum borhidrür üretim maliyetini düşürmektir. Bu yöntemde göre; susuz boraks, kuvars ve metalik sodyum hidrojen ortamında reaksiyona girmektedir. Ancak, burada da 1 mol sodyum borhidrür için 4 mol metalik sodyuma ihtiyaç olduğundan diğer yöntemde göre önemli bir avantajı bulunmamaktadır. Her iki prosede var olan diğer bir dezavantaj da, sodyum borhidrür üretimi sırasında oluşan sodyum metoksit ve sodyum silikat gibi yan ürünlerdir. Reaksiyon sonunda büyük miktarlarda oluşacak bu ürünlerin ayrılması için daha fazla enerjiye gereksinim duyulduğu, bunun da prosesin maliyetini arttırdığı bilinmektedir (Ortega, 2003).

NaBH_4 üretiminde karşılaşılan problemler neticesinde Schlesinger ve Bayer proseslerinde bazı düzenlemeler yapılmış ve farklı çalışmalar geliştirilerek yeni üretim yöntemleri bulunmuştur. Sodyuma bağlı üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla elektroliz prensibine dayanan prosesler geliştirilmiştir. Bu prosesin genel amacı; katot bölümünde alkali koşulların sürekliliğini sağlayarak, alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektir (Bilici, 2004).

Sodyum borhidrür su ile ekzotermik reaksiyona uygun olarak hidrojenin ağırlıkça 10,8' i açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat üretilmektedir (Li, 2003). Üretilen sodyum borhidrürün alkali çözeltisine, oda sıcaklığında platin katalizör ilave edildiğinde hidrojen gazı oluşmaktadır. Ortamdan katalizörün uzaklaştırılması ile reaksiyon durduğundan hidrojen üretiminin kontrol edilebilirliği oldukça yüksektir. Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında gerçekleştiğinden hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur. Ayrıca hidroliz reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak elde edilen sodyum metaboratın yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi prosese ait en önemli avantajlardan biridir.

Bu tez kapsamında belirlenen en büyük hedef sodyum borhidrür üretiminin mümkün olan en düşük maliyetlerde sağlanmasıdır. Bu amaçla elektroliz üretim yöntemleri incelenmiş ve deneysel çalışmalar bu yönde gerçekleştirilmiştir.

2. BOR ELEMENTİ, OLUŞUMU ve MİNERALLERİ

Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesi olan bor elementinin simgesi B, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, ergime noktası 2190 ± 20 °C' dir. İlk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Elmastan sonra en sert madde olan ametal bor gri-siyah veya yeşilimsi sarı renkli bir yapıdadır. Bor konsantrasyonu yer kabuğunda ortalama 10 ppm, denizlerde 3-5 ppm arasında değişmektedir.

Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (% 19,8) ve 11 (% 80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır [1]. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1' de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [2]

Kristal yapısı	Rhombohedral
Atomik kütlesi	10,811
Kaynama noktası	4275 K
Yoğunluk	2,34 g/cc 300 K' de
Görünüş	Sarı-kahverengi ametal kristal
Sertlik	9,3 (Mohs) 49000 MN m ⁻² (Vickers)
Buharlaştırma ısısı	489,7 kJ/mol
Ergime noktası	2573 K, 2300 °C, 4172 °F
Fiziksel durumu	(20 °C ve 1 atm)' de katı
Spesifik ısısı	1,02 J/gK

Değişik oranlarda bor oksit (B₂O₃) ile 150' den fazla mineralin içinde yer almasına rağmen doğada bor serbest halde bulunmaz. Ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrate olmuş boratlardır. En önemlileri tinkal, kolemanit, üleksit ve kernittir. Çizelge 2.2' de önemli bor mineralleri ve bu minerallere ait bileşimler, % B₂O₃ ve % H₂O içerikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.2 Önemli bor mineralleri (Pişkin, 1983)

Mineral	Kimyasal Formülü	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
Tinkal (Ham Boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	47.2
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8	30.9
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	50.9	26.4
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	35.6
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.9	21.9
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	18.1
Priseit	Ca ₅ B ₁₂ O ₂₃ .7.5H ₂ O	50.7	15.4
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	49.6
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ .Cl	62.2	-
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5	26.1
İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37.6	42.1
Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41.4	10.7
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21.8	05.6
Sassolit (doğal borik asit)	H ₃ BO ₃	56.4	43.6

2.1 Borat Yataklarının Oluşumu

En büyük borat yatakları kimyasal çökelme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmiştir. Kimyasal çökelme sonucu borat yataklarının gölsel ortamlarda oluşması; volkanik etkinlik, birikim oluşturabilecekleri bir havza olması ve bölgede kurak, yarı kurak iklim olması önemli koşullardır. Borat oluşumu gölsel ortamlar dışında denizde oluşan tuz yatakları içinde de görülmektedir. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar genellikle ekonomik değere sahip değildir.

Bor mineralleri yeraltındaki mağmanın yeryüzüne doğru yükselirken kristallenmesi sonucu da oluşmaktadır. Bunların dışında bir başka oluşum biçimi ise mağmanın yer altından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuma sırasında çevredeki farklı

kayaçların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi ve bu değişimle birlikte bor elementinin oluşmasıdır.

Ülkemizde yer alan borat yatakları; Miyosen yaşlı playa-göl ortamlarında oluşmuştur. Yataklara bor minerallerinin çökelişi Ca-boratlar ile başlayarak Ca-Na ve Na-boratlar olarak devam etmektedir. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıtaşı, kumtaşı, tuf, tüfit, kiltası, marn ve kireçtaşlarından oluşur (Helvacı, 2004).

Türkiye' nin borat yataklarının tümü Batı Anadolu' da yer almaktadır. Günümüze dek saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır (Helvacı, 2004).

Çizelge 2.3 Borat yataklarının Batı Anadolu'daki dağılımı

Bigadiç kolemanit ve üleksit yatakları	Balıkesir
Sultançayır pandermit yatağı	Balıkesir
Kestelek kolemanit ve probertit yatağı	Bursa
Emet kolemanit yatağı	Kütahya
Kırka boraks yatağı	Eskişehir

2.2 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Bor mineralleri; cam, porselen, seramik, tekstil, deterjan, ağartma, tarım, refrakter, metalurji, yanmayı geciktirici malzeme, nükleer yakıt teknolojisi gibi farklı sanayi dallarında hammadde, yarı mamul ve mamul madde olarak kullanılmaktadır. Kullanılan bu bileşikler arasından en önemlileri boraks, sodyum tetraborat pentahidrat, susuz sodyum tetraborat, borik asit, sodyum perborat, susuz borik asittir. Çizelge 2.4' de bazı bor bileşiklerinin kullanım alanları verilmektedir.

Çizelge 2.4 Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları [3]

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf bor ve kristalin bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza.
Bor filamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler.
Bor halidleri	İlaç sanayii, katalistler, elektronik parçalar, bor filamentleri ve fiber optikler.
Özel sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, "finishing" bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübre ve zirai araçlar.
Fluoborik asit	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler.
Trimetil borat	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler.
Sodyum bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi.
Bor esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalist, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiricileri.
Kalsiyum bor cevheri (Kolemanit)	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, nükleer atık muhafazası.
Sodyum bor cevheri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım cam elyafı, borosilikat cam.
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır.
Susuz boraks	Gübre, cam, cam elyafı, metalurjik curuf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici.
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil.
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil.
Sodyum pentaborat	Yangın geciktirici, gübre.

2.2.1 Cam ve cam elyafı sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı vb. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır (Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1995). Cam sanayinde yararlanılan belli başlı bor özellikleri;

- Hammaddenin ergime noktasını düşürür,
- Ergimiş ortamın viskozitesini düşürür,
- Camın termal genleşme katsayısını düşürür,
- Camın kırılma indisini büyütür,
- Camın saydamlığını ve parlaklığını artırır.

Her türlü yalıttımdan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılan cam elyafının (fiberglas) temel hammaddelerinden birini bor oluşturmaktadır. Cam elyafına borun katılması cama katılması sırasında sağladığı yarar yanı sıra kristalleşme eğilimini düşürüp, liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini arttırmaktadır.

2.2.2 Seramik ve emaye sanayi

Bor, özellikle, seramiklerin sırlanmasında ve emaye sanayinde kullanılmaktadır. Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar, seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor ise % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılmaktadır. Seramik ve emaye sanayinde yararlanılan başlıca bor özellikleri;

- Sırın kıvamlılığını düşürür,
- Sırın yüzey gerilimini düşürür,
- Parlaklığı ve saydamlığı artırır.

2.2.3 Sabun ve deterjan sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyumperborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Bu sanayide yararlanılan başlıca bor özellikleri;

- Güçlü beyazlatıcıdır,
- Lekeleri çözer,

- pH' yı dengeler, suyu yumuşatır, yağları parçalar,
- Aktif oksijeni dengeler,
- Anti bakteriyeldir.

Bu özellikler sayesinde kumaş çok az yıpranıp renkleri solmamakta ve düşük sıcaklıklarda da etkin sonuç vermektedir. Ayrıca makinalarda çeliğin aşınmasını ve matlaşmasını azaltır.

2.2.4 Tekstil sanayi

Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kumaş boyalarını koruduğu için kumaş boyalarında ve aprelemede de kullanılmaktadır.

2.2.5 Metalurji sanayi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Boratların metalurjide kullanım amaçları;

- Ergime sıcaklığını düşürmesi,
- Cürufun akışkanlığını artırması,
- Çeliği sertleştirilmesi,
- Fırın tuğlalarının aşınmasını azaltmasıdır.

Bor türevlerinin kendisi ya da çelik ile alaşımları yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcı ve kesici alet olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır.

2.2.6 Tarım sanayi

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu

da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

2.2.7 Nükleer sanayi

Bor mineral ve bileşikleri B_{10} ve B_{11} izotoplarını içerirler. B_{10} 'un nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına imkan verdiği gibi, dimetil eter, elementer bor, zenginleştirilmiş borik oksit, asit veya ferrobora haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar % 2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. B_{10} nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak kullanılmaktadır.

2.2.8 Diğer kullanım alanları

Tahta malzemelerin uzun süre bozunmadan ve küllenmeden kullanılabilmesi için % 30' luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele edilmesi gerekmektedir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etilbenzen üretiminde bor triflorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifiriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir.

3. ÖNEMLİ BOR ÜRÜNLERİ ve GENEL ÖZELLİKLERİ

Bor elementinin bileşik veya alaşım oluşturabilme özelliğinden dolayı günümüzde sanayinin pek çok dalında ham, rafine ve özel bor ürünleri kullanılmaktadır. Cevher zenginleştirme yöntemiyle; ham borun fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilmesiyle rafine bor ürünleri elde edilmektedir. Teknik açıdan büyük miktarlarda üretilebilen ve pek çok sanayi dalının önemli hammaddelerinden olan dört ana rafine bor bileşiği bulunmaktadır. Bunlar; boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve borik asit (H_3BO_3)' tir. Bunların dışında ayrıca sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve susuz borik asit sanayinin (B_2O_3) sanayinin önem taşıyan önemli rafine bor bileşikleri arasında yer almaktadır (Yılmaz, 2002).

3.1 Borik Asit

Sanayide en çok kullanılan ve ticari önemliliği bulunan borik asitin kimyasal adı ortoborik asittir ve doğada sassolit minerali olarak da bulunmaktadır. Çizelge 3.1' de borik asite ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir.

Çizelge 3.1. Borik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ullman Encyclopadie, 1974)

Yapısal formülü	H_3BO_3 (Ortoborik asit)
Formül ağırlığı	61,83 g/mol
Erime noktası	169 °C
Özgül ağırlığı	1,44 g/cm ³
Oluşum ısısı	-1089 kJ/mol
Çözünme ısısı	+22,2 kJ/mol
B_2O_3 içeriği	% 56,3
Kimyasal bileşimi	% 56,3 B_2O_3 , % 43,7 H_2O

Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen Çizelge 3.2' de görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır. Sulu çözeltilerinde gliserin, mannit gibi hidroksi bileşikleri ile borik asit- diol kompleksleri yapmakta ve bu özelliği kantitatif analizde kullanılmaktadır (Ullman Encyclopadie, 1974).

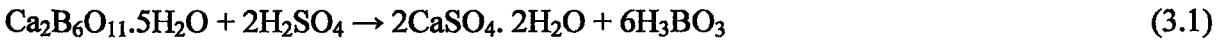
Çizelge 3.2 H₃BO₃' ün suda farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü (Ullman Encyclopadie, 1974)

Sıcaklık, T °C	g H ₃ BO ₃ / 100 g H ₂ O
0	2,78
20	4,80
40	8,92
60	14,95
80	23,6
100	38,1

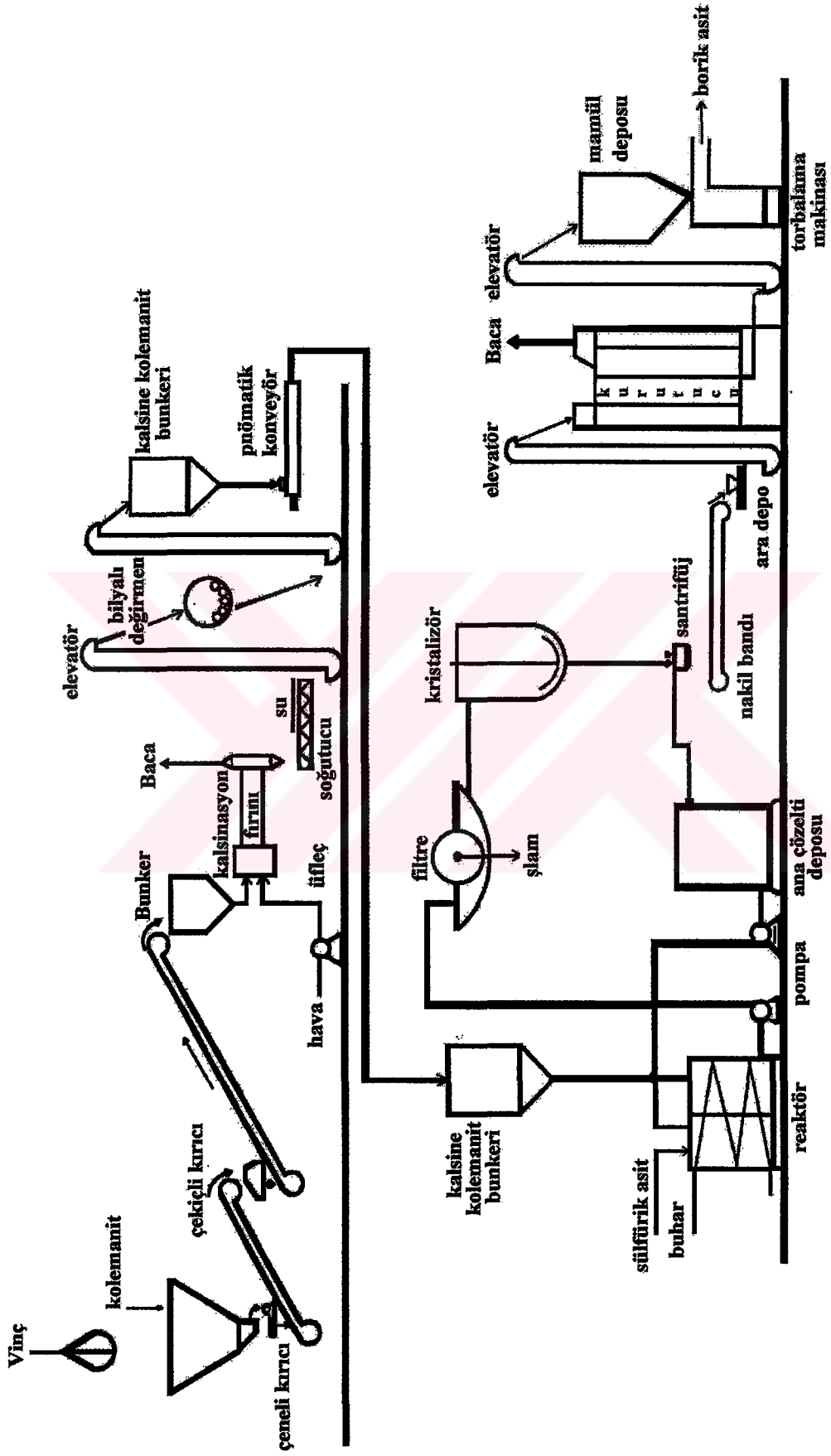
Katı ortoborik asit (H₃BO₃) oldukça düşük sıcaklıklarda suyunu vererek metaborik asidin (HBO₂) üç modifikasyonundan birine dönüşmektedir. Bunlardan en stabil olanı HBO₂ I sadece eriyiklerden, zorlukla kristallenerek uzun zamanda meydana gelir. Suyunun 100 °C'nin üzerinde buharlaşmasıyla HBO₂ III elde edilir ve ısıtmaya devam edildikçe HBO₂ II' ye dönüşmektedir (Ullman Encyclopadie, 1974).

3.1.1 Borik asit üretim yöntemleri

Borik asit; tinkal, kernit veya kolemanitten, üleksitten ve boraks içeren göl sularından elde edilmektedir. Ancak en önemli üretim yöntemleri tinkal ve kolemanitten yapılmaktadır. Kolemanitten borik asit üretim yönteminde; kolemanite H₂SO₄ eklenerek aşağıdaki denkleme göre borik asit (H₃BO₃) ve jips (CaSO₄. 2H₂O) oluşmaktadır.

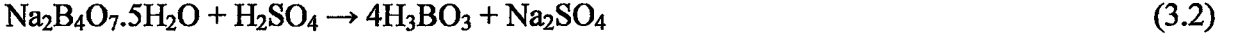


Oluşan jipsin iyi bir süzme ile ayrılması üretimde önemli bir noktadır. Süzme işleminin kolay gerçekleşebilmesi için de uygun büyüklük ve şekilde jips elde edilmesi gerekmektedir (Balkan, 1979). Türkiye' de, Etibank tarafından Bandırma' da uygulanan ve Şekil 3.1.' de görülen proste ise kolemanit 10 mm' ye kadar öğütülmekte ve 600-700 °C' de döner bir fırında kalsine edilmektedir.

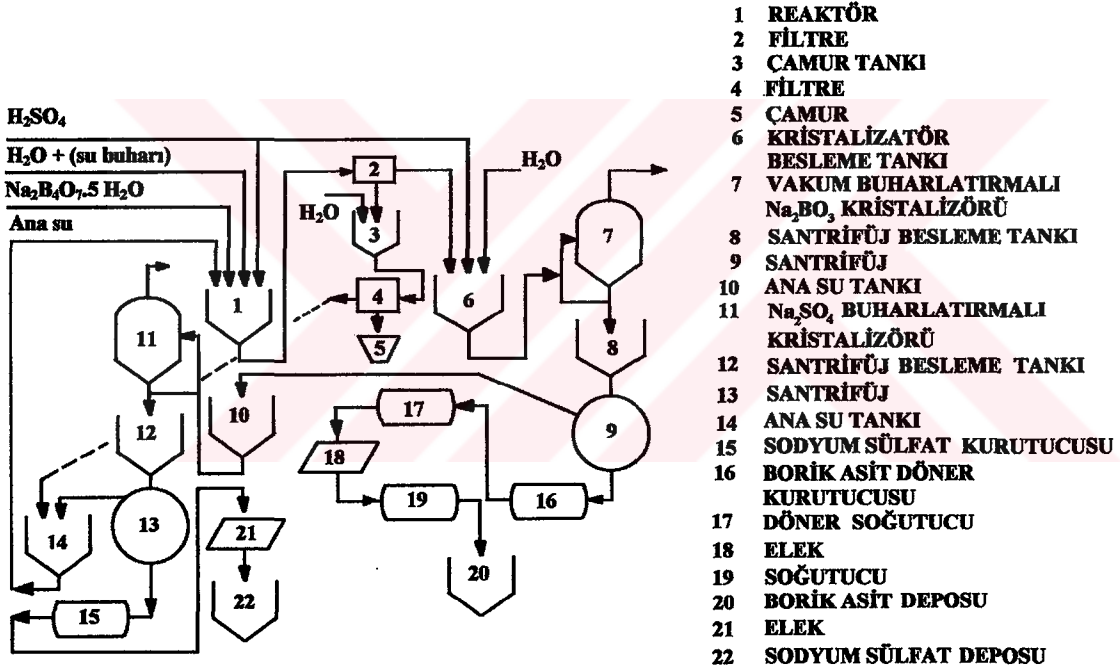


Şekil 3.1 Kolemanitten borik asit üretimi (Balkan, 1979)

Tinkalden borik asit üretiminde ise; tinkalin kristal suyunun yarısı giderildikten sonra (ham boraks pentahidrat), sülfirik asit ve ana çözelti, içi tuğlalarıyla kaplı 40 m³'lük reaktörlerde açık buharla karıştırılmaktadır. 93 °C' de 1 saatte tamamlanan reaksiyon sonunda pH' sı 5.8 olan ve 70°C' de H₃BO₃' e doygun bir çözelti hazırlanmaktadır. Denklemi aşağıda verilen reaksiyon sonunda çözelti H₃BO₃ ve Na₂SO₄ içermektedir.



Reaksiyon sonucu oluşan iki ürünü birbirinden ayırmak ve ayrı ayrı kazanmak üretime ait en önemli işlemdir. Şekil 3.2' de ham boraks penta hidrattan borik asit üretim şeması verilmektedir.



Şekil 3.2 Ham boraks penta hidrattan borik asit üretim şeması (McKetta, 1978)

3.2 Susuz Borik Asit

Bor oksit (bortrioksit veya anhidrit) oldukça higroskopik, kokusuz ve hafif acımsı tattadır. Genelde camsı halde bulunmasına rağmen kristal şekilleri de mevcuttur. Camsı formu, şeffaf, kırılğan, oldukça higroskopik ve çok serttir. Camsı olduğu için belirli bir erime noktası yoktur, fakat 325 °C' de yumuşamaya başlayarak 500 °C' de tam akıcı hale gelmektedir. 1000 °C' deki vizkozitesi 20 °C' deki gliserinin yaklaşık iki katıdır.

Genelde borik asidin havada ergitilmesi ile elde edilmektedir. Eritme şartları ve sıcaklığına göre % 0,5' e kadar su içerebilmektedir. 1300 °C' de ise hemen hemen susuz halde bulunur. Çizelge 3.3' de viskoz bor oksite ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir.

Çizelge 3.3 Viskoz boroksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapısal formülü	B ₂ O ₃
Kaynama noktası	2250 °C
Özgül ağırlığı	2,46 g/cm ³ (Kristal form) 1,801-1,844 g/cm ³ (Camsı form) d = 1,3388 + 288/T K (600-800 °C arasında)
Oluşum ısısı 2B((c) + 3/2 (g)) = B ₂ O ₃ (Amorf)	-300,98 ± 0,75 kcal/mole (Hf _{298,15})
Isı kapasitesi, Cp, cal/(K)(mole)	
298 °C	14,6
400 K	17,9
500 K	21,7
600 K	32,2
1000 K	30,8
1100-1700 K	30,0-30,6
Kırılma indisi	1,463 (14,4 °C)
Buhar basıncı	Logp _{mm} = 6,742-16960/T (1331-1808 K)

Bor oksit eski çağlardan beri bilinmesine rağmen, kısmen yüksek ergime noktası (450 °C), ergimiş şeklin yüksek viskozitesi ve sonuç olarak da kimyasal yapısını incelemedeki teknik zorluklardan dolayı kimyasal yapısı zorlukla anlaşılabilir.

1000 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda, ergimiş bor oksit metal ve alaşımların çoğuna, özellikle de demir, kobalt esaslı alaşımlara korozif etki göstermektedir (Weber ve Rizzo, 1961). Bor oksit, yüksek sıcaklıklarda alkali metaller, alüminyum ve magnezyum tarafından kolaylıkla saf olmayan elementel bora indirgenmektedir.

Bor oksitin kimyasal özelliklerinde, BO₃ gruplarının Lewis-Asit karakterleri etkindir. Bor oksit, suda önemli miktarda ısı çıkışı ile çözünerek borik asit çözeltisi oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda da nemli bir gaz akımının etkisiyle de aşağıdaki denkleme göre uçucu metaborik asit oluşmaktadır.



3.2.1 Bor oksit üretim yöntemleri

Bor oksit üretim yöntemleri kullanılan başlangıç maddelerine göre 4 grupta toplanabilir.

- Borik asitten bor oksit üretimi
- Metal boratlardan bor oksit üretimi
- Amonyum pentaborattan bor oksit üretimi
- Bor esterlerinden bor oksit üretimi

3.2.1.1 Borik asitten bor oksit üretimi

Bor oksit, sıcaklık ve ergime şartlarına bağlı olarak borik asidin ergitilmesiyle elde edilir. Bu şekilde elde edilen bor oksitin su içeriği % 0.5 civarında olmaktadır. 1300 °C civarında ise hemen hemen susuz hale gelmektedir. Pratik olarak susuz olan bor oksitin reaktif şekli, çok ince öğütülmüş borik asidin 260-270 °C' ye 1-2 mm Hg vakum altında çok yavaş ısıtılmasıyla hazırlanabilmektedir (Ullman Encyclopadie, 1974).

Borik asit 100 °C' nin üzerine ısıtıldığında suyunu kaybederek metaborik asite (HBO₂) dönüşmektedir. Borik asitten doğrudan bor oksit eldesinde, borik asidin yüksek buhar basıncı, buharlaşma ile borik asit kaybına neden olduğundan verimi düşürmektedir. Bu nedenle, metaborik asit daha az uçucu olduğundan minimum buharlaşmayı sağlamak üzere ortoborik asit önce yeterince yüksek bir sıcaklıkta metaborik asite dönüştürülmektedir. Daha sonra suyun geri kalanını gidermek üzere metaborik asit 10⁻⁴ atmosfer ve 1000-1500 °C sıcaklık aralığına ısıtılarak bor oksit elde edilmektedir.

3.2.1.2 Metal boratlardan bor oksit üretimi

Metal boratlar ile yapılan çalışmada, ekimolar miktarlardaki sülfürik asit ile alkali borat karışımı 100-250 °C' de ısıtılarak su içeriğinin % 50' si giderilmektedir. Daha sonra 1000 °C' de ergitilen karışım yoğunlukları farklı olan iki tabakaya ayrılmaktadır. Üst tabakanın % 94.5 B₂O₃ ve % 3.6 Na₂O içerdiği tesbit edilmiştir. Başlangıçtaki kurutma yapılmadığı takdirde B₂O₃ içeriği % 93.3, Na₂O içeriği % 3.8 olmaktadır. Alttaki tabaka ise Na₂SO₄' den oluşmaktadır (Brit, 1969).

3.2.1.3 Amonyum pentaborattan bor oksit üretimi

Bu yöntemle bor mineralleri sülfürik asit kullanılmadan bor oksit ve türevlerine dönüştürülebilmektedir. Boraks ve amonyum klorürün reaksiyonu ile elde edilen amonyum

pentaboratın termal olarak bozundurulması sonucu amonyak ve bor oksit meydana gelmektedir.

3.2.1.4 Bor esterlerinden bor oksit üretimi

Zaborski tarafından yapılan çalışmada, borik asitin etil alkol ile esterleştirilmesini takip eden rektifikasyon, hidroliz ve vakum dehidratasyonu işlemleri ile yüksek saflıkta bor oksit elde edilmiştir (Zaborski ve Prezem, 1971).

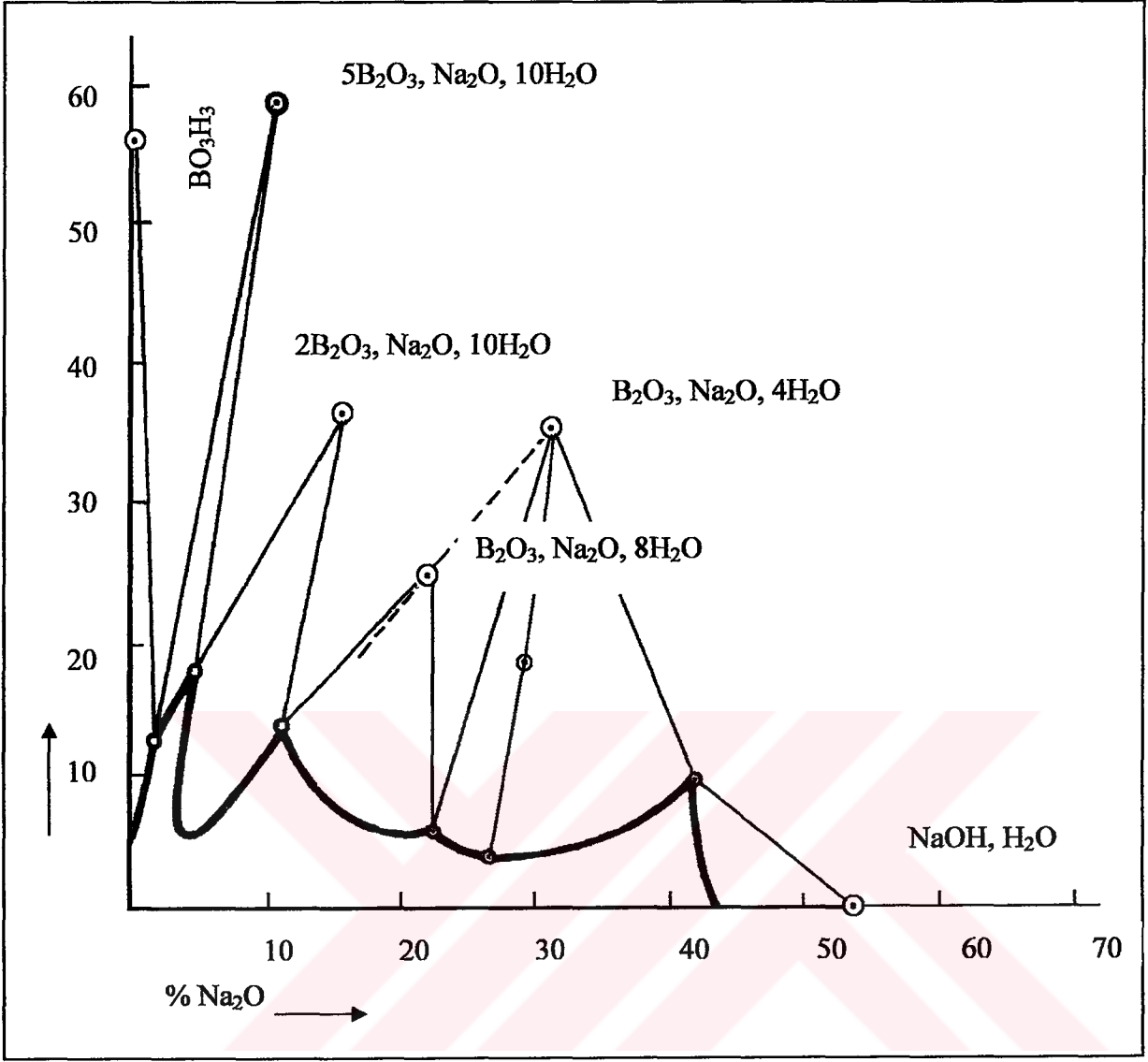
3.3 Sodyum Boratlar ve Genel Özellikleri

Na_2O . B_2O_3 . H_2O üçlü sistemleri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altında borik asit ve sodyum hidroksitin çeşitli hidratlarının dışında yedi borat fazının var olduğu saptanmıştır. Ancak belirli sıcaklık sınırları içinde bulunan bu fazlar Çizelge 3.4' de verilmektedir (Ullman Encyclopadie, 1974).

Çizelge 3.4 Yedi borat fazı

Borat Fazı	Na_2O . B_2O_3 . H_2O Üçlü Sistemi
1:5 Borat Dekahidrat	Na_2O . $5\text{B}_2\text{O}_3$. $10\text{H}_2\text{O}$
1:2 Borat Dekahidrat	Na_2O . $2\text{B}_2\text{O}_3$. $10\text{H}_2\text{O}$
1:2 Borat Pentahidrat	Na_2O . $2\text{B}_2\text{O}_3$. $5\text{H}_2\text{O}$
1:1 Borat Oktahidrat	Na_2O . B_2O_3 . $9\text{H}_2\text{O}$
1:1 Borat Tetrahidrat	Na_2O . B_2O_3 . $4\text{H}_2\text{O}$
1:1 Borat Monohidrat	Na_2O . B_2O_3 . H_2O
2:1 Borat Monohidrat	$2\text{Na}_2\text{O}$. B_2O_3 . H_2O

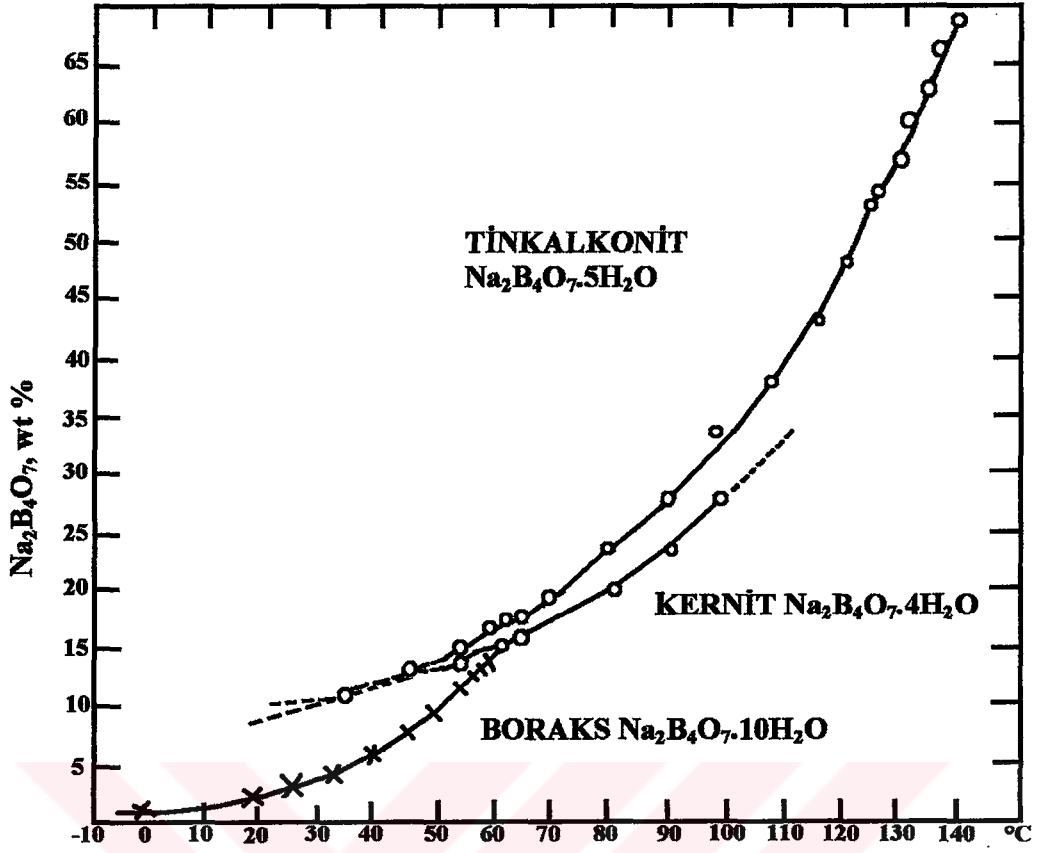
Yatay eksenini ağırlıkça % Na_2O ve dişey eksenini % B_2O_3 miktarını gösteren Şekil 3.3' de Na_2O . B_2O_3 . H_2O sisteminin $30\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki sıcaklık izotermi verilmektedir. Koyu renkli çizgilerle gösterilen eğri doygun çözeltileri, bunların altında kalan kısım ise doymamış çözeltileri ifade etmektedir. Tepe noktaları ise bileşimleri belirtilen katı fazları göstermektedir.



Şekil 3.3 Na₂O. B₂O₃. H₂O sisteminin 30 °C' deki sıcaklık izotermi (Handbuch, 1928)

Tepe noktalarının altında kalan alanda çözelti ve tepe noktasına denk gelen katı faz bir arada bulunmaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi boraks çözeltisine, NaOH ilavesi çözünürlüğü önce azaltmakta sonra arttırmaktadır.

Borat hidratların çözünürlük eğrileri ise Şekil 3.4' de gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere boraksın çözünürlüğü sıcaklık arttıkça artmaktadır. Penta ve dekahidratların çözünürlük eğrileri 60,6 – 60,8 °C civarında kesişmektedir. Buradan 100 °C' de doymuş boraks çözeltisinin 60 °C' ye soğutulması halinde boraks pentahidratın, aynı işlemin daha düşük sıcaklıklarda tekrarlanması halinde ise boraks dekahidratın kristalleneceği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.4 Borat hidratların çözünürlük eğrileri (Handbuch, 1966)

3.3.1. Disodyum tetraborat dekahidrat

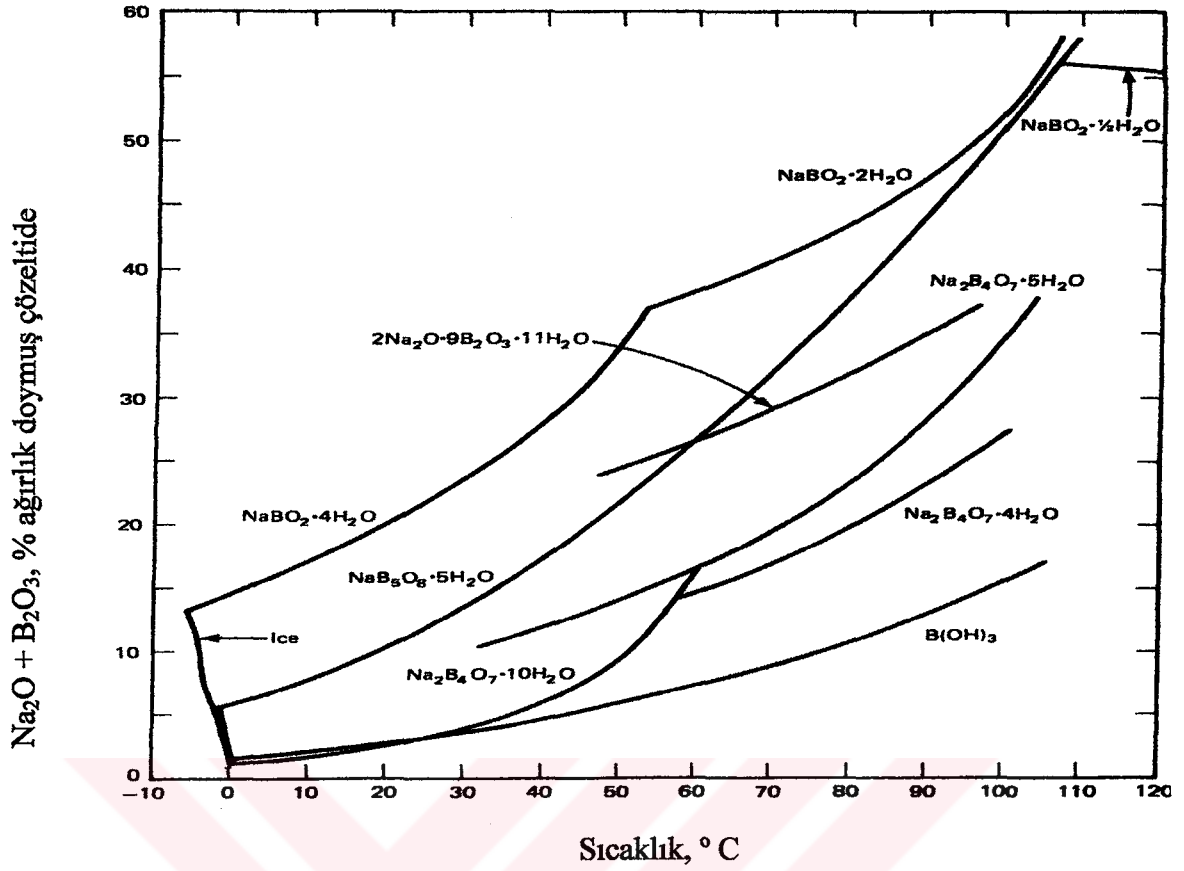
Teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerden biri, disodyum tetraborat dekahidrat olarak ta adlandırılan boraks dekahidrattır. Tabiatta tinkal minerali olarak bulunur. Boraks dekahidrat' a ait kimyasal ve fiziksel özellikler Çizelge 3.5' te verilmektedir.

Çizelge 3.5 Boraks dekahidrat'ın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Yapısal formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Bilinen adı	Boraks minerali (Tinkal)
Formül ağırlığı	381,36 g
Kristal sistemi	Monoklinik
Özgül ağırlığı	1.715 g/cm ³
Özgül ısısı	1.611 kJ/kg K - 0.385 kcal/g °C (25-50 °C' de)
Oluşum ısısı	-6.2643 MJ/mol (-1497,2 kcal/mol)
Sertliği	2- 2.5 Mohs
B ₂ O ₃ içeriği	% 36,6
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi, şeffaf.
Çizgi rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı
Dizininim	{100} mükemmel

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olan tinkal bileşiminde bulunan bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilmektedir. Kristal yapısı, çekirdeklenmesi ve büyüme oranı; inorganik ve yüzey aktif organik değiştiricilere karşı hassastır (Randolp ve Puri, 1971). $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözünürlük-sıcaklık eğrisi Şekil 3.5' te verilmiştir. Penta ve dekahidratların çözünürlük eğrileri 60,6-60,8 °C' de kesişmektedir. Şekil 3.5' te bahsedilen sıcaklığın üzerindeki değerlerde doymun bir çözelti ilavesi ile dekahidratın çözündüğü, pentahidratın kristalize olduğu ve bu sıcaklığın altında ise tersi bir durumun gerçekleştiği gösterilmektedir.

Bu geçiş sıcaklığı inorganik tuzların çözeltilerinde daha da düşürülebilir, örneğin doymun sodyum sülfat çözeltisinde 49,3 °C' de ve sodyum klorit çözeltisinde 39,6 °C' de. Boraks için çözünme ısısı yaklaşık 283 kJ/Kkg olarak belirlenmiştir (Salentine, 1983).



Şekil 3.5 Borik asit, boraks, sodyum pentaborat ve sodyum metaboratın çözünürlük-sıcaklık eğrileri (Nies ve Hulbert, 1967).

Çizelge 3.6' da gösterildiği gibi boraks çözeltisine ait pH değerleri, konsantrasyonun artışı ile artarken sıcaklığın artması ile azalmaktadır.

Çizelge 3.6 Sulu borat çözeltilerinin farklı konsantrasyonlara göre pH değerleri

Bileşikler	Konsantrasyon Değerleri, Ağırlık %						
	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	10,0	15,0
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	9,2	9,2	9,2	9,2	9,3	---	---
$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	---	---	8,5	8,5	8,1	7,6	7,3
$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	---	---	8,5	8,4	8,1	7,6	7,3
$\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	10,5	10,8	11,0	11,2	11,4	11,8	11,9

Boraks çözeltisinin organik çözeltilerdeki çözünürlüğü Çizelge 3.7' de verildiği gibidir.

Çizelge 3.7 Boraks dekahidrat ve boraks pentahidratın organik solventlerdeki çözünürlük değerleri

Solvent	Sıcaklık, °C	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Gliserol, % 86.5	20	47.1	-----
Gliserol, % 98.5	20	52.6	-----
Etilen glikol	25	41.6	31.2
Dietilen glikol	25	18.6	10.0
Propilen glikol	25	-----	21.9
Metanol	25	19.9	16.9
Aseton	25	0.60	-----
Etil asetat	25	0.14	-----

Boraks 50°C' ye ısıtıldığında, dekahidrat tersinir olarak suyunu kaybedip pentahidrat ve su buharına dönüşür. Farklı sıcaklıklardaki bu geçiş için dengedeki buhar basınçları Çizelge 3.8' de verilmektedir (Menzel ve Schulz, 1940).

Çizelge 3.8 Boraksın farklı sıcaklıklardaki denge buhar basınç değerleri

Sıcaklık (°C)	Denge Buhar Basıncı (kPa-mmHg)
15	0.933 kPa (7,0 mmHg)
19.8	1.33 kPa (10,0 mmHg)
25	1.87 kPa (14,0 mmHg)
59	133.0 kPa (133,0 mmHg)

Eğer dekahidrat 50 °C' nin üzerine ısıtılmasıysa 20 °C' de 0,213 kPa (1,6 mmHg) buhar basıncı oluşur. Dekahidrattan pentahidrata her mol su buharı için dehidrasyon ısısı 54,149 kJ iken dekahidrattan tetrahidrata 54,074 kJ' dir. Tek bir boraks kristalinde yapılan X-Ray Difraksiyon çalışması sonucunda boraksın kristal yapısının Na₂[B₄O₅(OH)₄].8H₂O formülüne uyduğu belirlenmiştir. Sodyum iyonları 8 mol kristalize su ve 2 mol su hidroksil grubu bünyesinde olarak iki şekilde su tutmaktadır. Boraks'ın farklı ısıtma hızları için DTA-TG analizleri yapılmış, yaklaşık 72 °C ve 150 °C' de geniş endotermik bulunduğu, diğer geçiş

noktalarının ise 110 °C ve 168 °C' lerde olduğu bulunmuştur. Boraksın DTA ve TG analiz sonuçları Çizelge 3.9'de verilmektedir (Pişkin, 1983).

Çizelge 3.9 Boraks dekahidrat'ın termik dehidrasyonu

Sıcaklık (°C)	Dehidrolanmış Su Miktarı (mol)
25	0,1
65	4
72	6
110	8,39
150	9,35
168	9,6

3.3.2 Disodyum tetraborat pentahidrat

Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat tabiatta, boraksın atmosferde dehidrasyonu sonucunda oluşan birikintiler halinde bulunur. Tinkalkonit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.10'da verilmektedir.

Çizelge 3.10 Tinkalkonit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapısal bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	286,78 g
Kristal sistemi	Trigonal; rombedral kristal yapı
Özgül ağırlığı	1.880 g/cm ³
Kristalografik	1,912 g/cm ³
Özgül ısısı	1.32 kJ/kg K - 0.316 kcal/g°C
Oluşum ısısı	-4.7844 MJ/mol (-1143,5 kcal/mol)

Tinkalkonite ait sudaki çözünürlük değerleri Şekil 3.5, çözelti pH' ı Çizelge 3.6' da ve organik çözücülerdeki çözünürlüğü de Çizelge 3.7' de verilmektedir.

Sudaki çözünme ısısı belirlenmiştir. Pentahidratın sulu çözeltisi, tetrahidrata göre (kernit) 58.2 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ve boraks dekahidrata göre 60,6 - 60,8 °C' nin altındaki sıcaklıklarda yarı kararlıdır. Kernit doygun çözeltisi birkaç gün boyunca kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa ısıtıldığında yavaşça kristalize olmaktadır (Menzel ve Schulz, 1940).

3.3.3 Disodyum tetraborat tetrahidrat

Doğada kernit minerali olarak bulunan ve yapısal formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan disodyum tetraborat tetrahidrat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.11'da verilmektedir. Kernitin yapısı, altı gruplu halkadan oluşan bu $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]_n^{2n-}$ iyonunun sonsuz paralel zincirlerinden oluşmaktadır. Kristal yapısı mükemmel yarıklara sahiptir ve öğütüldüğünde ince uzun parçalar oluşturmaktadır (Giese, 1973).

Çizelge 3.11 Disodyum tetraborat tetrahidrat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Giese, 1973)

Yapısal bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	273,27 g
Kristal sistemi	Monoklinik
Özgül ağırlığı	1.908 g/cm ³
Özgül ısısı	1.2 kJ/kg K - 0.287 kcal/g°C civarında.
Oluşum ısısı	-4.4890 MJ/mol (-1072,9 kcal/mol).

Kernit çözeltileri 58.2 °C' den 95 °C civarına kadar ısıtıldığında kararlı fazda olup, kristalizasyon hızı pentahidrattan daha yavaştır. Doygun borat çözeltilerinin geliştirilmesiyle geniş kernit kristalleri yavaşça büyümektedir (Nies ve Hulbert, 1967).

3.3.4 Disodyum tetraborat

Çizelge 3.12' de fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmekte olan susuz boraks renksiz ve çok sert bir kristaldir. Boraks hidratların 600-700 °C' de dehidratasyonu ile stabil yapıda susuz boraks üretimi sağlanmaktadır (Doonan ve Lower, 1978).

Çizelge 3.12 Disodyum tetraborat fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapısal bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
Formül ağırlığı	201,21 g
Kristal sistemi	Trigonal, rombedral kristal yapı
Özgül ağırlığı	2.367 g/cm ³ (cam), 2.27 g/cm ³ (∞ kristal form)
Özgül ısısı	1.2 kJ/kg K - 0.287 kcal/g°C civarında
Oluşum ısısı	Cam; -3.2566 MJ/mol (-778,34 kcal/mol) ∞-Kristalin; -3.2767 MJ/mol (-783,2 kcal/mol)
Kristal yapısı	Camsı ve bir çok farklı kristal formda bulunur

Susuz camsı boraks, boraks ve tinkalkonite göre daha yavaş bir şekilde çözünmektedir. Çok ince bölünmüş disodyum tetrahidrat metanol'de % 16,7 ve etilen glikol içerisinde % 30 oranında çözünmektedir. Kristal susuz boraks 300 °C' de nemli havada bir miktar su almaktadır. 700 °C civarında tekrar susuz hale gelerek 742,5 °C' de de erir (Coltoon ve Brooker, 1958).

3.3.5 Disodyum oktaborat tetrahidrat

Ağırlıkça % 66,3 B₂O₃ içeren ticari disodyum oktaborat tetrahidratın kimyasal formülü; Na₂B₈O₁₃.4H₂O veya Na₂O.4B₂O₃.4H₂O şeklinde gösterilmektedir. Kristalin boratların çözünmesiyle oluşan ve yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla vizkoz, aşırı doygun çözeltiler oluşturan bu ürün sıcaklık azalması olmaksızın hızlı bir şekilde suda çözünür. Konsantrasyon arttıkça çözelti pH' ı azalmaktadır (Çizelge 3.6).

3.3.6 Sodyum pentaborat pentahidrat

Sodyum pentaborat mol oranı 0.2 olan Na₂O:B₂O₃ çözeltisinden kolaylıkla kristalize olabilir. Sudaki çözünürlüğü boraks ve borik asite göre daha fazladır. pH' ı çözelti konsantrasyonu ile birlikte azalmaktadır. Sodyum pentaborat pentahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.13' de verilmektedir.

Çizelge 3.13 Sodyum pentaborat pentahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapısal bileşimi	NaB ₅ O ₈ .5H ₂ O veya Na ₂ O.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O
Formül ağırlığı	295,11 g
Kristal sistemi	Monoklinik
Özgül ağırlığı	1.713 g/cm ³

2- 59,5 °C arasında çözeltisi kararlıdır. Sodyum pentaborat pentahidrat kristali atmosferde kararlıdır. Vakumda ısıtıldığında 75 °C' ye kadar kararlıdır ancak 75 °C' nin üzerinde 5 mol suyunun 4' ünü kaybeder .

3.3.7 Sodyum metaborat tetrahidrat

Boraks ve teorik değerden fazla miktarda sodyum hidroksit içeren çözeltinin soğutulmasıyla kolaylıkla oluşan sodyum metaborat tetrahidrat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.14' de verilmektedir.

Çizelge 3.14 Sodyum metaborat tetrahidratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapısal bileşimi	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	137, 86 g
Kristal sistemi	Triklinik
Özgül ağırlığı	1.743 g/cm^3

11,5 ve 53,6 °C arasındaki sıcaklıklarda doymuş çözeltisiyle kararlı fazdadır. 53,6 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda dehidrat, $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kararlı faz haline gelir. Sodyum metaborat tetrahidratın metanol içerisinde 40 °C' deki çözünürlüğü ağırlıkça % 26,4' tür (Coltoon ve Brooker, 1958). Termogravimetrik eğri 130 °C' de 0,5 mol suyun, 140 °C' de 2 mol suyun 280 °C' de 3 mol su ve geri kalan suyun da 800 °C' ye kadar giderildiğini vermektedir (Svares and Grundstein, 1967). Sodyum metaborat atmosferde CO_2 absorplayarak, boraks ve sodyum karbonat oluşturmaktadır. Tetrahidrat kristalleri yaklaşık 54 °C' de kendi kristalizasyon suyunda erir. Tetrahidratın katı hal yapısı, $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ayrı tetrahidrat $\text{B}(\text{OH})_4^-$ gruplarından oluşur (Block ve Perloff, 1963).

3.3.8 Sodyum metaborat dihidrat

Sodyum metaborat dihidrat, 54 °C' nin üzerindeki tetrahidratın sulu formunun ısıtılması, 54-80 °C' de metaborat çözeltisinin kristalizasyonu, veya tetrahidratın vakum altında dehidrasyonu yoluyla hazırlanmaktadır. Sodyum metaborat dihidrat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.15' de verilmektedir. Sıvı içerisinde katının birkaç gün boyunca ısıtılmasıyla geniş kristaller büyüebilmektedir. Dihidrat, 53,6 ve 105 °C arasındaki sıcaklıklarda doymuş çözeltisiyle kararlı fazdadır. Yüksek sıcaklıklarda hemihidrat, $\text{NaBO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ formundadır.

Çizelge 3.15 Sodyum metaborat dihidrat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapısal bileşimi	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	101, 83 g
Kristal sistemi	Triklinik
Özgül ağırlığı	1.909 g/cm^3

Dihidratın sudaki çözünürlüğü Şekil 3.5 ve Çizelge 3.7' de, konsantrasyonla birlikte pH değerleri da Çizelge 3.6 verilmektedir. Dihidratın etanol içerisindeki çözünürlüğü; kaynama sıcaklığında ağırlıkça % 0,3 olup metanol içerisinde ise 22 °C' de % 17,8, 40 °C' de % 19,5 ve 60 °C' de % 24,6' dır (Coltoon ve Brooker, 1958).

Oda sıcaklığında suyunu yavaşça kaybeden dihidratın, $\text{NaBO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ' ya dehidratasyon ısısı 58.1 kJ/mol (13.9 kcal/mol) H_2O su olarak hesaplanmıştır. Sodyum metaborat dihidrat sodyum karbonat ve boraks üretmek için atmosferik CO_2 ile reaksiyon verir. Tetrahidratın erime noktası 54 °C' de sodyum metaborat dihidratta ise 90 – 95 °C civarındadır.

3.3.9 Sodyum perborat hidrat

Peroxi boratlar genelde perborat anyonun BO_3^- gibi yazıldığı perboratlar olarak bilinir. X-Ray kristal yapısı dimerik anyon $[(\text{HO})_2\text{B}(\text{O}_2)_2\text{B}(\text{OH})_2]^{2-}$ içerdiklerini göstermektedir (Corrondo ve Skapski, 1978). Sodyum perborat hidrattaki, $\text{NaBO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ formülündeki x 1,3 ve 4 değerlerini alabilmektedir. Deterjanlarda ağartma ajanı olarak sadece mono- ve tetrahidratların ticari önemliliği bulunmaktadır. Sodyum perborat hidrat'lar tetra-, tri- ve mono hidrat olarak üç grupta incelenmektedir.

3.3.9.1 Sodyum perborat tetrahidrat

Yapısında ağırlıkça % 10,4 aktif oksijen bulunmaktadır. Kendi hidrasyonun suyunun içinde çözünmesi ile 63 °C' de erir ve 250 °C' ye ısıtıldığında hızlı bir şekilde ve tamamen bozularak oksijen ve sodyum metaborata dönüşmektedir. Ağartıcı olarak kullanımında önemli olan sudaki parçalanmasıdır. Bu parçalanma katalizör ilavesi veya sıcaklığın yükseltilmesi ile hızlandırılır.

Çizelge 3.16 Sodyum Perborat Tetrahidrat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapısal bileşimi	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2 \cdot \text{B}_2(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Triklinik
Oluşum ısısı	Kristal formda; -2112 kJ/mol (-504 kcal/mol) 1M Çözelti için; -921 kJ/mol (-220.2 kcal/mol)

Oda sıcaklığında çözeltileri kararsız olup bir stabilizör bulunmadığı sürece aktif oksijenini kaybetmektedir. Parçalanma hızı pH ile birlikte artmaktadır. Sudaki çözünürlüğü 20 °C için ağırlıkça % 2,5 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 29 °C için % 3,6' dır (Frances, Biscans ve Laguerie, 1990). Sodyum perborat tetrahidratın ticari olarak hazırlanması; sodyum hidroksit ve boraks pentahidrat ve tetrahidratın kristalizasyonunu takiben hidrojen peroksitten sodyum metaborat çözeltilisinin reaksiyonuyla gerçekleşir. Tetrahidratın tersinir dehidrasyonu ile trihidrat ve monohidrat oluşmaktadır (Chianese, Contaldi, Mazzarotta, 1986).

3.3.9.2 Sodyum perborat trihidrat

Yapısal bileşimi $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olan trikinlik kristal sistemdeki sodyum perborat trihidratın ağırlıkça % 11,4' ü aktif oksijendir (Griffith ve Skapski, 1984). Tetrahidrattan termal olarak daha kararlı olmasının yanısıra olarak kullanılmamaktadır. Trihidrat; tetrahidratın dehidrasyonu veya sodyum metaborat ve hidrojen peroksit çözeltisinden kristalizasyon ile elde edilebilir. 18 °C ile 50 °C arasında trihidrat daha kararlı olmasına rağmen tetrahidrattan daha yavaş kristalize olur. 15 °C' nin altında trihidrat ani bir şekilde tetrahidrata dönüştürülür.

3.3.9.3 Sodyum perborat monohidrat

Kimyasal bileşimi $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2 \cdot \text{B}_2(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{OH})_4$ şeklindedir. Yapısında ağırlıkça % 16 aktif oksijen bulunmaktadır. Ticari olarak tetrahidratın dehidrasyonu ile hazırlanır. Monohidrat yüksek hidratlar olarak aynı peroksi borat anyonuna sahiptir ve bu anyonun susuz sodyum tuzudur. İleri dehidrasyon peroksi boratın bozunması ile sonuçlanır.

3.4 Kalsiyum İçerikli Boratlar ve Genel Özellikleri

Sodyum boratlardan sonra kalsiyum ve kalsiyum-sodyum içerikli boratlar ticari önemliliği bulunan boratlar grubunda yer almaktadır. Kolemanit, üleksit ve probertit bu grubun en önemli mineralleridir.

3.4.1 Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat

Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşan dikalsiyum hegzaborat pentahidrata ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 3.17' de verilmektedir.

Çizelge 3.17 Dikalsiyum hegzaborat pentahidrata ait fiziksel ve kimyasal özellikler

Kimyasal bileşimi	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	411,08 g
Kristal sistemi	Monoklinik, hücre parametreleri $a= 8,74, b= 11,26 c= 6,10\text{Å}, \beta=110^\circ$
Kristal biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli, masif, kompakt, taneli.
Özgül ağırlığı	2,42 g/cm ³
Oluşum ısısı	-3,469 kJ/mol (-0,83 kcal/mol)
Kimyasal bileşiği	% 27,28 CaO , % 50,81 B ₂ O ₃ , % 21,91 H ₂ O.
Sertlik	4,5 Mohs.

DTA ile yapılan çalışmada 400 °C' de kolemanite ait su ayrışmasının tamamlandığı görülmektedir. İkinci endotermik reaksiyon ile kafes değişimi ve yeni kristal oluşumu (yeni kafes oluşumu) kademeli ekzotermik pikler ile görülmektedir. İlk eriyik başlangıcı 960 °C' de ve ana eriyik bölgesi yaklaşık 1100 °C' de oluşmaktadır. Eriyikten az miktarda ve stabil bir fazın kristalizasyonu olduğu ancak ısıtmanın devam etmesi ile tamamen eriyik haline dönüştüğü görülmektedir. Sudaki çözünürlüğü 25 °C' de yaklaşık % 0,1 ve 100 °C' de % 0,38' dir. HCl içerisindeki çözelti sıcaklıkları karardır (Gurevich ve Sokolov, 1976).

Kolemanit ısıtılarak iyonitin ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) doymuş çözeltisine veya diğer daha yüksek hidratlara dönüşmektedir. 480 °C' de bütün suyunu şiddetli bir şekilde kaybeder ve düşük yoğunluklu susuz forma dönüşür (Cipriani, 1958).

3.4.2 Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat

Isıl işlemler altında, hidratlı bor minerallerinden olan üleksit bünyesinde ki kristal suyunu kaybeder ve bu esnada mineralojik yapısal değişimlere maruz kalır.

Çizelge 3.18 Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrata ait fiziksel ve kimyasal özellikler

Kimyasal bileşimi	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	405,23 g
Kristal sistemi	Triklirik , hücre parametreleri : $a=8.73$, $b=12.75$, $c= 6.70 \text{ \AA}$, $\alpha =90^\circ 16'$, $\beta= 109^\circ 08'$, $\gamma=105^\circ 07'$.
Kristal biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli, masif, kompakt, taneli.
Özgül ağırlığı	1,955 g/cm ³
Oluşum ısısı	-3,469 kJ/mol (-0,83 kcal/mol)
Kimyasal bileşiği	% 7,65 Na ₂ O, % 18,85 CaO ,% 42,95 B ₂ O ₃ , % 35,55 H ₂ O
Sertlik	2.5 Mohs.

Üleksitin ısıl bozulması 60-500 °C arasında iki aşamalı dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları şeklinde olup 151 ve 180 °C 'lerde endotermik DTA piki vermektedir. Bu esnada üleksitin yapısı dehidrasyonun ilk aşamasında (60-180 °C) $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, daha sonra dehidrasyonun ikinci aşamasında (151-260 °C) $\text{NaCaB}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristal fazına dönüşmüştür. Bu aşamalı su buharı çıkışı sırasında yapıda çok sayıda mikron boyutlu çatlaklar oluşmuş ve yapı parçalanmadan tane şeklini korumuştur. Oluşan çatlaklar üleksitin

porozite derecesini arttırır. Amorflaşan yapı öncelikle 636 °C' de NaCaB_5O_9 şeklinde kristallenmiş, 855 °C' de ise CaB_2O_4 şeklinde yeniden kristallenip NaB_3O_5 olarak amorf fazda kalmıştır (Şener, 1997).

3.4.3 Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde, ışınal ve lifsi kristaller şeklinde bulunan probertite ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 3.19' da verilmektedir.

Çizelge 3.19 Probertite ait fiziksel ve kimyasal özellikler

Kimyasal bileşimi	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{NaCaB}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	351,19 g
Kristal sistemi	Monoklinik
Özgül ağırlığı	2,14 g/cm ³
B ₂ O ₃ içeriği	% 49.6

Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişen probertitin; 2 kısım üleksit ve 1 kısım borakstan oluşan karışımı yaklaşık 60 °C' de veya boraks ve kalsiyum metaborat çözeltisini 105 °C' de 8 gün ısıtarak hazırlanabilir (Palache, Berman ve Frondell, 1957).

Kristal düzenine göre probertitin yapısal formülü $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Termogravimetrik analizleri incelendiğinde iki mol suyunu 100 °C ve 180 °C arasında yavaş bir şekilde 400 °C' ye kadar kaybettiği görülmektedir.

4. SODYUM BORHİDRÜR, GENEL ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ ve KULLANIM ALANLARI

Alkali metal borhidrürler, ticari önemi en fazla olan tetrahidroboratlar grubunda yer alan en dengeli borhidrürlerdir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri molekül yapılarına bağlıdır. Lityum haricindeki diğer alkali metal borhidrürlerin kristal yapıları yüzey merkezli kübik olup çözeltilerinde tetrahedral BH_4^- iyonu bulunmaktadır.

Alkali metal borhidrürler kuru havada oldukça kararlıdır. Sodyum borhidrür kuru havada 300 °C' de, vakum altında 400 °C' de kararlılık gösterir. Sodyum ve potasyum borhidrürler, 400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda, vakum altında az bir bozunma ile süblimleşirler (Othmer, 1978).

Tetrahidroboratlar grubunda yer alan titanyum, talyum, galyum ve gümüş borhidrürler oda sıcaklığının biraz üzerindeki sıcaklıklarda bozunurlar. Polivalent metallerin borhidrürlerinin kaynama sıcaklıkları oldukça düşüktür. Örneğin alüminyum borhidrürün $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ kaynama sıcaklığı normal şartlarda 44,5 °C' dir ve havada patlayarak hidroliz olur. Uranyum borhidrür $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ ise, 530 Pa (4 torr)' da ve 61 °C' de kaynamaktadır.

Çizelge 4.1 Alkali metal borhidrürlere ait bazı özellikleri (Othmer, 1978)

Özellikler	Li(BH ₄)	Na(BH ₄)	K(BH ₄)	Rb(BH ₄)	Cs(BH ₄)
Kaynama noktası (°C)	268	505	585		
Bozunma sıcaklığı(°C)	380	315	584	600	600
Yoğunluk (g/cm ³)	0,68	1,03	1,17	1,71	-2,40
Refraktif indeks		1,547	1,490	1,487	1,498
Kristal enerjisi (kj/ mol)	792,0	697,5	657	648	630,1
ΔH° (kj/ mol)	-184	-183	-243	-246	-264
S°_{298} (j / mol.K)	-128,7	-126,3	-161	-179	-192

4.1 Sodyum Borhidrür ve Genel Özellikleri

4.1.1 Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sodyum borhidrür, aldehit ve ketonları da içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar ile ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal proseslerdeki karbonil ve peroksit empuritelerinin uzaklaştırılmasında da saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50' sinden fazlasını sodyum borhidrür oluşturmaktadır. Ayrıca sodyum borhidrür fazla miktarda yoğunlaştırılmış hidrojenin güvenli olarak taşınmasına ve depolanmasına olanak sağlayan bir bileşiktir. Bu nedenle, özellikle son yıllarda yakıt hücreleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmiştir (Bilici, 2004). Katı halde bulunan sodyum borhidrüre ait fiziksel özellikler Çizelge 4.1' de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Katı haldeki sodyum borhidrürün fiziksel özellikleri (Davis, Mason ve Stegeman,1949)

Özellikler	Katı Sodyum BorHidrür
Kimyasal formülü	NaBH ₄
Moleküler ağırlığı	37,84 g/mol
Teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça)	% 10,60
Erime noktası	500 °C (2-6 atm H ₂ basıncında) 505 °C (10 atm H ₂) 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda (vakum altında)
Termal kararlılık	400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda alev almaz. Havada olabilecek herhangi bir kıvılcımdan alev alır, yanıcıdır.
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6.15 Å°)
Yoğunluk	1,074 g/cm ³
Görünür hacimsel yoğunluğu	0,6 kg/l
Rengi	Beyaz

Katı halde bulunan sodyum borhidrür;

- 1) Kuru havada kararlı olup nemli havada çok yavaş reaksiyon verir,
- 2) 400 °C' nin üstünde ve vakum altında ısıtıldığında yapısında fark edilebilir bir bozunma gözlenmez,
- 3) Yüksek sıcaklıklara ısıtılmadıkça havada tutuşmaz ve suda iyi çözünür,
- 4) Suyla reaksiyonundan serbest hidrojen oluşur, eğer su oda sıcaklığında veya altında ise hidrojenin serbest kalması yavaştır. Eğer su soğuk ise geniş oranlardaki borhidrit düşük sıcaklıklardaki suyun buharlaştırılmasıyla geri kazanılabilir (Schlesinger, 1945).

Sodyum borhidrüre ait termodinamik özellikler Çizelge 4.3' yer almaktadır.

Çizelge 4.3. Sodyum borhidrürün termodinamik özellikleri (Johnston ve Hellet, 1953)

NaBH₄	Fonksiyon	Değerler
Serbest oluşum enerjisi	ΔF°_{298}	-30.1 kcal/mol
Oluşum ısısı	ΔH°_{298}	-45.53 kcal/mol
Entropi	S°	+24.26 cal/°mol
Isı kapasitesi	C_p°	+20.67 cal/°mol
Serbest iyonlaşma enerjisi $\text{NaBH}_4 (\text{katı}) = \text{Na}^+ + \text{BH}_4^-$	ΔF°_{298}	5660 cal/mol

Borhidrit BH_4^- iyonunun termodinamik özellikleri Çizelge 4.4' de verilmektedir.

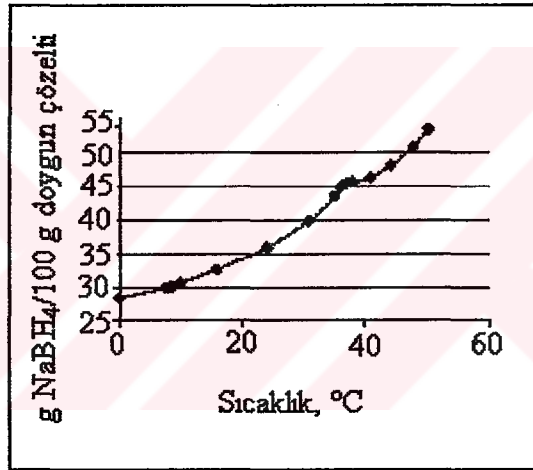
Çizelge 4.4 Borhidrit BH_4^- iyonunun termodinamik özellikleri (Johnston ve Hellet, 1953)

Borhidrit iyonu BH_4^- (sulu)	Fonksiyon	Değerler
Serbest oluşum enerjisi	ΔF°_{298}	+28.6 kcal/mol
Oluşum ısısı	ΔH°_{298}	+12.4 kcal/mol
Entropi	S°_{298}	+25.5 cal/°mol
Hidroliz $\text{BH}_4^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}(\text{sıvı}) \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{H}_2(\text{g})$	ΔF°_{298}	-88.8 kcal/mol
Oksidasyon $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	ΔF°_{298} E°_{298}	-228,9 kcal/mol +12.4 V

4.1.2 Sodyum borhidrürün çözünürlüğü

Sodyum borhidrürün farklı çözeltilerde, farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerleri belirlenmiştir. Genel olarak sodyum borhidrür hidroksi veya amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki çözünürlüğü diğer çözeltilerden farklı olarak sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Çizelge 4.1' de sodyum borhidrürün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerleri (g/100g çözücü) olarak verilmektedir.

Sodyum borhidrürün çözünürlüğü için en fazla kullanılan çözücü sudur ve farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlük değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.1' de NaBH_4 ve $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' nin iki kristal formu için denge sıcaklık değerleri gösterilmektedir. $36,4^\circ\text{C}$ sıcaklığının altındaki eğri dihidratın ve $36,4^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde anhidrit NaBH_4 ' ün çözünürlüğü gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürün sudaki çözünürlüğü (Jensen, 1954)

Çizelge 4.5 Sodyum borhidrürün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri (g/100 g çözücü)
(Johnston ve Hellet, 1953)

Çözücü	Çözücünün kaynama sıcaklığı (°C)	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g/100 g çözücü)
Su	100	0	25
Sıvı amonyak	-33,3	33,3	104
Metil amin	-6,3	-20	27,6
Etil amin	16,6	17	20,9
n-Bütilamin	77,8	28	4,9
Pridin	115,3	25	3,1
Dimetilformamid	153	20	18,0
Etilendiamin	118	75	22
Asetonitril	80,1	28	2
Etanol	78,5	20	4
Etilen glikol mono etil eter	125	25	16,7
Dietilen glikol mono etil eter	193	25	16,3
Etilen glikol dimetil eter (monoglim)	85	20	0,8
Dietilen glikol dimetil eter (diglim)	162	25	5,5
Trimetilen glikol dimetil eter(triglim)	216	25	8,7
Tetrahidrofuran	65	20	0,1
Dimetil sulfoksit	189	25	5,8

Sodyum borhidrürün çözünmediği durumlarda indirgenmeyi etkilemek için kullanılan organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilmektedir. Genel olarak sodyum borhidritin her molü için iki mol su gereklidir. Ancak, bazı hallerde, tetraetilamonyum borhidrit gibi organik bor hidritler oldukça kuvvetli çözünürlüğü nedeniyle daha etkili olmaktadır. Polar olmayan çözücülerde, silika jel, alümina, zeolit gibi katı destekleyici maddeler üzerinde NaBH_4 ' ün kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir.

4.1.3 Sodyum borhidrürün kararlılığı

Sodyum borhidrür termal olarak çok kararlıdır. Vakum altında veya hidrojen atmosferinde $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır. Sodyum borhidrür havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayıp yavaşça bozunarak hidrojen ve sodyum metaborat oluşturan dehidrat kompleksine dönüşür. Dolayısıyla havadaki bozunma hem sıcaklık hem de nemin bir fonksiyonudur. Genel olarak yüksek reaksiyon sıcaklıkları borhidritin indirgen kimyasına olumlu yönde etki etmektedir.

Sodyum borhidrürün sudaki kararlılığı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Sıcaklığın artması ve pH' ın azalması denklem (4.1)'de hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır [4].



Borhidritler, bazik karakterli olduklarından konsantrasyon değerleri yükseldikçe çözeltilerinin kararlılıkları artmaktadır. Çizelge 4.6' da NaBH_4 ' ün $24\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki farklı konsantrasyonlarına ait pH değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.6 $24\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki NaBH_4 çözeltisinin pH değerleri

Sodyum Borhidrürün Konsantrasyonu	pH
1,000 M	$10,48 \pm 0,02$
0,100 M	$10,05 \pm 0,02$
0,010 M	$9,56 \pm 0,02$

Sulu NaBH_4 çözeltisinin bozunma hızı aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulunabilmektedir (Prokopcik vd., 1970).

$$\text{Log } 10 t_{1/2(\text{dak})} = \text{pH} - (0.034T - 1.92) \quad (4.2)$$

Bu tepkimede $t_{1/2}$ dakika olarak verilen yarılanma süresi ve T (K) ise sıcaklığı göstermektedir. Çizelge 4.7' de 25 °C' de sodyum borhidrürün sulu çözeltilerinin pH değişimi ile yarılanma süreleri arasındaki ilişki verilmektedir.

Çizelge 4.7 pH-SBH'ün yarılanma süresi (Mochalov vd., 1965)

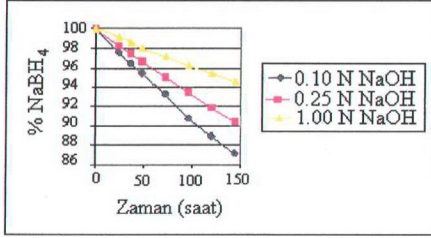
PH	NaBH ₄ yarılanma süresi
4,0	0,0037 sn.
5,0	0,037 sn.
5,5	0,12 sn.
6,0	0,37 sn.
7,0	3,7 sn.
8,0	36,8 sn.
9,0	6,1 dak.
10,0	61,4 dak
11,0	10,2 h
12,0	4,3 h
13,0	42,6 gün.
14,0	426,2 gün.

Sodyum borhidrürün sudaki hidrolizi pH değerini arttırmakta ve bu artış NaBH₄' ün bozunma hızını azaltmaktadır. 0,01 M NaBH₄ çözeltisinin başlangıç pH değeri olan 9,6 hidroliz sırasında 9,9 olmaktadır.

4.1.4 Sodyum borhidrürün kararlılığını etkileyen parametreler

4.1.4.1 pH' ın etkisi

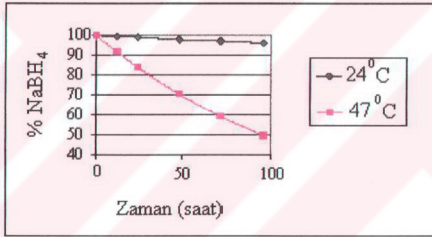
Sodyum hidroksit ilavesi sulu sodyum borhidrit çözeltisinin kararlılığını arttırmaktadır. 12,9-13,8 gibi yüksek pH aralığı depolama koşulları için uygundur.



Şekil 4.2 pH'ın NaBH_4 çözeltilerinin kararlılığı üzerindeki etkisi (Jensen, 1954)

4.1.4.2 Sıcaklığın etkisi

Şekil 4.3' de gösterildiği gibi sıcaklık artışı sodyum borhidrürün sulu çözeltisindeki kararlılığını azalmaktadır. Bu durum daha fazla kostik ilave edilerek veya sodyum borhidrit konsantrasyonunu artırarak dengelenmektedir. Şekil 4.3' de 0,1 M NaBH_4 ' ün 24 ve 47 °C' lerde bazik çözeltisinin (1N NaOH) kararlılığı gösterilmektedir.



Şekil 4.3 0,1M NaBH_4 çözeltisinin 1N NaOH çözeltisindeki kararlılığı (Jensen, 1954)

4.1.4.3 Katalizörlerin etkisi

Soy metaller, bakır, nikel ve kobalt boritler; borhidrit iyonunun hidrolizini katalizlemektedir. Katalizör, çözeltideki uygun metal tuzunun bor hidrit tarafından indirgenmesi ile oluşmaktadır (Jensen, 1954).

4.1.5 Alkol çözeltisinde NaBH_4 ' ün kararlılığı

Sodyum borhidrür katılım reaksiyonu nedeniyle metanol, etanol ve etilen glikol gibi düşük molekül ağırlıklı primer alkoller ve asidik alkollerde (fenol) kararsızdır.

Sodyum borhidrür daha yüksek moleküler ağırlıklı primer alkoller ile reaksiyona girmektedir. Daha düşük alkollerdeki kararsızlığı, sulu çözeltilerde olduğu gibi baz eklenerek ortadan

kaldırılabilir. Yapılan çalışmalar sonucunda 2N sodyum hidroksit varlığında etanolde, 24 °C sıcaklıkta sodyum borhidrürün 144 saatte sadece % 5,7' sinin bozunduğu görülmüştür (Jensen, 1954).

4.1.6 NaBH₄' ün farklı çözücülerdeki kararlılığı

Organik çözeltilerde, sodyum borhidrür çözeltilerinin kararlılığı oluşabilecek hidroliz miktarına bağlıdır. Pridin ve dioksan gibi hidrolize uğramayan çözeltilerde sodyum borhidrür oldukça kararlıdır. Su miktarının belli bir değerde olması ile hidroliz olayı meydana gelmekte ve bu durum kararlılığa etki edebilmektedir. Sodyum borhidrürün sulu çözeltisinin dimetil formamit ile tehlikesiz bir şekilde kullanımının gerçekleşmesine karşın, doymuş bir çözelti ve sonucunda ortaya çıkan yanıcı gazların aniden alev almasını kapsayan şiddetli egzotermik bir reaksiyonun oluşabileceği bildirilmektedir (Chem. and Eng. News, 1979).

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sıcaklığa bağlı emilim süresinden sonra dimetilformamidin (DMF) trimetil amine indirgendiği konsantre çözeltilerde kaçak reaksiyonların olduğu gözlenmiştir. Sodyum borhidrürün iyi bir çözücüsü olarak bilinen asetamid benzer şartlar altında şiddetli reaksiyon vermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, DMF' nin sodyum borhidrür için yüksek konsantrasyon ve sıcaklık değerleri için güvenli bir çözücü olmadığı bulunmuştur. Bunun yerine daha güvenli bir çözelti olan dimetil asetamidin kullanımı gerçekleştirilmektedir.

4.1.7 Sodyum borhidrürün reaktifliği

Katı halde bulunan sodyum borhidrürün konsantre oksitleyicilerle teması halinde şiddetli ve patlayıcı tepkimeler oluşmaktadır. Asidik ortamlar altında veya konsantre asitlerle kuvvetli reaksiyonlar verir. Bu reaksiyonlar esnasında hidrojen gazı ve ısı açığa çıkmaktadır. Ayrıca borhidrür ihtiva eden çözeltiler, içerisinde geçiş metal tuzları veya ayrılmış çökeltiler bulunması halinde hidrojen açığa çıkarmak üzere reaksiyon oluşturmaktadırlar.

Katı sodyum borhidrürün; ayrışma ile meydana gelen hidrojen aleve maruz kalması durumunda yanmakta ve bu yanma hidrojen dönüşümü tamamlanana kadar sürmektedir. Ayrıca katı sodyum borhidrürün havadaki nem ile reaksiyonu sonucu yavaş bir şekilde hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Aseton ve metanol gibi bazı organik çözücüler katı sodyum borhidrür ile kuvvetli reaksiyon vermektedirler. % 2-5 NaBH₄ içerikli poligliserol ve % 7 NaBH₄' ün üzerinde içeriğe sahip formamid gibi çözeltilerde ısı ve hidrojen gazı üretimi gerçekleşmektedir.

Sodyum borohidrür çözeltileri konsantre oksitleyicilerle temas halinde şiddetli veya patlayıcı tepkime verirler. Kuvvetli asitlerle veya asidik ortamlar altında da ısı ve hidrojen gazı üreteren kuvvetli reaksiyonlar oluşmaktadır. Ayrıca borohidrür ihtiva eden çözeltiler; içerisinde geçiş metal tuzları veya ayrılmış metalik çökeltilerle temas etmesi halinde hidrojen açığa çıkarmak üzere reaksiyona girerler.

Sodyum borohidrür çözeltileri, çözeltide bulunan sodyum hidroksite bağlı olarak alüminyum ile şiddetli reaksiyon oluşturmaktadır. Buna ek olarak, akrilonitril ve etilen oksit gibi alkali şartlarda polimerizasyona hassas olan madde, sodyum borohidrür çözeltisi ile temas ettiğinde polimerize olabilir. Bu çözelti ayrıca amonyak ile de uyumsuzdur.

Borohidrür ürünlerinin kullanıldığı her durumda bir miktar hidrojen eldesi oluşmaktadır. Oluşan hidrojenin güvenli bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Ortam uygun sıcaklık ve basınç altında oksijen konsantrasyonu % 5' in altına düşene kadar azot ortamında herhangi bir riskin oluşumunu engellemektedir.

4.1.8 Sodyum borhidrürün alev alma özelliği ve giderilmesi

Katı sodyum borhidrür yanma özelliğine sahiptir. Bu ürünler sonucu oluşan yangınlar, sodyum bikarbonat, mono amonyum fosfat esaslı veya eşdeğeri olan kuru kimyasal yangın söndürücülerle kontrol altına alınmalıdır. Su, karbondioksit veya halojen tipi yangın söndürücülerin kullanımı sakıncalıdır. Ayrıca kum, dolomit veya kireç gibi maddelerin yalnızca kuru kimyasal maddelerin yetersiz kaldığı şartlarda kullanımı uygun olabilmektedir.

Sodyum borohidrür çözeltileri yanma özelliğine sahip değildir. Herhangi bir alev alabilme ihtimali ayrışma sırasında üretilen hidrojene bağlıdır. Normal depolama koşullarında aşırı kararlıdır ve yılda % 0,01'den daha az bozunmaya uğramaktadır. Basınç oluşumunu önlemek için, kapalı konteynerlerde % 10 serbest hacim bırakılması gereklidir.

4.2 Sodyum borhidrür üretim yöntemleri

Bor hidrürlerin üretimi ilk defa, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun uçucu bileşimini üretmek amacı ile uranyum borhidrür $U(BH_4)_4$ şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, metal borhidrürler ark prosesi sonucu elde edilen diborandan üretilmiştir. Daha sonraki çalışmalarla, daha pratik ve uygun üretim yöntemleri geliştirilmiştir (Herbert, 1962).

Sodyum borhidrürün ticari olarak yapılan üretimleri incelendiğinde, bir mol sodyum borhidrür için dört mol sodyuma ihtiyaç olduğu görülmektedir. Kimyasal reaksiyonun ana girdilerinden olan metalik sodyumun fiyatı, maliyeti oldukça arttırmaktadır. Bu nedenle

sodyum borhidrür eldesinde farklı üretim yöntemleri denenmiştir. Ancak Schlesinger Prosesi ve Alman Bayer tarafından geliştirilen yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedir.

4.2.1 Schlesinger prosesi ile NaBH₄ üretimi

Sodyum borhidrür, ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi borik asidin metanol (CH₃OH) ile trimetil borata (B(OCH₃)₃) dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür (NaH) ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir.

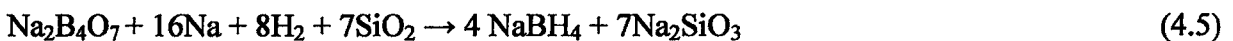


Reaksiyon denkleminde yer alan NaH yerine KH, LiH' in kullanımı ile alkali metal bor hidrürler üretilmektedir. Bu yöntemde 1 mol NaBH₄ üretimi için 4 mol sodyuma gereksinim olması sistemin ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Oluşan ürünler incelendiğinde, reaksiyon için gerekli olan sodyumun % 75' inin yan ürün olan sodyum metoksite dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini engellemektedir. Ayrıca metalik sodyum ve sodyum hidrürün su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı açığa çıkarmaları bu kimyasalların su ile temaslarının önlenmesini gerektirmektedir.

Proseste elde edilen sodyum hidrür ve sodyum metoksit, bir mineral yağ ortamında bulunmaktadırlar. Karışım iki fazlı sulu sodyum hidroksit-sodyum borhidrür-metanol karışımı elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra metanol distilasyon işlemi ile bu karışımdan ayrılmaktadır. Sulu çözelti, ticari özelliği olan bir ürün olmakla birlikte toz sodyum borhidrür ilaç üretiminde ve hidrojen üretimi uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Katı sodyum borhidrür üretimi için bahsedilen işlemlere ek olarak çözüldüden kazanım, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma işlemleri de gerçekleştirilmelidir (Bilici, 2004).

4.2.2. Bayer AG tarafından geliştirilen yöntemle NaBH₄ üretimi

Bayer AG. tarafından geliştirilen bu yöntemde amaç; sodyum borhidrür üretim maliyetini düşürmektir. Yöntemde, susuz boraks (Na₂B₄O₇), kuvars (SiO₂) ve metalik sodyum hidrojen ortamında reaksiyona girmektedir.



Susuz boraks ve silis döner bir ergitme fırınına beslenerek sodyum borosilikat camı elde edilir. Soğutulan borosilikat camı merdaneli değirmende çok ince öğütülmekte ve yaklaşık 3 atm hidrojen basıncına sahip bir kapta 450-500°C arasındaki sıcaklıkta sodyum ile reaksiyona sokulmaktadır. Elde edilen ürün karıştırmalı bir kapta sulu amonyak ile reaksiyona sokularak sodyum borhidrür çözeltiliye alınmaktadır. Amonyakın çözeltiden uzaklaştırılması ile sodyum borhidrür katı olarak elde edilmektedir (Cooper, 1969).

Ancak, bu yöntemde de 1 mol sodyum borhidrür için 4 mol metalik sodyuma ihtiyaç olduğundan diğer yöntemlere göre önemli bir avantajı bulunmamaktadır. Her iki yöntemde de var olan diğer bir dezavantaj da, sodyum borhidrür üretimi sırasında oluşan sodyum metoksit ve sodyum silikat gibi yan ürünlerdir. Reaksiyon sonunda büyük miktarlarda oluşacak bu ürünlerin ayrılması için daha fazla enerjiye gereksinim duyulduğu, bunun da prosesin maliyetini artırdığı bildirilmektedir (Ortega, 2003).

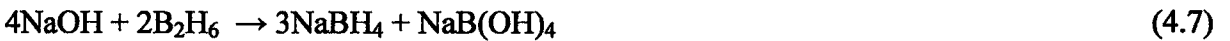
NaBH₄ üretiminde karşılaşılan problemler neticesinde Schlesinger ve Bayer proseslerinde bazı düzenlemeler yapılmış ve farklı çalışmalar geliştirilerek yeni üretim yöntemleri bulunmuştur. Ancak bu yeni yöntemlerin var olan dezavantajları giderilerek endüstriyel ölçekte ekonomik olarak sodyum borhidrür üretimini sağlayacak özelliklere sahip olduklarına dair kesin bilgilere bugün için ulaşılmamıştır (Bilici, 2004).

4.2.3. Bor-Hidrojen bileşiklerinden NaBH₄ üretimi

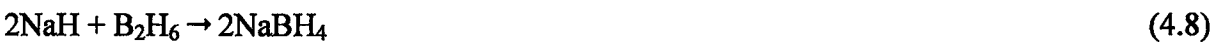
1) Sodyum amalgam ve diboranın aşağıdaki reaksiyona göre dietil eter içerisinde 24 saat sürekli reaksiyonu sonucunda sodyum borhidrür üretilmektedir (Adams, 1964).



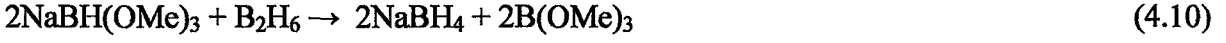
2) Sulu sodyum hidroksit ve diboran çözeltisinden aşağıdaki reaksiyona göre sodyum borhidrür ve sodyum metaborat hazırlanmıştır (Stock ve Kurzen, 1935).



3) Diglimli ortamda sodyum hidrür ve diborandan sodyum borhidrür hazırlanmıştır (Schlesinger, 1953).



4) Diboran ve sodyum trimetoksihidroboratın reaksiyonu ile sodyum borhidrür üretilmiştir (Schlesinger, 1953).



5) Sodyum alkoksit ve tetrametoksiboratın aşağıdaki reaksiyonları sonucunda sodyum borhidrür elde edilmiştir (Schlesinger, 1953).



Bu reaksiyon denkleminde göre sodyum borhidrür üretilbildiği gibi diğer metal borhidrürler de üretilmektedir (Wiberg ve Nöth, 1955).

6) Kaynama noktası yüksek olan solventli ortamda (örneğin alkil borat), trialkilamin trialkilboranlar hidrojenlendirilerek (4.13)' deki reaksiyon sonucu trialkilamin boranlar elde edilmektedir (Köster ve Zeigler, 1957).



7) Trialkilamin boranların sodyum hidrür, sodyum asetilit ve hidrojen ile, sodyum alkil, aril veya alkoksitler ile reaksiyonundan sodyum borhidrür elde edilmiştir (Köster ve Zeigler, 1957).



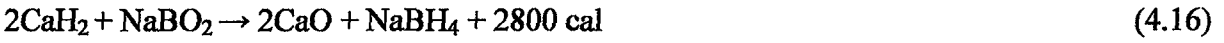
4.2.4 Bor Oksit ve borlu bileşiklerden NaBH_4 üretimi

1) Laboratuvar ölçüsünde % 93 verimle 325 mesh bor oksit, sodyum metali ve hidrojen, önceden ısıtılmış basınçlı, bilyalı değirmende aşağıdaki reaksiyona göre sodyum borhidrür üretilmiştir.



Bu üretim yönteminde bor oksitin 60-100 mesh arasında kullanılması ile verim %20 düşmüştür. Düşük sıcaklık ve iki saatlik reaksiyon süresince boroksit yerine fluoborat kullanılarak yapılan çalışmada % 60 verimle sodyum borhidrür üretilmiştir. Boroksitin sodyum hidrüre oranının 1/2' den yüksek veya düşük olması verim düşmesine neden olmuştur (Schechter, 1954).

2) Toprak alkali hidrürlerin sodyum metaboratı veya boroksiti indirgemesi sonucu alkali metal oksitler ve bor hidrür elde edilmiştir (Goerrig ve Schabacher, 1958).



3) Alüminyum veya silis kullanılarak 100 atm basınçlı hidrojen ortamında sodyum metaborat sodyum borhidrüre indirgenmiştir. Katalist olarak kullanılan, civa, kalsiyum klorür, silisyum dioksit ile reaksiyonu hızlandırıcı çalışmalar yapılmıştır (Goerrig ve Schabacher, 1959).



4) Susuz sodyum metaborat, alüminyum ve sodyumun hidrojen basıncı altında gerçekleştiği bu üretim yöntemine ait reaksiyon denklemi aşağıda verilmektedir.

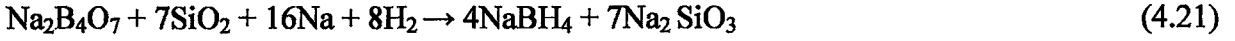


Reaksiyon uygun basınç ve sıcaklık değerinde gerçekleştikten sonra elde edilen ürün susuz sıvı amonyak ile ekstrakte edilerek $NaBH_4$ üretilmektedir (Horn vd., 1970). Sodyum metaboratın MgH_2 veya $MgSi$ ile yüksek H_2 basıncı (0,1- 7MPa) altında 350-750 °C sıcaklık aralığında 2-4 saat süresince kavrulmasıyla sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve basınç artışı ile oluşan ürün 550 °C ve 7 MPa basınç altında % 97-98 verim ile maksimum değere ulaşmaktadır. Ancak bu değer zamandan bağımsızdır.

5) Bu üretim yönteminde $NaBO_2$ ve MgH_2 veya $NaBO_2$ ve $MgSi$ 'ün yüksek H_2 basıncı altında ısıtıldıktan sonra yavaş yavaş soğutulması ile $NaBH_4$ sentezlenmiştir. Bu üretim yöntemine ait reaksiyonlar (4.19) ve (4.20)'de verilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).

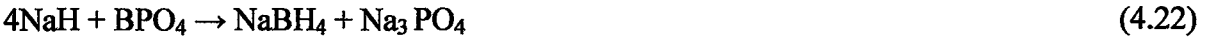


6) Farbenfabriken Bayer A.G. bir diğer borlu bileşik olan borakstan, sodyum, hidrojen ve silisyum dioksit kullanarak 100 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sodyum borhidrür üretilmiştir (Broja ve Schabacher, 1959).



Sodyum borhidrürün bu reaksiyon karışımından izolasyonu sıvı amonyak ile yapılmıştır (Bayer, 1960).

7) Diğer bir yöntemde ise sodyum hidrür ve borfosfattan üretim gerçekleştirilmiştir (Bronaugh, 1958).

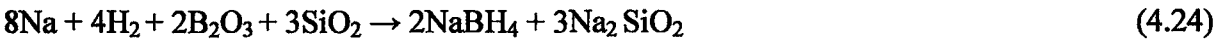


8) Sodyum hidrür ve boroksit 300-350 °C' de 20-48 saat süre ile bilyalı değirmende öğütülmekte ve (4.23)' deki denkleğe göre reaksiyona girerek sodyum borhidrür elde edilmektedir.



Bu yöntemde verim % 60' dır. Ayrıca reaksiyonun yüksek sıcaklık ve tamamen havasız bir ortamda gerçekleşmesi verim düşüklüğünün yanı sıra sistemin diğer dezavantajları arasındadır (Schlesinger, 1950).

8) Bir başka yüksek sıcaklık gerektiren yöntemde; yaklaşık 350-450 °C arasında ve 4-100 atm hidrojen basıncı altında bir otoklav içerisinde karıştırılarak gerçekleştirilmektedir.



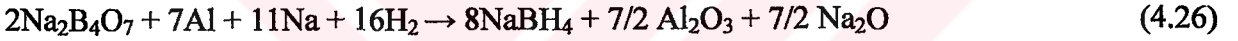
Reaksiyon iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada; sodyum ve boroksit bir otoklav içerisinde 300 °C' de 4 atm hidrojen basıncı altında 2,5 saat süre ile karıştırılarak NaH-B₂O₃ karışımı elde edilmektedir. İkinci aşamada elde edilen karışım deniz kumu ile 450 °C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süre ile otoklavda tepkimeye girerek sodyum borhidrür elde edilmektedir (Georrig, 1964).

9) Susuz boraksın kullanıldığı aşağıdaki reaksiyon sıvı hidrokarbon ortamında gerçekleşmektedir.



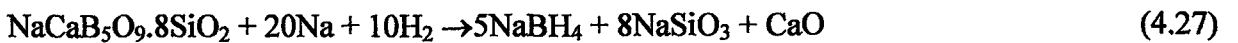
Hidrokarbon ortamı, kekleşmeyi önlemenin yanı sıra sabit sıcaklıkta kontrolü de sağlamaktadır. Reaksiyon, 400-500 °C sıcaklık arasında, 3-40 atm basınç altında 2-4 saat süre boyunca gerçekleşmektedir. Reaksiyon verimi Na (veya NaH), susuz boraks ve SiO₂' nin toz boyutlarda öğütülmesine bağlı olarak artmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda % 96 saflıkta NaBH₄ elde edilirken, verim yaklaşık % 88 olmaktadır. Bu yöntem Almanya' da Bayer Firması tarafından kullanılmaktadır (Adams, 1964).

10) Susuz boraks, sodyum ve alüminyumun 200-650 °C' de, 1-15 atm hidrojen basıncı altındaki reaksiyonundan NaBH₄ elde edilmektedir. Aşağıda reaksiyon denklemi verilen proses 320-350 °C sıcaklıklarda ve 2-5 atm hidrojen basıncında tam ve iyi bir verimle gerçekleşmektedir.



Alüminyumun 1mm' den az tanecik boyutuna sahip olması tercih edilirken saf alüminyum yerine alüminyum alaşımları da kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyon aktifleyici madde katılarak hızlandırılabilir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerden sodyum borhidrür amonyak veya izopropilaminle ekstrakte edilerek ayrılır (Horn vd., 1964).

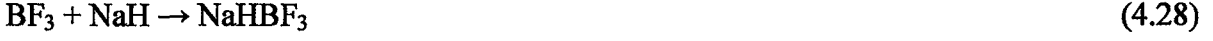
11) Bor kaynağı olarak üleksitin kullanıldığı bu üretim yönteminde; susuz üleksit kuvarz tozu ile 1000-1100 °C aralığındaki sıcaklıkta bir refrakter pota içerisinde 6 saat süre ile sinterlenmektedir. Elde edilen borosilikat camı soğuduktan sonra çok ince öğütülerek sodyum ile 3-4 atm hidrojen basıncı altında 400-550 °C sıcaklık aralığında 4 saat süre ile otoklavda tepkimeye sokulmaktadır. İşlem sırasında 390 °C' den sonra reaksiyon sıcaklığı geçici olarak 540 °C'ye artar ve daha sonra uygun ısıtma ile 450 °C' de tutulmaktadır. Hidrojenin adsorpsiyonu tamamlandıktan sonra karışım hidrojen atmosferinde soğumaya bırakılır ve sodyum boranat aşağıdaki eşitliğe göre optimum verimle elde edilmektedir.



Elde edilen NaBH₄ sıvı amonyak ile ayrılır.

4.2.5 Bor halojenürlerden NaBH₄ üretimi

1) -70 °C' de bor triflorürün dietil eter fazında sodyum hidrür ile reaksiyonundan trifluorohidroborat üretilmiştir.



Oluşan bu ara ürün oldukça saf elde edilmekte ve 200 °C' nin üstünde bozunmaktadır. Bor triflorür gaz fazda 200 °C civarında sodyum hidrürle şiddetli bir reaksiyon verse de 180-190 °C' de bu reaksiyon kontrol altında tutulabilmektedir (Schlinger vd., 1953).

180 °C



istenmeyen reaksiyonun yerine

180 °C



istenen reaksiyonunun oluşabilmesi için çeşitli sodyum hidrür aktifleştiricisi bulunmaktadır.

Sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, aminoboranlar ve metilborat başlıca aktiveştiricilerdir. Bu aktiveştiriciler sodyum hidrürün kristal yapısına difüzyonla girerek kompleks bor hidrürün oluşmasını sağlarlar (Jenker, 1959).

2) Bor triflorürlerden elde edilen başka bir üretim yönteminde, metalik sodyum hidrojen ve bor triflorür içine atomize edilerek püskürtülmüş ve üretim sağlanmıştır (Jackson, 1956).



3) Bilyeli bir değirmene kek önleyici ile birlikte sodyum hidrür ve gaz halinde bortriflorür verilmiş ve aşağıdaki reaksiyon sonucu sodyum borhidrür üretilmiştir (Hansley ve Pryde, 1952).



4) İnert bir sıvı içinde sodyum metali, hidrojen ve borhalojenürlerle veya alkali metal fluoboratlara disperse edilerek sodyum borhidrür üretilmiştir (Schlesinger vd., 1953).

5) Bor halojenürler, hidrojen ve sodyum metali çok ince öğütülmüş sodyum klorür ortamında reaksiyona girerek sodyum borhidrür üretilmiştir (Peterson, 1961).

6) Triaklilamin bor halojenür kompleksleri bor kaynağı olarak kullanılmış ve reaksiyon sonucu oluşan sodyum borhidrür sıvı amonyak, aminler veya polietilen glikol metil eterlerle ekstrakte edilerek saflaştırılmıştır (Bronaugh, 1959).

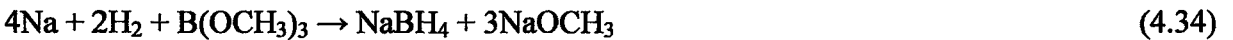
4.2.6 Alkoksit bor bileşiklerinden ve bor trimetil esterlerden NaBH_4 üretimi

1) Sodyum hidrür, metil ve etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile otoklavda solventsiz sodyum borhidrür ve sodyum alkoksit üretilmiştir (Schlinger vd., 1953).



Etil borat kullanmanın bazı sakıncalarının bulunması nedeniyle üretimde genellikle metil borat kullanılmaktadır. Etil borat kullanımında yan ürün olarak meydana gelen sodyum etoksit, sodyum hidroksit ve etilen oluşturacak şekilde parçalanarak verimi düşürmektedir. Sanayide de kullanılmakta olan bu yöntemde, sıcak sodyum hidroksit alkil boratlar ile reaksiyona girer ve oluşan ürün bozundurulmuş sodyum borhidrür elde edilmektedir. Reaksiyonun yan ürünleri sodyum trimetoksihidroborat ve sodyum trietoksihidroborattır. Oluşan bu yan ürünlerin çözünürlükleri sodyum borhidrüre yakın olduğundan saflaştırma işlemi oldukça zordur (Henle, 1958).

2) Sanayide de kullanılmakta olan bu yöntemde hidrojen kullanarak aşağıdaki reaksiyon sonucu sodyum borhidrür üretilmiştir ancak verim düşüktür. Hidrürlerden sodyum borhidrür üretimi bu nedenle daha avantajlıdır.



Mineral yağ içinde önce sodyum dispersiyonu hazırlanır ve hidrojenlendirilerek sodyum hidrür yapılmaktadır. Oluşan sodyum hidrür, metil borat reaksiyonunda kullanılmaktadır. Ekzotermik metilborat ve sodyum borhidrür reaksiyonlarının sıcaklık kontrollerinin denetim altında tutulması için mineral yağlı çalışma ortamından yararlanılmıştır. Sodyum borhidrür yan ürün olan sodyum metoksitten, sıvı amonyak veya izopropil amin ile ekstrakte edilerek ayrılmaktadır (Shlesinger, 1944).

3) Sulu sodyum hidroksitli ortamda sodyum borhidrür üretimini gerçekleştirilmiştir. Yan ürün olarak üretilen metaborat, fraksiyonel kristalizasyon ile uzaklaştırılabilmektedir. Sodyum borhidrür, sulu sodyum hidroksit ve metanol karışımından, izopropanol ilavesi ile ayrılmıştır. Borhidrürün çöktürülmesi sodyum borhidrüre doymuş ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden sağlanmıştır. Saf olarak üretilmeyen borhidrürün sıvı amonyak ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir (Bragdon, 1960).

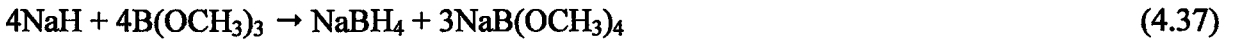
Borhidrür üretiminde, sodyum alkoksit veya tetraalkoksiborat en önemli safsızlıktır. Sodyum borhidrür, sulu, izopropilaminli veya dietilen glikol dimetil eterli ortamdan rekristalizasyon yöntemi ile saflandırılabilir (Gunn ve Green, 1955).

Düşük sıcaklıklardaki üretimlerde ise tetra hidrofuran veya dietilen glikol dimetil eterin solvent olarak kullanıldığı bildirilmektedir. Sodyum trimetoksihidroborat önce oluşmaktadır. Bu madde de solvent içinde hızla sodyum borhidrür ve sodyum tetrametoksiborata ayrışır. Tetrahidrofuran içinde sodyum borhidrürün çözülmesi ve geri kristalizasyonu ile ürün saflandırılabilir.

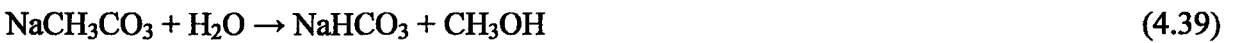
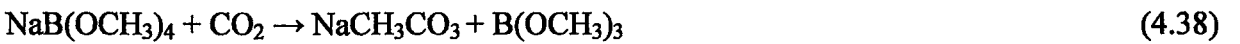


4) Sodyum borhidrür, döngülü bir proseste tetrahidrofuran fazında düşük sıcaklıkta hazırlanmıştır (Kyllonen, 1961).

reflaks



THF

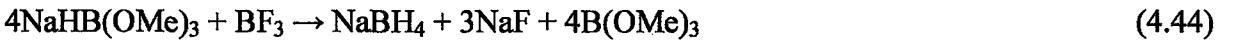


Toplam reaksiyon sonucu:



olarak elde edilmektedir.

5) Sodyum borhidrürün dört mol sodyum hidrür ve altı mol metil borattan, reflaks altında bir mol triflorür ile tetrahidrofuran fazında hazırlanmıştır. Metil borat sodyum hidrür için bir taşıyıcı ortam görevi görmektedir (Deutch Gold ve Silber, 1957).



6) Sodyum borhidrür sodyum tetrametoksi boratın aktif alüminyum üzerinde hidrojen ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir (Redman, 1959).

diglim



7) Tetrahidrofuran (T.H.F) ve glimli ortamda sodyum borhidrür üretilmiştir (Edwards, 1962).

T.H.F



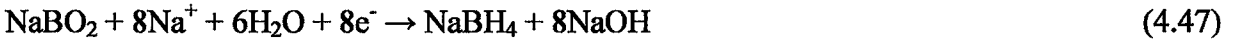
4.2.7 Elektrokimyasal yöntemle NaBH₄ üretimi

Sodyum borhidrür üretiminde; bor oksijen bağları bor hidrojen bağlarına dönüşümünde bir mol bor hidrür için dört mol sodyum metali harcanmaktadır. Sodyum borhidrür üretiminin sodyum metaline olan bağımlılığını gidermek ilk yatırım maliyetini azaltmak amacıyla elektroliz yöntemi ile üretime gidilmiştir.

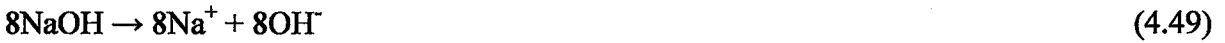
Bu yöntemde, alkali borhidrür içeren bir çözeltinin üretimi amaçlanmıştır. Amaca uygun olarak oluşturulan elektroliz hücresinde katot ve anot bölümleri katyon seçici membran ile ayrılmaktadır. Borat iyonları içeren çözelti katot bölümünde, alkali metal katyonlarını içeren çözelti ise anot kısmında yer almaktadır. Katyonlar, membrandan geçerek borat anyonlarının borhidrür iyonlarına indirgendiği katot bölümüne doğru ilerlemektedir.

Prosesin genel amacı; katot bölümünde alkali koşulların sürekliliğini sağlayarak, alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektir (Bilici, 2004).

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon:



Proseste, katot çözeltisi içerisindeki borat iyonları, sulu sodyum metaborat çözeltisinden anot çözeltisi içindeki alkali metal katyonları ise sulu sodyum hidroksit çözeltisinden sağlanmaktadır (Cooper, 1973). Anolit çözeltisinin boraks içeriği ve basıncı çalışma sıcaklığına göre değişiklik göstermektedir. Elektroliz yöntemi ile sodyum borhidrür üretiminin avantajlarına karşılık endüstriyel ölçekte kullanımı bulunmamaktadır.

4.3 Sodyum Borhidrürün Ticari Olarak Üretimi

4.3.1 Bortrimetilesterlerden NaBH₄ üretimi

Sodyum borhidrür ticari olarak üretilerek kullanılan borhidrürlerin en önemlisidir. Ticari olarak üretilip kullanılan sodyum borhidrürün onda dokuzunu Metal hydrides, Ventron Corp üretmektedir. Ventron firmasının A.B.D' de Danvers Mass. ve Elme Wash. da iki tane sodyum borhidrür üretim tesisi bulunmaktadır. Yıllık üretimi yaklaşık 3000 tondur.

A.B.D' de uygulanan ticari üretim yönteminde trimetil borat metal hidrürlerle reaksiyona girerek hidrotrimetoksi borat elde edilmektedir. Bu ürünün bozundurulması ile sodyum borhidrür elde edilir. Üretim yönteminin kimyasal reaksiyonları,



Granül halindeki sodyum hidrür elenerek, yatay olarak karıştırılan bir reaktöre yüklenir. Sıcaklık 250 °C civarında iken metil borat, karışmakta olan reaktöre yavaş yavaş beslenir. Sıcaklık kontrolü altında, yaklaşık bir saat reaksiyonun tamamlanması için beklenmektedir (Tübitak, 1986).

Sodyum borhidrürün çok ince partiküller halinde dağılmasını sağlamak; üretim sırasında reaksiyon sonucu oluşan sodyum borhidrürün sodyum hidrürlerin yüzeyini kaplayarak reaksiyon hızının ve veriminin düşmesini önlemektedir. Bu soruna çözüm getirmek amacı ile 1950' li yılların sonunda sodyum hidrür inert mineral yağ fazında disperse edilerek kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü sodyum hidrürün çok ince öğütülmesi çok masraflı ve zor bir işlemdir.

Yağ fazında üretilmiş olan sodyum borhidrür sıvı amonyak ekstraksiyonu ile ayrılmaktadır. Amonyak ucuz ve sodyum borhidrürü iyi çözen bir solvent olduğundan seçilmiştir. Aynı amaç için yağ fazı ile karışmayan izopropil amin de kullanılmaktadır. Amonyak ile çalışmak için basınca dayanıklı cihazlar gerekmektedir. Amonyak yan ürün olan sodyum metilat içinde iyi bir çözücü olduğundan reekstraksiyon gerekmektedir. Sodyum borhidrür üretiminde kullanılan borik asit trimetil esterinin hazırlanması oldukça zor bir işlemdir.

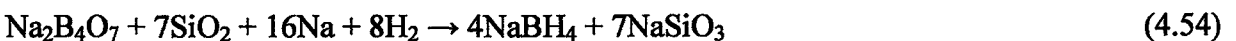
4.3.2 Bortrifluorürden NaBH₄ üretimi

1954-1955 yıllarında Du Pont Firması tarafından, sodyum hidrür ve bor trifluorür kullanılarak sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiş ve patenti alınmıştır. Bu üretimde sodyum metoksit reaksiyonun katalistidir. Ayrıca trialkil bor ve alüminyum alkil de katalist olarak kullanılabilir. Bayer firması tarafından BF₃ kullanımı ile sodyum borhidrür üretmek amacı ile tetrahidrofuran ve çeşitli esterlerden pek çok katalist denenmiştir (Tübitak, 1986).

Sodyum borhidrür üretiminde pahalı bir hammadde olmasına rağmen en önemli halojenür, bortrifluorürdür. Bayer firması bor triflorür üretimini azaltmak amacı ile yan ürünlerden elde ettiği fluoborik asit esterleri tekrar reaksiyonda kullanmak amacı ile geri beslemede kullanmıştır.

4.3.3 Boraks, sodyum metali ve kuartz reaksiyonu ile NaBH₄ üretimi

Susuz boraks, sodyum metali ve kuartz ile hidrojen gazı altında 100 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sodyum borhidrüre dönüşüm reaksiyonu vermektedir. Reaksiyon denklemi,



Üretimin gerçekleştirildiği reaktör hacminin büyüklüğü tek kademede gerçekleşen reaksiyonun kontrolünü zorlaştırmaktadır. Bunun nedeni sodyum hidrür ve sodyum borhidrür reaksiyonlarının kuvvetli ekzotermik reaksiyonlar olmalarıdır. Açığa çıkan reaksiyon ısısının büyük hacimli kaptan uzaklaştırılması oldukça zordur. Bu nedenle reaksiyona giren kütle aşırı ısınabilir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler sıcakta bozunarak verimin düşmesine neden olurlar. Eğer reaksiyon sıcaklığı 420 - 450 °C' nin altında tutulursa, sodyum hidrür oluşumu için gerekli optimum koşul sağlanamaz ve reaksiyon yavaşlar. Sıcaklığın yüksek olması oluşan sodyum borhidrürü sert kütleler haline dönüştürmektedir. Bu nedenle çalışma şartları oldukça hassastır.

Batı Almanya' da 1961 yılında Bayer A.G tarafından 36 ton/yıl kapasiteli bir üretim tesisi kurulmuştur. Bu tesiste uygulanan yöntemin A.B.D.' de uygulanan ester yönteminden daha ekonomik olduğu bilinmektedir (Canadian Chem. Proc., 1963).

Bayer firması tarafından gerçekleştirilen ilk üretim yönteminde, kalsiyum hidrür sodyum metaborat ile 60 atm' lik basınç altında 450 - 600 °C' de reaksiyona sokularak sodyum borhidrür üretmişlerdir. Kullanılan ham maddelerin öğütülmesi, karıştırılması ve biriketlenmesinde zorluklar çıktığı için bu üretim yönteminden vazgeçilmiştir.

Daha sonraki çalışmalarda Bayer firması sodyum ve boraksın daha düşük hidrojen basıncı altında gerçekleşen reaksiyonunu denemiştir. Silikat gibi bağlayıcı bir oksit kullanılmadığı zaman verimin düşük olduğu gözlenmiştir. Reaksiyona silisyum dioksitin (kuartz) katılması hem reaksiyonun sıcaklık kontrolünü kolaylaştırmış hem de verimi yükseltmiştir.

Boraks ve silisyum dioksit döner fırınlar içerisinde ergitilerek sodyum borosilikat camı üretilir. Üretilen cam kütle soğutularak diskler vasıtasıyla öğütülür. Sodyum borosilikat ve sodyum metali hidrojen atmosferi altında, 450-500 °C sıcaklıktaki bir reaktörde sodyum borhidrürü oluştururlar. Oluşan sodyum borhidrür sıvı amonyak ile ekstrakte edilir. Bayer firması bu üretim yöntemini geliştirerek sürekli üretimde kullanmaktadır. Ayrıca dört hammaddeyi de sıcak reaktörün içine besleyerek üretimi gerçekleştirmektedir. Prosesle ilgili bilgiler firmanın patenti altındadır (Canadian Chem. Proc., 1963). Prosesin başında boraks ve kuartz granül haline getirilerek öğütülmektedir. Reaksiyona giren kuartzın tane büyüklüğü 100 mikrondan daha büyük olursa sodyum borhidrürün üretimi gerçekleşmemektedir. Oluşan ürün, çok ince silikat parçacıkları içeren kahverengi bir kütle haline dönüşmektedir.

Eriyik haldeki sodyum borosilikat camını reaksiyonun ara kademesinde kullanmak oldukça zordur. Üretimde ince öğütülmüş susuz boraks, sodyum metali ve hidrojenle uygun basınç ve sıcaklıkta reaksiyona sokulduğunda verim oldukça düşük olmaktadır. Oluşan ürün, akışkanlığı olan sodyum bor hidrür ve boraks karışımıdır. Bu ürün ikinci kademedede tekrar 450-550 °C' de kuartz ve ilave edilen hidrojen ile tekrar reaksiyona sokularak verim artırılabilir. Reaksiyon hızının kontrolü için kuartzın tane iriliğinin 0.5-2 mm arasında tutulması gerekmektedir.

4.4 Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları

Bor hidrürler, sanayide indirgeyici olarak yaygın kullanım alanına sahiptirler. Pek çok organik ve inorganik indirgeme işleminde alkali borhidrürler kullanılmaktadır. Örneğin; Kalay Sn^+ 'dan SnH_4 , Germanyum GeO_2 'den GeH_2 'e, Arsenik AsO_4 'tan AsH_3 'e, Antimuan Sb^{+3} 'den SbH_3 ' e kadar borhidrürlerle indirgenebilir. Bu özelliğinden dolayı pek çok analiz işleminde kullanılmaktadırlar. Organik kimya işlemlerinde indirgeme özelliğinin seçicilik göstermesi, kullanım miktarı ve ortam koşullarının amaca göre en uygun şekilde belirlenmesini gerektirmektedir. Ti, Zr, Co, Ni ve Rh elementlerinin kovalant borhidrürleri, hidrojenasyon, polimerizasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarında katalitik aktivite göstermektedir (Marks ve Kolb, 1977). Ancak BH_4^- anyonunun bu reaksiyonların mekanizmasındaki fonksiyonu henüz kesin olarak anlaşılamamıştır.

Ticari olarak üretilip kullanılan borhidrürlerin en önemlisi sodyum borhidrürdür. Ticari açıdan ilk olarak; vitamin, antibiyotik, parfümeri ve diğer özel kimyasalların üretiminde indirgen ve hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır (Kaplan vd., 1965). En önemli tüketim alanları; kağıt hamurunun ağartılması, tekstil sanayi, alkol saflaştırılması ve atıklar içindeki ağır metallerin uzaklaştırılması işlemleridir.

Sodyum borhidrür çok etkin bir ağartıcı ve indirgeyicidir. 1 kısım sodyum borhidrürden 15 kısım sodyum hidrosulfit (ditiyonit) yapılabilir. Hidrosulfit; öğütülmüş ağaç hamurunu, termo mekanik ağaç hamurunu ve rafine kağıt hamurunu ağartmakta kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür ve sodyum bisulfitten elde edilen sodyum hidrosulfit, kağıt hamurunun ağartılmasının yanısıra tekstil sanayiinde de kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür için en önemli ve en hızlı büyüyen tüketim alanı kağıt sanayidir (Rapson, 1962).

Ayrıca sodyum borhidrür seramik ve porselen sanayinde porselen hamurunun, deri sanayinde derilerin ağartılmasında da kullanılmaktadır.

Tekstil sanayisinde; atıkların indirgenmesinde, bazı renklerin stabilizasyonunda, boyama işleminin daha iyi kontrol edilebilmesinde işlem kolaylığı ve ekonomikliğı nedeni ile sodyum borhidrür kullanımı tercih edilmektedir (Stanley vd., 1956).

Sodyum borhidrür, alkol üretiminde katalist olarak kullanılmaktadır. Alkol üretiminde keton ve aldehitten ileri gelen safsızlıkları hidrojen ile indirgeyerek daha fazla ve saf alkol üretimine katkıda bulunmaktadır. Bu şekilde alkollerde istenilmeyen kokularda giderilmiş olmaktadır (Lindemuth vd., 1975).

Füze katı yakıtlarında katkı maddesi olarak, yüksek enerjili jet motorlarında ve roketlerde yakıt ve saf hidrojen kaynağı olarak sodyum borhidrür kullanılmıştır (Armstrong ve Knight, 1963). Çevre kirliliğine neden olan kurşun ve cıva gibi zehirli ağır metallerin atık sularından uzaklaştırılmasında indirgen olarak kullanılan sodyum borhidrür, metalleri indirgeyerek ağır bir çamur halinde çöktürmekte ve atık sudan kolaylıkla ayırmaktadır .

Sodyum borhidrür gözenekli plastik üretiminde köpürtme maddesi olarak kullanılmaktadır. Ketonların ve yüksek alkollerin renklerinin ve alkollerin kokularının giderilmesinde, olefinlerin stabilizasyonunda, organik kimya sanayisinde kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür, fotoğrafçılık atığı çözeltilerden gümüş ve altın gibi değerli metallerin, katalist hazırlama atığı çözeltilerden rodyum gibi metallerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır (Sullivan, 1976).

Plastikler dahil olmak üzere metallerin her türlü yüzeye elektroliz yöntemi kullanmadan kaplanmasında da sodyum borhidrür kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik sanayisinde saç şekillendirme çözeltilerinde ve bazı özel biyokimyasal analizlerde, kullanılmaktadır (Clure, 1976).

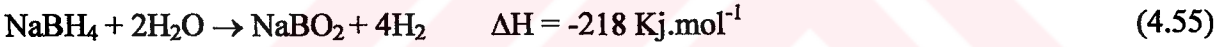
4.4.1 Sodyum borhidrürün hidrojen tüketen sistemlerde kullanımı

Organik ve inorganik kimya alanında kullanılmakta olan indirgeyicilere göre daha iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle özel bir kullanım üstünlüğüne sahip olan sodyum borhidrür ile ilgili son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu bileşiğin yüksek hidrojen depolama kabiliyetinden dolayı bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Çizelge 4.8' de verilen değerlere göre NaBH_4 ağırlıkça % 10,6 hidrojen içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı bir çok bileşikten çok daha yüksektir (Madencilik bülteni, 2004).

Çizelge 4.8 Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri (Madencilik Bülteni, 2004).

Malzeme	Hidrojen (atom*10 ²² /cm ³)	Hidrojen Miktarı (% Ağırlıkça)
Gaz H ₂ (200bar)	0.99	100
Sıvı H ₂ (-253 °C)	4.2	100
Katı H ₂ (-253 °C)	5.3	100
MgH ₂	6.5	7.6
Mg ₂ NiH ₄	5.9	3.6
FeTiH ₂	6.0	1.89
LaNi ₅ H ₆	5.5	1.37
NaBH ₄	6.8	10.60

Sodyum borhidrürün su ile girdiğinde ekzotermik reaksiyona uygun olarak hidrojenin ağırlıkça % 10,8'i açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat NaBO₂ üretilmektedir (Liu ve Suda, 2003).



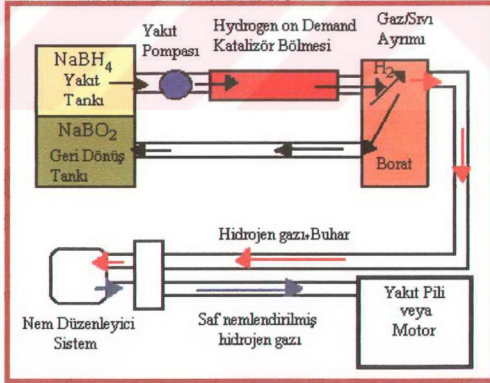
Sodyum borhidrürün alkali çözeltisine, oda sıcaklığında da bir katalizör (rutenyum, platin vb.) ilave edildiğinde (4.55)' de verilen tepkimeye göre hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Görüldüğü gibi reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katı olup, 4 mol H NaBH₄'den 4 mol H ise H₂O' dan gelmektedir. Reaksiyonun ekzotermik olması nedeniyle sistemden elde edilen hidrojen nemlidir ve kullanılacağı ortama bağlı olarak hidrojen gazının nem miktarını düzenleyici bir sistemden geçilmesi gerekmektedir.

Hidrojen tüketen sistemlerde sodyum borhidrür kullanımının bazı avantajları;

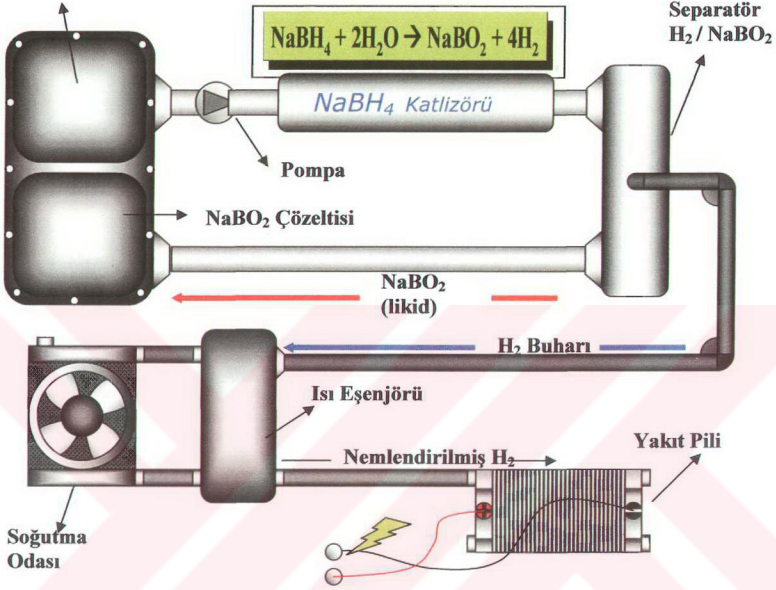
- Reaksiyonun kontrol edilebilirliği çok yüksektir. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır.
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmaktadır. Hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur.

- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Düşük basınçlı hidrojen üretimi için çok uygundur. Yüksek gaz basıncı yakıt pilleri için zararlıdır.
- Eğer sistem ısıtılırsa, oluşan su buharı hidrojen ile karışabilmektedir. Bu durum PEM tipi yakıt pilleri için istenen bir durumdur.
- Reaksiyon hızı oldukça kararlı olup, hidrojen üretimi yavaş ve kararlıdır.
- Katalizör pek çok kez kullanılabilir.
- Sodyum metaborat yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir.

İçten yanmalı motorlarda yapılacak küçük bir değişiklik ile bu şekilde üretilen hidrojen gazı, araçlarda yakıt olarak kullanılabilir. Sodyum borhidrür kullanılarak araçların yakıt sistemleri için gerekli olan hidrojenin üretilmesi ve sistemde kullanımı Şekil 4.4'de şematik olarak gösterilmektedir.



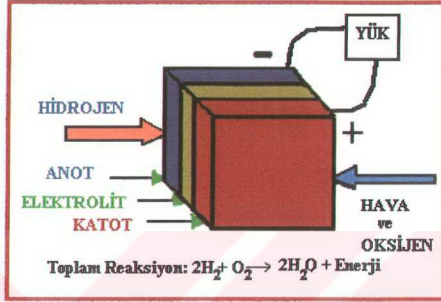
Şekil 4.4 Sodyum borhidrürün araçların yakıt sistemlerinde kullanım şeması (Madencilik Bülteni, 2004)

NaBH₄ çözeltisi

Şekil 4.5 Hydrogen On Demand™ sistemine ait akım şeması [5]

Millenium Cell firması tarafından geliştirilen ve 'Hidrojen on Demand' olarak adlandırılan bu sistemde, yakıt tankındaki sodyum borhidrür çözeltisi, yapısındaki hidrojenin gaz fazına geçebilmesi için gerekli olan reaksiyonu başlatacak olan katalizör (rutenyum, platin vb.) ile reaksiyona gireceği bölme pompalanmaktadır. Tepkime sonucu açığa çıkan ancak nemli, H₂ gazı ve NaBO₂ çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı bölme gönderilmektedir. Sodyum metaborat çözeltisi ise ayrı bir tankta biriktirilmektedir. Son aşamada, nem miktarı ayarlanmış saf hidrojen gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte, sodyum metaborat çözeltisi ise yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır. Bu süreçte bor, hiçbir şekilde tepkimeye girmediği için miktarında herhangi bir azalma olmamakta sadece yapıda bulunan hidrojen gaz fazına geçmektedir. Hidrojen bir yakıtın, oksijen ile kimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan kimyasal enerjiyi doğrudan

elektirik enerjine dönüştüren elektro kimyasal özelliğe sahip bir cihaz olarak tanımlanan yakıt pillerinde NaBH_4 ilk olarak (4.56) reaksiyonuna uygun olarak oksitlenmektedir. Yakıt piline ait şematik gösterim Şekil 4.5' de verilmiştir (Madencilik bülteni, 2004).



Şekil 4.6 Yakıt pilinin şematik gösterimi (Madencilik Bülteni, 2004)

Reaksiyon platin katalizör etkisi ile elektrot yüzeyinde (4.57)' de yer alan tepkimeye uygun olarak ilerler. Reaksiyona katılan Pt katalizör aynı zamanda hidrojen üretiminin devam etmesini sağlamaktadır.



Yaklaşık 20 mg (0,02 cm³) NaBH_4 kullanılarak yukarıdaki reaksiyon sonucunda 100 mA'lık tek bir pilin 1 saat süre ile çalışmasına yetecek kadar enerji üretilir. Enerji üretimi pilin içindeki hidrojenin tükenmesi ile sona ermektedir. Bu sistemde, ortamdaki hidrojenin sürekli tüketilmesi sonucunda oluşan sodyum metaborat boşaltılıp yeniden sodyum borhidrür çözeltisi ilavesi yapılarak çalışmaya devam edilebilir. Yakıt pilleri, güç üretim santrallerinden cep telefonlarına kadar yaygın kullanım alanlarına ve kapasitelere sahip olmalarına karşılık, bugün için 1kW'lık bir yakıt pilinin fiyatı yaklaşık 6000\$ civarındadır.

4.5 Sodyum Borhidrürün Depolanması

Katı sodyum borhidrür hidroskopik özelliğe sahip olması nedeniyle havadaki nem ile teması sonucu hidrojen oluşumu gerçekleşmektedir. Bu nedenle kuru havada ve havayla teması kesilmiş kapalı kutularda kararlı olarak bozunmadan muhafaza edilebilmektedir. Depolama işlemi özel konteynerlar veya plastik şişelerde gerçekleştirilmelidir. Basınç artışı ve

kırılabilmesi nedeniyle cam şişeler, alüminyumdan yapılmış malzemeler depolama için uygun değildir.

Sodyum borhidrür çözeltileri ise yeterince havalandırılmış ortamda hafif çelik, paslanmaz çelik, polietilen veya cam elyafı ile yapılmış kostik maddelerin depolanması için uygun kaplarda saklanmalıdır. Kostik maddelerde olduğu gibi sodyum borhidrür çözeltileri alüminyumdan yapılmış maddeler ile kullanmamalıdır. Normal depolama koşulları altında sodyum borhidrür çözeltisinin bozunumu yılda % 0.01' den daha azdır. Bozunma ürünlerinden biri hidrojenidir. Tüm kapalı sodyum borhidrür konteynerlerinde % 10 serbest hacim bırakılmalı ve konteynerlerin kontrolü periyodik olarak yapılmalıdır. Bu depolama koşullarının uygulanması ile normal depolama sıcaklığında basınç artışı yılda 1 psig' den az olmaktadır.

4.6 Sodyum Borhidrür Üretiminin Ekonomik Açıdan İncelenmesi

Aynı amaç için kullanılan hidrürler içinde ekonomik açıdan en ucuz olanı sodyum borhidrürdür. Ancak saf olarak üretimi sırasında yan ürünler oluşmaktadır. Üretimde; hammaddeler arasında yer alan ve maliyeti oldukça yüksek olan sodyum metali yan ürün olarak harcanmaktadır.

Sodyum borhidrür bazı uygulamalarda % 12' lik çözelti halinde kullanılmaktadır. Çözücü % 40' lik sodyum hidroksit içeren metanol su karışımıdır. Bu şekildeki sodyum borhidrür çözeltisi ekonomikliği nedeni ile kağıt sanayiinde ve kuvvetli alkali çözeltinin zararlı olmadığı organik kimya sanayiinde kullanılmaktadır. Aksi halde, sodyum borhidrür bu çözeltiden su ile karışmayan aminlerle ekstrakte edilerek saf ve pahalı olarak üretilmektedir. Thiokol-Ventron firması tarafından ticari olarak satılmakta olan sodyum borhidrürlerin fiyat ve özellikleri (Ferguson vd., 1982);

- Beyaz katı toz halinde

Polietilen torbalar içinde metal muhafazalarda, kimyasal indirgeme ve polimerizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere toz halinde satılan sodyum borhidrürün satış fiyatı 25\$/lb'dır.

- Özel ürünler

% 98' lik toz

% 99' luk toz (analitik)

% 98' lik pelet (8 mm)

Fiyat

11 \$/lb

42.5 \$/100 g

14 \$/100 g

% 98' lik toz	10.8 \$/100 g
% 98' lik granül. (-4 +7 mesh)	19.5 \$/100 g

- Sodyum hidroksit içinde BOROL ticari ismi ile çözelti halinde satılmakta olan sodyum borhidrürün satış fiyatı 18\$/lb (% 100 NaBH₄., bazında).Özel karışımlar,

Kükürtlü karışım halinde Fiyatı: 8 \$/100 g
NaBH₄ /3 % 98' lik

Sulu çözelti (Stabil) halinde Fiyatı: 15.75 \$/H
4.4 M NaBH₄ + 14 M NaOH

Kobaltlı karışım halinde "Hydriprills" Fiyatı: 15 \$/100 g
% 7.5 CaCl₂

Tüketici firmalara toz, granül, ve çözelti halinde ortalama aşağıdaki fiyatlarla satılmaktadır (Tübitak, 1986).

İlaç sanayisi için	8 \$/lb
Tekstil sanayisi için	3 \$/lb
Kağıt sanayisi için	3 \$/lb

5. ELEKTROKİMYAYA GENEL BAKIŞ

5.1 Elektrokimyanın Tanımı ve Kapsamı

Elektrokimya klasik olarak, elektriksel ve kimyasal enerjinin birbirine dönüşümünü; elektrik akımı ile elde edilen kimyasal değişimleri, kimyasal reaksiyonların enerjisinden faydalanarak elektrik enerjisi elde edilmesini ve bunlarla ilişkili olayları incelemektedir (Baykut ve Atun, 1989).

5.2. Elektriksel Birimler

Elektriksel enerji amper ile ifade edilen miktar veya akım, volt ile ifade edilen şiddet veya potansiyel farkı olmak üzere iki faktörün bir fonksiyonudur. Bir sistemdeki enerjinin değişime miktarı bu iki faktörle, değişme olasılığı ise yalnız şiddet veya potansiyel farkı ile belirlenmektedir.

5.2.1 Akım şiddeti

Akım şiddeti bir devreden veya bir iletkenin akan elektriğin hızı olarak tanımlanmaktadır. SI sisteminde akım şiddeti birimi amper olarak ulusal standardizasyon komiteleri arasında bir anlaşma ile kabul edilmiştir. Belirli koşullar altında gümüş nitratın sudaki çözeltisinden saniyede 0,001118 gram gümüş ayrılmasını sağlayan akım şiddeti 1 amperdir. Ayrıca, amper ara kesitleri ihmal edilecek kadar küçük sonsuz uzunluktaki paralel iki iletkenin vakum altında aralarındaki mesafe 1 metre olduğunda her metre uzunluk başına $2 \cdot 10^{-7}$ newtonluk bir kuvvet oluşturan akım şiddeti olarak da tanımlanmaktadır (Baykut ve Atun, 1989).

1 enternasyonel amper = 0,999835 mutlak amperdir.

5.2.2 Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğu iletkenin geçen elektrik akımının iletkenin arakesit yüzeyine oranıdır. Birimi; amper/desimetre² (A.s.d), amper/foot² (A.s.f), amper/inç² (A.s.i), amper/cm² (A.s.c)' dir.

$$1 \text{ Asd} = 9,29 \text{ Asf} = 0.0645 \text{ Asi} = 0.01 \text{ Asc}' \text{ dir.}$$

$$j = \frac{I(\text{amper})}{A(\text{dm}^2)} \quad (5.1)$$

5.2.3 Akım miktarı

Akım miktarı, akım şiddeti ile zamanın bir fonksiyonudur. Belli bir zaman aralığında bir devreden geçen elektrik akımı ile taşınan elektrik yüküdür (Baykut ve Atun, 1989).

$$Q = I.t$$

$$Q = (1A). (1s) = 1A.s = 1 \text{ coulomb}$$

Akım miktarı; birimi amper-saniye veya coulomb olup 1 saniyede bir devreden, ya da kesiti her ne olursa olsun bir iletkeninden geçen 1 amper şiddetindeki elektrik akımının taşıdığı elektrik yükü olarak tanımlanmaktadır. Gümüş nitrat çözeltisinden geçtiğinde 0,001118 gram gümüşü serbest hale geçiren elektrik miktarına eşittir (Baykut ve Atun, 1989).

1 enternasyonal coulomb = 0,999835 mutlak coulomb' dur.

5.2.4 Elektriksel direnç

Elektriksel direnç, devreden geçen elektrik akımını muhafaza etmek isteyen potansiyel farkı olarak tanımlanmaktadır. Ohm kanununa göre,

$$R = \frac{E}{I} = \frac{(1V)}{(1A)} \quad (5.2)$$

$$R = \frac{1V}{A} = 1 \text{ ohm} \quad (5.3)$$

Ohm, bir iletkenin iki noktası arasındaki potansiyel farkı 1 volt olduğunda 1 amperlik akımın oluşturduğu direnç olarak tanımlanır. Bu ara kesit yüzeyi 1 mm², 106.3 cm uzunluğunda, 14.451 ağırlığındaki civa sütununun 0°C' de değişmeyen elektrik akımına karşı gösterdiği dirence eşittir (Baykut ve Atun, 1989).

1 enternasyonal ohm = 1,000495 mutlak ohm' dur.

5.2.5 Elektriksel geçirgenlik

Elektriksel geçirgenlik, bir iletkende potansiyel gradientinin akım yoğunluğuna oranıdır. Potansiyel gradienti birim uzunluk başına potansiyel değişim olduğundan V/cm, akım yoğunluğu da A/cm² olarak alındığında,

$g = \frac{1V.cm^{-1}}{1Acm^{-1}}$ olan maddenin spesifik direnç boyutu elde edilir. Boyu l , kesiti S ve direnci R olan bir iletkenin spesifik direnci

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad (5.4)$$

şeklinde yazıldığında

$$\rho = (1ohm) \frac{(1cm^2)}{(1cm)} = ohm.cm \quad (5.5)$$

olarak bulunur, bir maddenin birim kübünün karşılıklı iki paralel yüzeyi arasındaki direncine eşittir (Baykut ve Atun, 1989).

5.2.6 Elektriksel iletkenlik

Bir maddenin veya bir devrenin elektriksel direncinin tersi yani resiprokudur (Baykut ve Atun, 1989).

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{l \cdot (AV^{-1})} = A \cdot V^{-1} = ohm^{-1} \quad (5.6)$$

Spesifik iletkenlik spesifik direncin tersi olduğundan boyutu;

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{1ohm.cm} = ohm^{-1}.cm^{-1} \quad (5.7)$$

olarak bulunur.

5.2.7 Elektriksel iş

Elektriksel iş, bir iletkenin geçen elektrik yükü ile geriliminin çarpımına eşittir (Baykut ve Atun, 1989).

$$W = V \cdot Q = (1V) \cdot (1 \text{ coulomb}) = 1 \text{ J} \quad (5.8)$$

SI sisteminde elektrik işi birimi joule' dur. Pratikte watt.saat ya da kilowatt.saat kullanılmaktadır.

1 enternasyonal joule = 1,000165 mutlak joule' dur.

5.2.8 Elektriksel güç

Elektriksel güç, birim zamanda meydana gelen iştir (Baykut ve Atun, 1989).

$$P = \frac{W}{t} = \frac{(1J)}{(1s)} = \text{watt} \quad (5.9)$$

1 watt = 1 joule = 10^7 erg.

1 enternasyonal watt = 1,000165 mutlak watt' tır.

5.2.9 Şiddet faktörü

Birimi volt olan şiddet faktörü, elektromotor kuvveti veya potansiyel farkı olarak ifade edilir. Elektrik akımının yüksek bir potansiyel düzeyinden daha düşük potansiyele akmasına sebep olan farka potansiyel farkı denilmektedir. Potansiyel farkı, iki nokta arasından geçen birim elektrik miktarının yaptığı iş olarak tanımlanır. 1 volt, bir iletkende iki nokta arasından 1 amperlik akım geçtiğinde bu noktalar arasında 1 wattlık bir güç dağılımı oluşturan potansiyel farkı olarak da tanımlanmaktadır (Baykut ve Atun, 1989).

1 enternasyonal volt = 1,00033 mutlak volt' tur.

5.2.10 Enerji verimi

Elde edilen ürünün birim miktarına karşılık teorik enerjinin harcanan enerjiye oranıdır. Bu enerji,

$$(\text{Akım verimi}) \times \frac{(\text{Ayrılma gerilimi})}{(\text{Uygulanan gerilim})} \quad (5.10)$$

işlemleriyle hesaplanmaktadır. Enerji verimi kwh/kg olarak ifade edilmektedir (Berkem, 1993).

5.2.11 Akım verimi

Bir elektrolitik işlemde maddenin belli bir miktarını serbest hale geçirmek için kuramsal olarak gerekli olan elektrik yükü ile gerçekten harcanan elektrik yükü arasındaki oran akım verimi olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, bir gümüş çözeltilisinden 0,01 faraday elektrik yükü geçtiğinde katodda 1,0540 g gümüş toplanır. Kuramsal olarak,

$107,88 / 100 = 1,0788$ g toplanması gereklidir.; bu şartlarda gümüş ayrılmasında akım verimi $105,4 / 1,0788 = \% 97,7'$ dir ve % 2,3 kadar elektrik akımı yan reaksiyonlara harcanmıştır.

Akım verimini hesaplarken; Faraday kanununa göre primer elektrolitik ürünler ile sekonder reaksiyonların gözönüne alınması gerekmektedir. Örneğin, civa katodla tuzlu sudan NaOH eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar;



Toplam reaksiyon:



Sodyum hidroksit üretiminde teorik akım tüketimi için toplam reaksiyon kullanılmaktadır. Anodda,

$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ reaksiyonu gerçekleşmektedir. Anodda klorun akım verimi için sekonder reaksiyonlara gerek yoktur. Birden fazla ürün için her birine ait verimi hesaplamak gerekmektedir (Berkem, 1993).

5.3 Elektrokimyasal Sistem ve Elektroliz

Birinci sınıf iki iletken ve bunların arasına yerleştirilmiş bir veya birkaç ikinci sınıf iletkenin oluşturdukları düzeneklere elektrokimyasal sistem veya elektrokimyasal pil adı verilmektedir. Galvanik pilde, iki elektrod dıştan birbiriyle birleştirildiğinde pilde kendiliğinden bir kimyasal reaksiyon meydana gelir ve bunun sonucunda dış devrede bir elektrik enerjisi üretilmektedir. Elektrolitik pil düzeneğinde ise dıştan elektrik akımı gönderilerek kimyasal reaksiyon meydana getirilmektedir. Dıştan gönderilen enerji, ısı ve kimyasal reaksiyon olarak harcanmaktadır. Herhangi bir pil galvanik veya elektrolitik olarak çalıştırılabilmektedir (Berkem, 1993).

Bir pilde akımın, elektrolite girdiği ve çıktığı noktalara elektrod, elektrik akımının elektrodlar üzerinde meydana getirdiği olayların tümüne ise elektroliz denilmektedir. Elektrokimyasal piller çalışırken iyonlar işaretlerine göre elektrodalara doğru ilerler ve elektrodalardan birinde redüksiyon (indirgeme, elektron alma), diğerinde oksidasyon (yükseltgenme, elektron verme) reaksiyonları gerçekleşir. Redüksiyonun gerçekleştiği elektroda katod, oksidasyonun gerçekleştiği elektroda ise anod denilmektedir.

Katod ve anod elektrodların işaretlerine bağlı değildir. Örneğin kuru pilde Zn (-), C (+) elektrodur. Bir galvanik pilde, negatif elektrod anod, pozitif elektrod ise katoddur. Bir elektrolitik pilde ise negatif elektrod katod, pozitif elektrod anodur. Bu nedenle bir pilin elektrodlarının (-) yada (+) işaretli oluşu, bu elektrodlarda oksidasyon yada redüksiyonun gerçekleştiğini göstermemektedir.

Dış yani metalik devreden elektrik akımının geçişi, elektronların hareketi sayesinde gerçekleşmektedir. Çözeltinin elektronötrallitesi bakımından pilin içinden de aynı miktar elektrik akımı geçmektedir. Elektron alış verişi ancak elektrodlar üzerinde gerçekleşir ve eşdeğer miktarda katyon ve anyonların ancak elektrodlar üzerinde serbest hale geçmelerine neden olmaktadır. Elektrodlarda serbest hale geçen maddeler daha sonra yan reaksiyon adı verilen bir takım karışık reaksiyonlar meydana getirebilmektedirler.

5.3.1 Sabit akımda elektroliz

Çözelti asitliğini ayarlamak için hidrojene göre daha soy olan metalleri daha az soy olanlardan ayırmak mümkündür. Akım yoğunluğu sabit bir değerde tutulduğunda öncelikle daha soy olan metal ayrılır. Ancak bu sırada konsantrasyonun azalması ile deşarj gerilimi artar ve sonunda hidrojen çıkışı başlamaktadır. Bu çıkışın başlaması daha soy metalin ayrılmasının pratik olarak tam olduğu kabul edilmektedir. Gerçekleşen bu yöntemle sabit akım yöntemi denir.

Bununla birlikte çözeltinin asitliğini azaltmak ve hidrojenin metaller üzerindeki aşırı geriliminden yararlanmak suretiyle sabit akım yöntemi hidrojene göre daha az soy metallere de uygulanmaktadır (Berkem, 1993).

5.3.2 Sabit gerilimde elektroliz

En genel şekilde elektrolitin ayrılma gerilimi (5.14)' da gösterildiği gibidir.

$$E_d = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + R_i \quad (5.14)$$

Anodda genellikle oksijen çıkışı bulunmaktadır. Aşırı gerilimin akım yoğunluğuna bağlı olduğu durumda elektroliz sırasında $(E_a + \eta_a)$ 'nın sabit olduğu kabul edilir. Bu durumda elektroliz sırasında elektrod potansiyelindeki değişme katodda gerçekleşir.

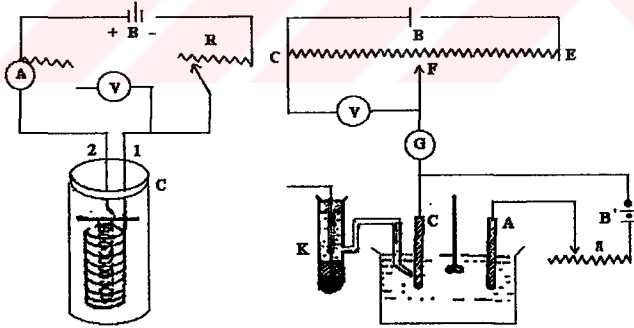
Redüksiyon potansiyelleri birbirinden oldukça farklı iki metal iyon halinde, daha soy olanı az soy olandan ayırmak için anod ile katod arasında daha az soy olan metalin ayrılma

geriliminden daha küçük bir gerilim uygulamak yeterlidir. Gerilim giderek değiştiğinden anod gerilimi de değişir ve $(E_a + \eta_a)$ tam olarak sabit değildir. Aynı zamanda elektrolitin direnci de değiştiğinden (5.9) bağıntısındaki bütün miktarlar değişir.

Sabit akım ve sabit gerilim yöntemlerinde elektrokimyasal seride birbirine yakın, kompleks oluşturulmuş veya başka yollarla ayrılma gerilimleri değiştirilmemiş olan iki metal halinde uygulanamaz (Berkem, 1993).

5.3.3 Kontrollü potansiyelde elektroliz

Sabit akım ve gerilim yöntemlerinde yer alan sakıncalar kontrollü potansiyelde elektroliz yöntemi ile önlenmektedir. Bu yöntemde Şekil 5.1' de gösterilen montajdan yararlanılmaktadır. Başlangıçta V duyarlı voltmetresinin $E_d = E_{ref} - (E_k + \eta_k)$ ayrılma gerilimi değerini göstermesi için F sürgüsü düzenlenir. DF arasındaki gerilim referans elektrodla katod arasındaki gerilim farkına eşit olduğundan DKCGF yan devresinden hiçbir akımın geçmemesi gereklidir. Bunun için devreye seri olarak bir G sıfır parçası yerleştirilir. Bu parça bir elektrometre olabilir. Elektroliz sırasında yan devredeki akımın sıfırda kalması için R direnci değiştirilir (Berkem, 1993).



Şekil 5.1 Elektroliz devresi (Berkem, 1993)

5.3.4 Hızlı elektroliz

Elektroliz sırasında bir iyonun ayrılma hızı akım şiddetine bağlıdır. Bu değer (5.15) bağıntısıyla verilmiştir. Örneğin CuSO_4 ' in elektrolizinde $V = 2.05$ ve $E = 1.45$ voltur. Bir ohm'luk bir direnç altında akım şiddeti 0,6 amperdir.

$$E_d = E_{ar} - (E_{kr} + \eta + RI) \quad (5.15)$$

Elektroliz sırasında çözültide ve özellikle elektrod civarında konsantrasyon azaldığında E artar ve i azalır. Ayrılma ile meydana gelen azalma çözelti içinden elektroda doğru difüzyonla karşılandığında elektroliz aynı hızla devam etmektedir. Buna göre, difüzyon hızını artırmaya yarayan her faktör ayrılma hızını artırarak elektroliz süresini kısaltmaktadır. V artırılarak i miktarı artırılabilir, ancak elektroliz hızlı olacağından elektrod civarındaki azalma fazla olur ve difüzyonla karşılanamamaktadır. Bu işlemin sonucunda E artar ve alınan örnekteki bakırla birlikte hidrojen de yayınlanmaktadır.(Berkem, 1993).

5.4 Faraday Elektroliz Kanunları

5.4.1 İletkenlik

Bir elektrik alanın etkisi altında bir sistemin elektrik akımını geçirme özelliğine elektrik iletkenlik, elektrik iletkenliğe sahip olan fazlara iletken denilmektedir. İletken maddeler üç kısma ayrılmaktadır (Baykut ve Atun, 1989).

5.4.2 Birinci sınıf iletkenler

Metalik veya elektronik iletkenler olarak da adlandırılmaktadırlar. Birinci sınıf iletkenlerden akım maddenin tartılabilir bir miktarı olmaksızın geçmektedir. Metaller, alaşımlar ve karbonun bazı türleri birinci sınıf iletkenler grubunda yer almaktadır (Baykut ve Atun, 1989).

5.4.3 İkinci sınıf iletkenler

İyonik yada elektronik iletkenler ikinci sınıf iletkenlerdir. Bu tür iletkenlerde akım iyonlarla taşınır ve taşınan madde tartılabilir bir miktardır. Bu durum metalik ve elektrolitik iletkenler arasındaki en önemli farklardan biridir. Asit, baz, tuz çözeltileri, erimiş tuzlar, ısınmış gazlar ikinci sınıf iletkenlik gösterir (Baykut ve Atun, 1989).

5.4.4 Üçüncü sınıf iletkenler

Karma iletkenlerdir. Akım kısmen elektronlarla kısmen de iyonlarla taşınır. Ag_2S , Cu_2O , bazı alaşımlar, alkali ve toprak alkali metallerin likit amonyaktaki çözeltileri üçüncü sınıf iletkenlere örnektir (Baykut ve Atun, 1989).

5.4.5 Faraday kanunları

Michael Faraday'ın araştırmaları, bir çözeltiden geçen elektrik miktarı ile elektrotlarda ayrılan madde miktarı arasında kantitatif ilişkilerin yer aldığını ortaya koymuştur. Bu ilişkiler Faraday'ın kendi adı ile adlandırılan iki kanunu ile açıklanmaktadır.

1. Bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde serbest hale geçen yada çözünen madde miktarı (m) elektrolitten geçen elektrik yükü (Q) ile orantılıdır.

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t \quad (5.16)$$

2. Çeşitli elektrolitlerden aynı miktar elektrik akımının geçirilmesiyle ayrılan yada çözünen madde miktarı, bu maddenin kimyasal eşdeğeri ile orantılıdır.

Kimyasal eşdeğer; iyonik ağırlıkların, bunların elektrokimyasal değerlerine (n_e) oranıdır. Bir elektrolit disosiyasyonunda değerliği z_+ olan v_+ katyon ve değerliği z_- olan v_- anyon vermiş ise bu elektrolitin elektrokimyasal değeri ($v_+ z_+ = v_- z_- = n_e$)'dir. Bu şekilde; H^+ , Cl^- , Ag^+ , Cu^+ , $\frac{1}{2} Cu^{2+}$, $\frac{1}{2} Fe^{2+}$, $\frac{1}{3} Fe^{3+}$, $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$, $\frac{1}{4} Fe(CN)_6^{4-}$ bu iyonların kimyasal eşdeğeri. Buna göre aynı elektrik yükü bir Cu^+ çözeltilisinden, bir Cu^{2+} çözeltisine göre iki kat metalik bakır toplamaktadır.

Faraday, seri olarak bağlanmış bir H_2SO_4 çözeltilisinden ve erimiş bir $PbCl_2$ eriyiğinden aynı miktar elektrik akımı geçirmiş ve sonuç olarak katotta toplanmış H_2 ve Pb miktarlarının $H: \frac{1}{2} Pb$ oranında olduğunu bulmuştur.

Bir coulomb' luk elektrik yükünün serbest hale geçirdiği yada çözdüğü maddenin gram miktarına, bu maddenin elektrokimyasal eşdeğeri denilmektedir. Gümüşün elektrokimyasal eşdeğeri, bir coulomb' luk elektrik akımının açığa çıkardığı gümüş miktarı 0,001118 g' dir. Gümüşün kimyasal eşdeğeri kendi elektrokimyasal eşdeğerine bölündüğünde $107,88/0,001118 = 96494$ coulomb bulunur. Herhangi bir cisimden bir eşdeğer gramının ayrılmasına karşılık olan elektrik yüküne bir faraday denir ve F harfi ile gösterilmektedir.

1Faraday = F= 96500 coulomb' dur.

Ayrılan elementin iyon tartısı A, elektrokimyasal değeri n_e ve geçen elektrik yük Q coulomb ise ayrılan maddenin gram miktarı,

$$m = \frac{A}{n_e} \cdot \frac{Q}{96500} \quad (5.17)$$

veya $Q = I.t$ olduğundan

$$m = \frac{A}{n_e} \cdot \frac{I.t}{96500} \quad (5.18)$$

olur. Eşitlikte I (amper) ve t (saniye) olarak alındığında m (gram) olarak bulunmaktadır. Faraday kanunun gerçekleştirilmesi yan reaksiyonlardan ve başka nedenlerden dolayı zor olmaktadır. Faraday kanunu; değişik çözücülerde (piridin, kinolin, benzonitril), geniş sıcaklık ve basınçlarda (1500 atm.' e kadar) erimiş yada katı elektrolitlerde tam olarak gerçekleştirilmiştir.

Bir elektrolitten geçen elektrik yük aynı zaman içinde iyonların taşıdıkları yüke eşittir. Bir değerlikli bir iyon-gram 96494; iki değerlikli bir iyon gram 2×96494 ; üç değerlikli bir iyon gram 3×96494 coulomb' luk elektrik yük taşır. Bütün cisimlerin birer atom-gramlarında Avagadro sayısı yani $6,02.10^{23}$ atom bulunduğundan, genel olarak bir değerli bir iyon-gramın taşıdığı elektrik yük miktarı 96494 coulomb olduğundan, bir değerli bir tek iyonun taşıdığı elektrik yük, veya bir değerli elementin bir atomunun bir elektrodta açığa çıkması için bulunduğu elektrolitten geçmesi gereken elektrik yük,

$$e = \frac{96494}{6,02.10^{23}} = 1,6028.10^{-19} \text{ coulomb' dur.} \quad (5.19)$$

Bir değerli bir iyonun taşıdığı yük $1e$, iki değerli bir iyonunki $2e$' dir. Bu en küçük e elektrik yüküne Stoney elektron adını vermiştir (Berkem, 1993).

6. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ

6.1 Membran Tanımı

Membran, temas halinde bulunan sıvı-buhar gibi iki akışkan fazındaki moleküler veya iyonik türlerin akışına karşı bariyer gibi davranan her bir fazdan diğerine belli ölçüde taşınım sağlayan heterojen bir fazdır. Fiziksel anlamda membranın fonksiyonu, bariyer gibi davranarak kütle transferini önlemesi veya azaltarak belli seviyede tutmasıdır (Lakshminarayaniah, 1972) .

6.2 Membran Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi

Membranlar, 100 yılı aşkın bir süredir ayırma ajanı olarak bilinmelerine karşın geniş çapta uygulamaları son elli yılda yaygın hale gelmiştir (Cussler, 1997). Mevcut membran uygulamalarının temeli ise 1960' larda yüksek geçirgenliğe sahip ince film ters osmoz membranların ilk olarak üretilmesine ve bu membranın deniz suyundan içilebilir su eldesinde kullanılmasına dayanır (Mohr vd., 1989).

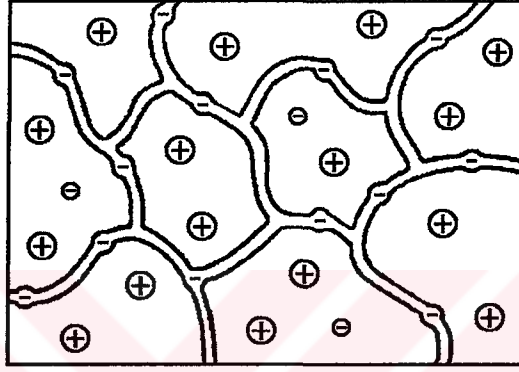
1979 yılında Monsanto Chemical Company tarafından geliştirilen polisülfon membranlarının gaz karışımlarının ayrılmasında kullanılmıştır. 1980' lerde membran reaktörler kimyasal ve biyoteknolojik alanlarda önem kazanmaya başlamıştır. Bu reaktörlerde kullanılan membranların yüksek seçiciliğe ve termokimyasal kararlılığa sahip olmaları gerekmektedir. Bu amaçla günümüzde en çok DuPont firması tarafından geliştirilmiş olan Nafion polimerik membran kullanılmaktadır (Cussler, 1997).

6.3 Katyonik Membranlar

Katyonlara karşı geçirgenlik gösteren katyonik membranlar; zayıf veya kuvvetli asit temelli ince polimer plakalar şeklinde ve membran için seçilen söz konusu fonksiyonel grupların polimer matrisine kovalent bağlarla birleştirilmesi sayesinde oluşturulurlar. Bu membranların oluşumunda iki değişken önemli rol oynamaktadır. Bunlar; temeli oluşturan polimer matrisin türü, kullanılacak iyon grubunun türü ve derişimidir. Polimer matris membrandaki fiziksel, kimyasal ve ısıl özellikleri ağırlıklı olarak belirler.

İyon değiştirici membran bulunduğu ortamda kesinlikle çözünmemeli; ancak belirli bir dereceye kadar genişleyebilme özelliğine sahip olmalıdır. Sülfonik asit veya karboksilik asit grupları katyon değiştirici membranların hazırlanmasında en fazla kullanılan fonksiyonel gruplardır.

Sülfonik asit grupları kuvvetli asitler olup, düşük pH değerleri dışında ayrışırken; karboksilik asit grupları zayıf asitlerdir ve 6 civarı pH değerleri dışında ayrışırlar. Şekil 6.1’de tipik bir kation değiştirici membranın genel yapısı temsili olarak verilmektedir. Membranın oluşturan polimer matrisi negatif yüklü gruplar içerir. Elektro-nötralliği sağlamak amacıyla negatif yüklü polimerler pozitif yüklenmiş hareketli kationlarla dengelenirler. Ko-iyonlar olarak adlandırılan ve membranda hareketli halde bulunan anyonlar ise polimerle aynı yüke sahip gruplar olduklarından oluşan elektrostatik kuvvetler nedeniyle devre dışı kalırlar ve etken olamazlar (Scott, 1995).

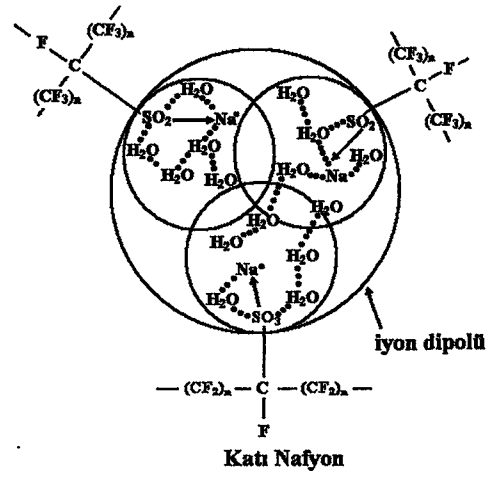
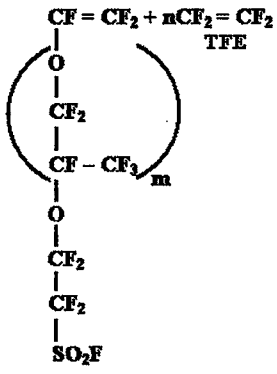


Şekil 6.1 Bir kation değiştirici membranın genel yük dağılımı (Scott, 1995).

6.4 Nafion Membranlar

Suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretiminde perfluoro sülfonik asit (nafion) membranlar ilk denenilen membranların başında gelmektedir. 1962 yılında Du Pont firması tarafından keşfedilmiştir. Kuvvetli asit kökenli, katyonik, yarı geçirgen bir membrandır (Arnold, 1992).

Maliyetin düşük olması, oksitleyicilere karşı oldukça sağlam direnç göstermesi, ilk denendiği zamanlarda % 75 verim sağlaması, direncinin $3-5 \Omega/\text{cm}^2$ civarında kalması, oda sıcaklığında yüksek iyon iletkenliği özellikleri membran malzemesi olarak Nafion’ nun seçilmesinde önemli pay sahibidir. Şekil 6.2’ de Nafion’ un organik yapısı görülmektedir (Grot, 1992). Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en çok kullanılam polimer Nafion 117’ nin istimli, oksitleyici/indirgen ortamlarda en fazla $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e sıcaklığa dayandığı saptanmıştır.



Şekil 6.2 Nafion' un organik yapısı (Grot, 1992).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmalar; kimyasal elektrolize dayalı sodyum borhidrür üretimini kapsamaktadır. Sodyum borhidrür üretimine ait tüm yöntemlerin incelenmesi sonucunda üretim maliyeti içerisinde en büyük paya sahip metalik sodyum kullanımından kaçınmak düşüncesiyle gerçekleştirilen elektroliz yönteminde farklı sistemler ve parametreler üzerinde çalışılmıştır. Sodyum borhidrür üretiminde; proton geçirgenli membran ve Hg katotlu elektroliz olmak üzere iki farklı yöntemle deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

7.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

7.1.1 Katyonik seçici iyon değiştirici membran (Nafion 117)

Bu deneysel çalışmalarda kullanılan Nafion 117, Aldrich firmasına ait 0.007 inch kalınlığında perflorlanmış 31175-10-9 Cas numaralı katyon seçici membrandır. Nafion 117 membranının kullanım amacı; anodda oluşan sodyum iyonunun katoda geçişini sağlamaktır. Reçinemsiz katyonik değiştirici malzeme membranın mekanik mukavemetini ve ısı direncini arttırmak için levhaya benzer yapıdadır. Çalışmalarda kullanılan membran alanı 6,601 cm² olarak belirlenmiştir.

7.1.2 Sodyum borhidrür

Deneysel çalışmalarda referans olarak % 96 saflıkta 71320 ürün kodlu Fluka firmasından alınan toz haldeki sodyum borhidrür kullanılmıştır. Sodyum borhidrüre ait DTA-TG analizi Setaram Labsys marka DTA-TG-DSC cihazında yapılmıştır.

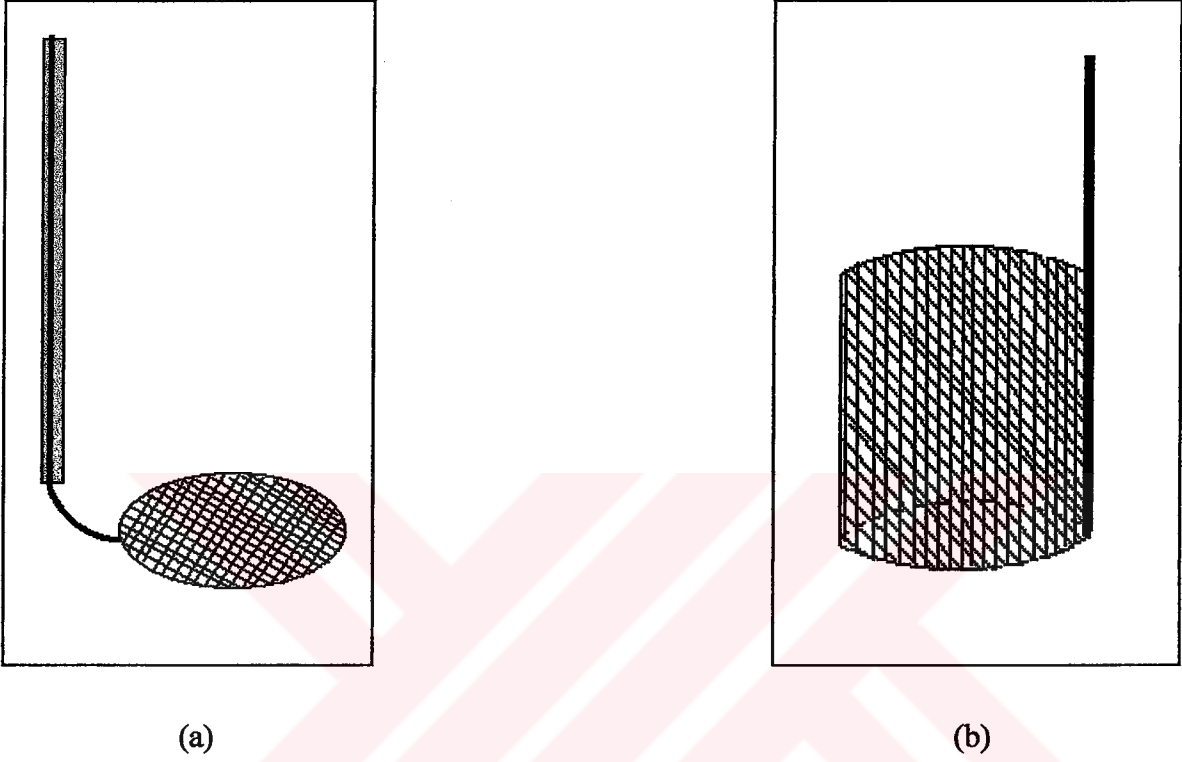
7.1.3 Sodyum metaborat tetrahidrat

Deneysel çalışmalarda sodyum metaborat tetrahidrat referans madde ve elektrolit olarak kullanılmıştır. Kullanılan Sigma-Aldrich marka sodyum metaborat tetrahidrat % 98 saflıkta ve ürün numarası 10555-76-7' dir.

Elektrolit olarak kullanılan ağırlıkça %10 NaBO₂ içeren metaborat çözeltisi ise toz halde bulunan NaBO₂.4H₂O' den bünyesinde yer alan % nem miktarı göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır.

7.1.4 Platin elektrotlar

Şekil 7.1’ de görünüşleri verilen katot ve anod reaksiyonlarında kullanılan platin elektrotların yüzey alanları sırasıyla $60,41 \text{ cm}^2$ ve $11,34 \text{ cm}^2$ ’ dir. Elektroliz veriminin artırılması amacı ile elektrot yüzeyleri kafes tel örgülü biçimde tasarlanmıştır.



Şekil 7.1 Platin elektrotların görünüşleri

(a) Anod elektrodu

(b) Katot elektrodu

7.2 Proton Geçirgenli Membran Yöntemi ile Sodyum Borhidrür Üretimi

Sodyum borhidrür üretiminin gerçekleştirilmesi amacı ile katod ve anod hücrelerinin katyonik seçici iyon değiştirici membran ile ayrıldığı elektrolitik pil düzeneği kurulmuştur. İyon değiştirici membran olarak kullanılan Nafion 117 sadece (+) yüklü iyonlar için geçirgendir. Sodyum hidroksit çözeltisinde yer alan Na^+ iyonlarının sodyum metaborata transferi ile sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir.

Ağırlıkça % 10’ luk metaborat çözeltisi elektroliz üretim prosesinde katot elektrolit olarak kullanılmıştır. Anod reaksiyonlarında kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin konsantrasyon değeri 1M ’ dir. Şekil 7.1’ de katot ve anodun Nafion 117 ile ayrıldığı elektroliz devresinin şekli verilmektedir.

30 °C sıcaklıkta gerçekleşen deneysel çalışmalarda anodda yer alan sodyum hidroksit çözeltisi 600 ml ve katotta yer alan metaborat çözeltisi 100 ml olarak alınmıştır. 6 saatlik reaksiyon süresinde başlangıç akım ve voltaj değerleri sırasıyla 0.19 Amp ve 31.2 Volt'ur. Reaksiyon süresi bitimde bu değerler 0.12 Amp ve 31 Volt'a düşmüştür.

Ürün çözeltisi oluşan sodyum borhidrür, reaksiyona girmeyen metaborat ve sodyum hidroksit içermektedir. Reaksiyon süresinin bitimi ile katot hücresinde sodyum borhidrüre ait aşırı doygun çözelti elde edilmiştir. Yüzeyde oluşan sodyum borhidrüre ait kristaller çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözelti içerisinde yer alan NaBH_4 'ün saf olarak elde edilebilmesi için öncelikle ortamdaki suyun uzaklaştırılması işlemi yapılmıştır. Bunun için çözelti 100 °C'ye kadar ısıtılarak suyun büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözelti soğutulduğunda kristallerin çöktüğü gözlenmiştir. Elde edilen kristaller vakum etüvünde 105 °C'de kurutulmuştur. Katı ürünün karakterizasyonu için analizler yapılmıştır. Sodyum borhidrür üretimindeki elektoliz prosesine ait katot ve anod reaksiyonları aşağıda verilmektedir.

Katot Reaksiyonu:

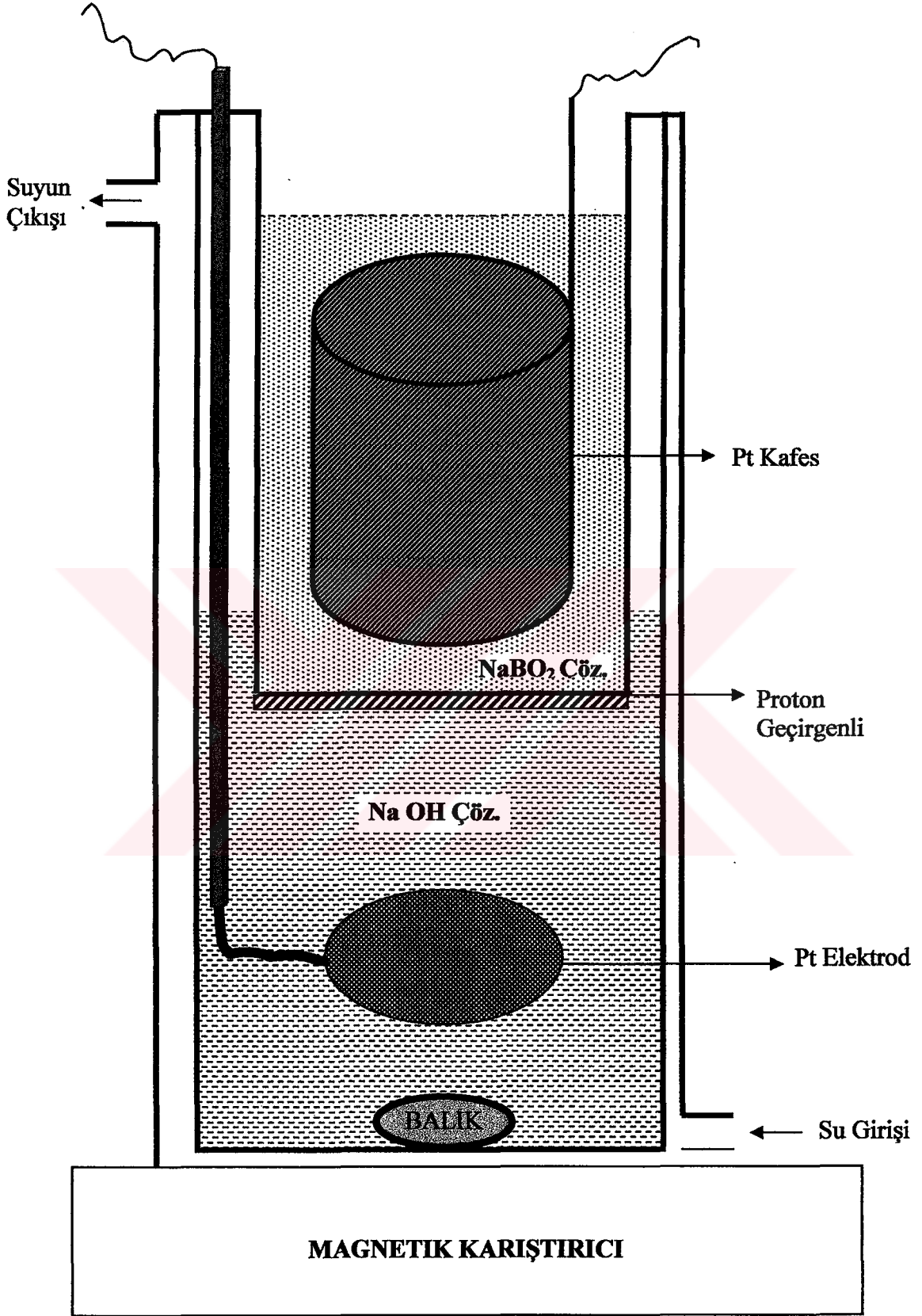


Anot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon:





Şekil 7.2 Elektroliz devresi

7.3 Hg Katotlu Elektroliz Yöntemi ile Sodyum Borhidrür Üretimi

Hg katot kullanılarak oluşturulan sodyum borhidrür üretimi amaçlı elektroliz devresinde anod olarak platin elektrot kullanılmıştır. Elektrolit ağırlıkça % 10' luk NaBO_2 çözeltisidir. Sodyum metaborat çözeltisi katı $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' dan, bünyesinde tuttuğu su miktarı hesaba katılarak hazırlanmıştır.

Elektrolitte yer alan OH^- iyonları anod yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonu meydana getirmektedir. Yükseltgenme reaksiyonu sırasında oksijen ve su oluşturularak açığa çıkan e^- dış devreden anoda ulaşmaktadır.

H^+ iyonları anod reaksiyonu ile açığa çıkan elektronları yakalayarak H_2 gazı haline dönüştürken Hg elektrodu H_2 gazı oluşumuna karşı aşırı bir potansiyel göstermektedir. Bu nedenle H_2 gazının civa yüzeyinden çıkışı zorlanmaktadır. H_2 gazı oluşumunun engellenmesi ile kalan H^+ iyonlarının bir kısmı NaBO_2 ile



reaksiyonu oluşturmaktadır. Reaksiyonun soldan sağa doğru oluşabilmesi için çözeltiliye 1-2 adet granül halde bulunan NaOH ilave edilmektedir. Şekil 7.3' de civa katotlu elektroliz devresinin şekli verilmektedir.

Sodyum borhidrür üretimine ait civalı kato elektroliz prosesinin katot ve anod reaksiyonları (7.7), (7.8) ve (7.9)'da yer almaktadır.

Katot Reaksiyonu

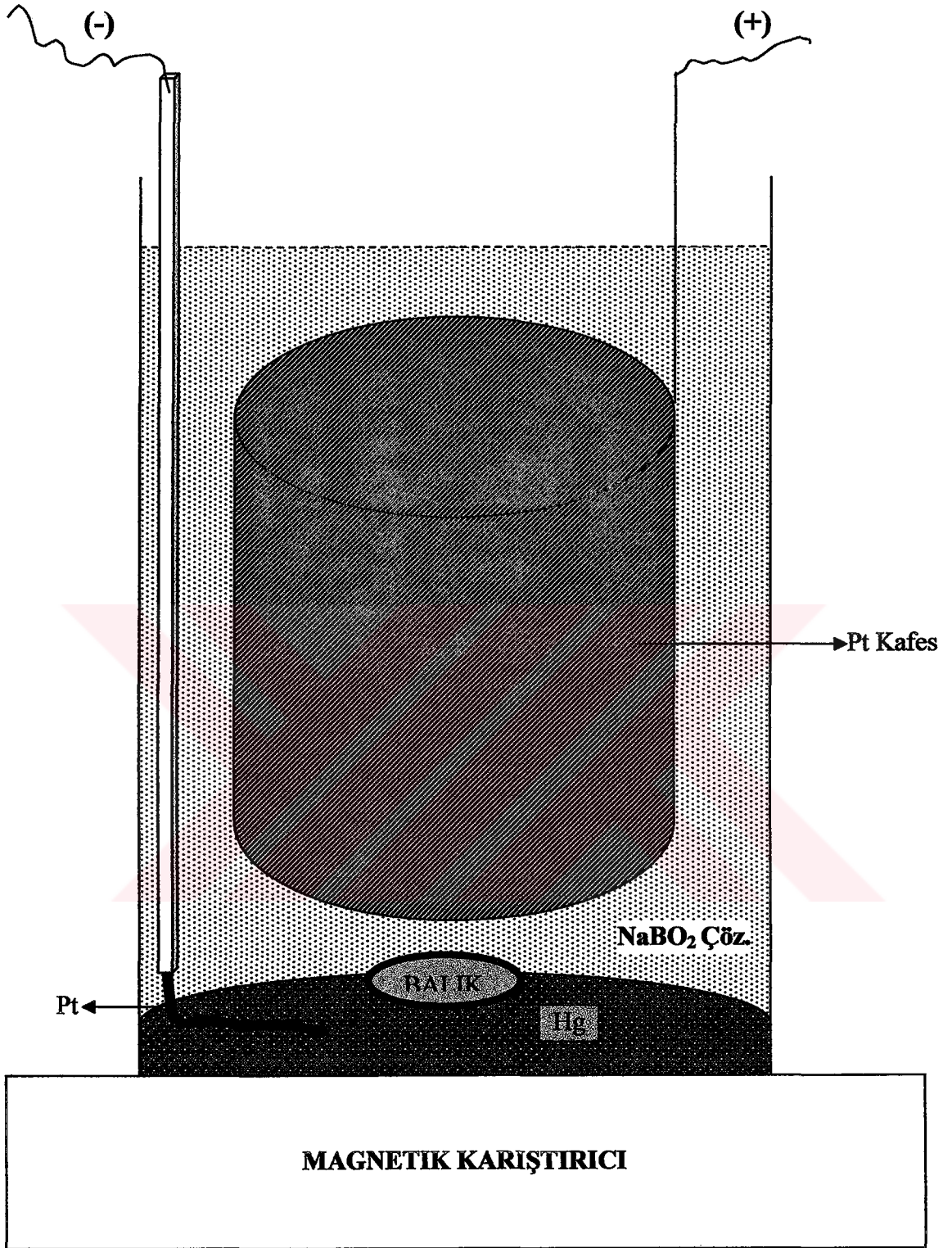


Anod Reaksiyonu



Toplam Reaksiyon





Şekil 7.3 Civa katotlu elektroliz devresi

Bu deneysel çalışmada 200 ml % 10' luk NaBO₂ çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Katot olarak kullanılan Hg 300 g ağırlığında 50,24 cm² yüzey alanına sahiptir. Anodda yer alan elektrot ise 11,34 cm² yüzey alanına sahip kafes tipi ince tel örgülü platin elektroddur.

Elektroliz reaksiyonu 20 °C' de sabit sıcaklık altında 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince civa üzerinde oluşan hidrojen gazının ortamda kolayca uzaklaştırılması için manyetik karıştırıcı kullanılmaktadır. Elektrolizin başlangıç değerleri 0,5 amp ve 4 voltur. Reaksiyonun bitimiyle bu değerler sırasıyla 0,23 ve 3,9' a düşmüştür.

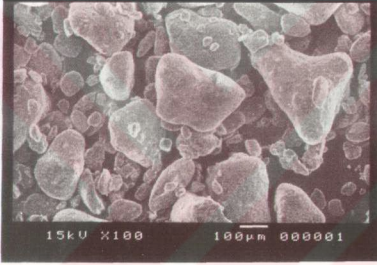
8. DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Proton Geçirgenli Membran Yöntemi ile Elde Edilen Ürünün Analiz Sonuçları

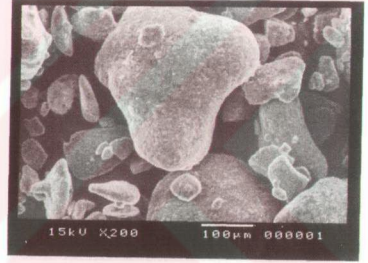
8.1.1 Elde edilen ürünün SEM görüntüleri

Proton geçirgenli membran yöntemi ile elde edilen aşırı doymun çözeltinin yüzeyinde yer alan NaBH_4 kristallerinin mikroyapıları JEOL'un 5410 LV model tarama elektron mikroskobu kullanarak incelenmiştir. Ürün yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenerek SEM analizi için hazır hale getirilmiştir.

Şekil 8.1' deki 100 ve 200 kat büyütmelerdeki SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen NaBH_4 kristallerine ait tanecik boyutu hakkında bilgi edinilmektedir.



(a)



(b)

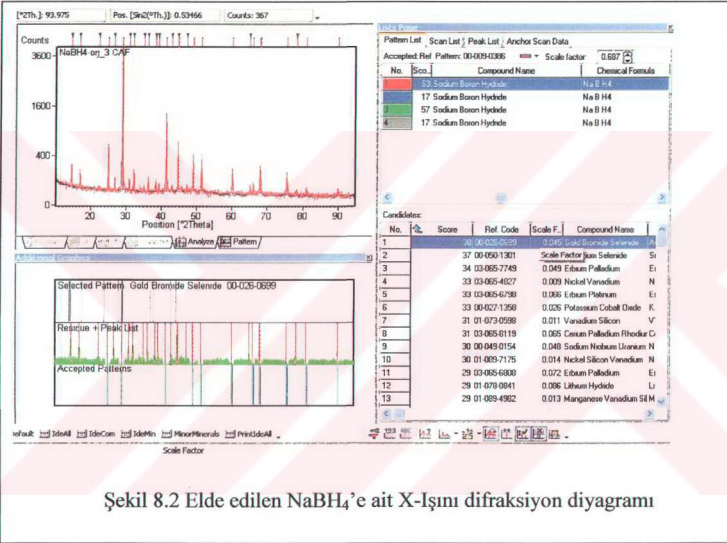
Şekil 8.1 Elde edilen NaBH_4 kristallerine ait SEM görüntüleri

(a) 100 Büyütme

(b) 200 Büyütme

8.1.2 Elde edilen ürünün XRD diyagramları

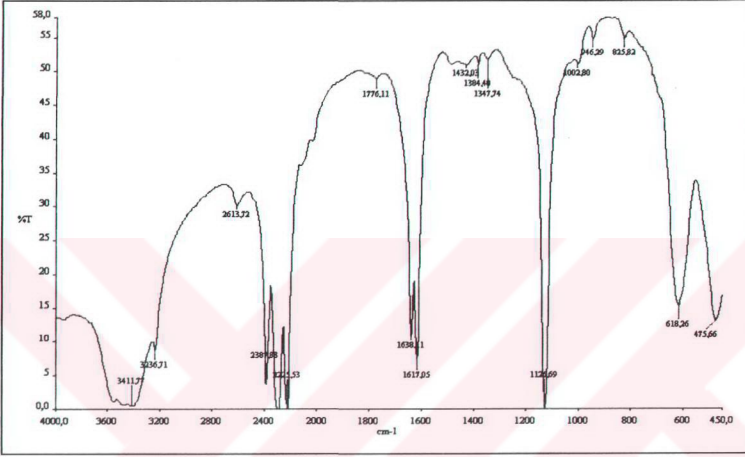
Proton geçirgenli membran yöntemi ile elde edilen NaBH_4 kristallerinin yapıları geniş açılı Phillips Panalytical X' Pert-Pro cihazı ile incelenmiştir. Difraksiyon diyagramı oda sıcaklığında $10^\circ - 95^\circ$ arasında değişen 2° Theta açılarında, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunda, 40 mA akım ve 45 kV voltaj değerlerinde kaydedilmiştir. Numune analizi belirtilen şartlarda 45 dakikada tamamlanmıştır. Elde edilen NaBH_4 ' e ait X-ışını difraksiyon diyagramı Şekil 8.2'te verilmektedir.



Şekil 8.2 Elde edilen NaBH_4 ' e ait X-ışını difraksiyon diyagramı

8.1.3 Elde edilen ürünün FT-IR spektrumları

İnfrared spektrometresi analizleri Perkin Elmer marka FT-IR analiz cihazında $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen NaBH_4 'e ait Şekil 8.3' teki FT-IR spektrumu incelendiğinde B-H esneme ve bozunma titreşimlerinin sırasıyla 2280 ve 1200 cm^{-1} de meydana geldiği görülmüştür.

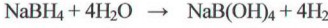


Şekil 8.3 Elde edilen NaBH_4 'ün FT-IR spektrumu

8.1.4 Bozunma sonucu elde edilen ürünlerin analiz sonuçları

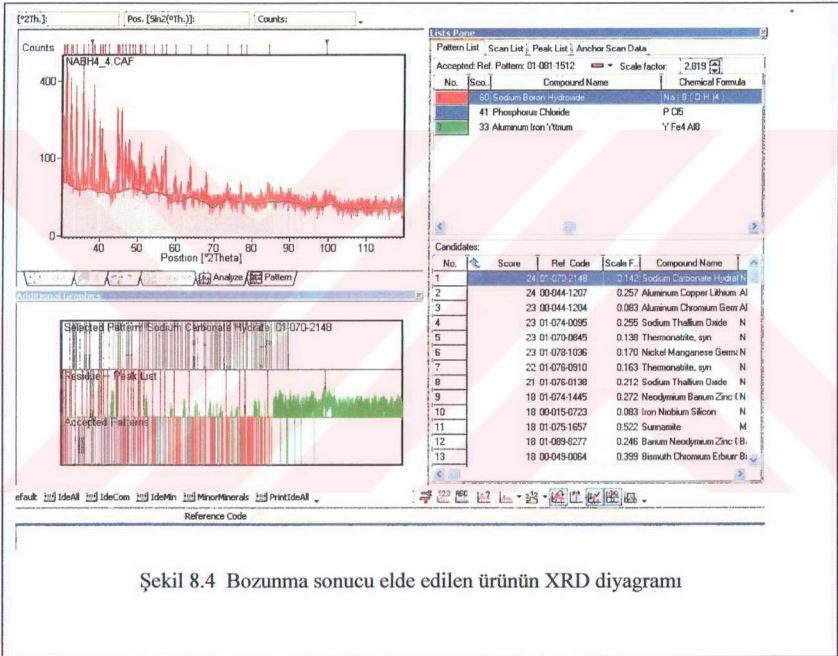
Kasyon seçici membranın kullanıldığı elektroliz hücresinde elde edilen sodyum borhidrürün bozunma reaksiyonu (8.1)'de verilmektedir. Membran elektrodla sodyum borhidrür eldesinde membran 6.601 cm^2 yüzeyinden Na^+ iyonları geçişinin zamanla doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Membran yüzey alanına bağlı olarak reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Elektrolizden sonra katot hücresinde NaBH_4 'ün aşırı doygun çözeltisi elde edilmiştir. Oluşan NaBH_4 kristalleri çözelti içerisinde ayrılmasından sonra geri kalan çözeltinin suyu giderilmiş ve katı ürün elde edilmiştir.

Katı ürünün X-Işınlı difraksiyonu incelendiğinde NaB(OH)_4 ve reaksiyona girmeyen NaBO_2 'nin aynı yapı içerisinde yer aldığı gözlenmiştir. Beklenen NaBH_4 yerine NaB(OH)_4 'ün oluşmasının nedeni sodyum borhidrürün hidrolizinin gerçekleşmesidir. Sodyum borhidrürün sudaki kararlılığı sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklığın artması ve pH'ın azalması sonucunda denklem 7.7' de verilen hidroliz reaksiyonu gerçekleşmektedir [4].

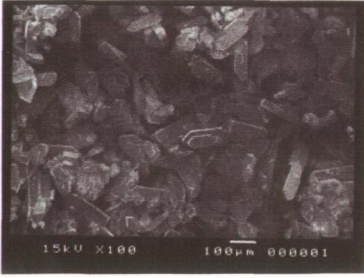


(8.1)

Membran yöntemine ait yapılan çalışmalar sonucunda membran yüzeyi, çözeltinin pH'ı ve sıcaklığın sodyum borhidrür eldesinde önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Şekil 8.4' de bozunma sonucu elde edilen ürüne ait XRD diyagramı verilmektedir. Bozunma sonucu elde edilen ürünün Sem görüntüleri ise Şekil 8.5' de 100 ve 200 büyütme olarak verilmektedir.



Şekil 8.4 Bozunma sonucu elde edilen ürünün XRD diyagramı



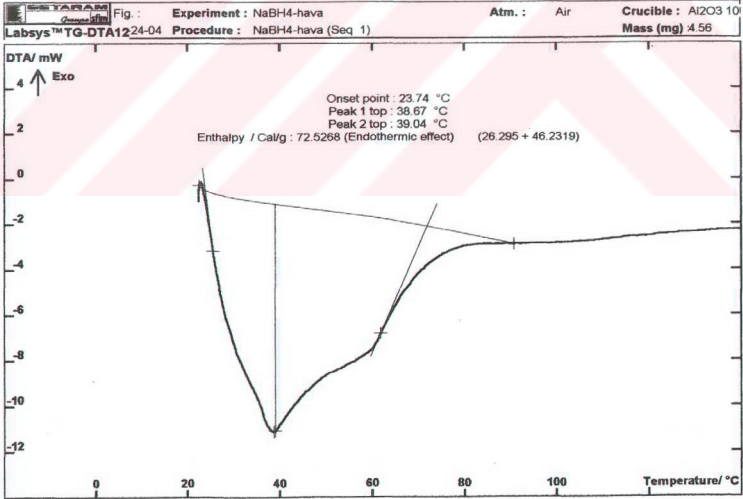
(a)



(b)

Şekil 8.5 Bozunma sonucu elde edilen ürünün SEM görüntüleri (a) 100, (b) 200 büyütme

XRD ve Sem görüntüleri sonucunda saflaştırma aşamasında ürünün yapısının bozulduğu görülmektedir. Elde edilen ürünü XRD diyagramı incelendikten sonra saf sodyum borhidrürün DTA-TG analizi yapılmıştır. Şekil 8.6 saf sodyum borhidrürün yapısının 23,74 °C' de bozunmaya başladığı ve 90 °C civarında ise tüm yapının bozulduğu görülmektedir.



Şekil 8.6 Referans sodyum borhidrürün TG-DTA eğrisi

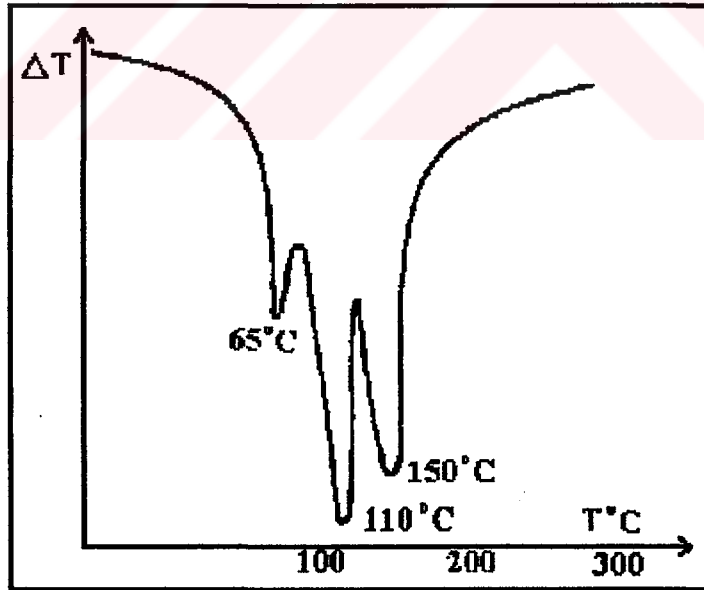
Referans sodyum borhidrürün TG-DTA analizi; Setaram Labsys marka DTA-TG-DSC cihazında 10 °C/dak ısıtma hızı, seramik kroze ve fırın atmosferi hava olarak 4,56 g numune üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Membran yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda sodyum borhidrür üretiminin gerçekleştiği görülmüştür. Doymun çözelti içerisinde yer alan yüksek miktarlardaki NaBH_4 ' ün saf olarak elde edilmesi için farklı ayırma işlemleri üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca maliyeti düşürmek nedeni ile hammadde olarak kullanılan sodyum metaboratın üretimine ait deneysel çalışmalar sürdürülmektedir.

Sodyum metaborat (8.2)' de gösterilen reaksiyona göre susuz boraksın sodyum hidroksit ile muamelesinden elde edilmektedir (Li, 2003).



Sodyum metaborat üretiminde kullanılan susuz boraksın eldesi için borak dekahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) DTA eğrisi incelendiğinde yapısında bulunan 10 mol suyun yaklaşık 217 °C' de uzaklaştığı görülmektedir (Pişkin, 1983).



Şekil 8.7 Boraksın DTA eğrisi (Pişkin, 1983)

217 °C' de yapısında bulunan 10 mol suyu uzaklaştırılan boraksın sodyum hidroksit ile reaksiyonundan sodyum metaborat elde edilmektedir. Elde edilen sodyum metaboratın proton

geçirgen membran yöntemi ile kullanılması sonucunda üretime ait maliyetin düşürülmesi hedeflenmektedir.

Hg katotlu elektroliz yöntemine ait deneysel çalışmalarda civa katot olarak kullanılmıştır. Reaksiyon süresinin membran yöntemine göre daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Elektrolizden sonra sıvı civa üzerinde NaBH_4 ' ün oluştuğu gözlenmiştir. Bu üretim yöntemine ait deneysel çalışmalar devam etmektedir.

9. SONUÇ ve ÖNERİLER

Ülkemizin enerji alanında karşı karşıya kaldığı problemler, dünya genelindeki ülkelerin de ortak sorunu olarak kendini göstermektedir. Özellikle dünyadaki fosil kökenli yakıt rezervlerinin giderek azalmasının yanısıra bu tür kaynakların kullanımıyla oluşan hava ve çevre kirliliği, son yıllarda enerji üretimi alanındaki araştırmaların; temini kolay, yenilenebilir ve temiz enerji üreten kaynaklar üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Dünyada en çok bulunan element olan hidrojen enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahiptir. Hidrojen depolama ve taşıma ortamı olarak büyük bir önem kazanmış olan sodyum borhidrür özel bor kimyasalları içinde önemli bir potansiyele sahiptir. Sodyum borhidrürün benzer amaçlı diğer bileşiklere oranla daha fazla hidrojen depolayabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması, kolay kontrol edilebilir bir reaksiyon ile hidrojenini verebilmesi gibi özellikleri, yeni ve temiz enerji politikaları ile birlikte değerlendirildiğinde ülkemizin zengin bor kaynakları için yaygın ve kalıcı bir tüketim alanı yaratabilecektir. Bununla birlikte sodyum borhidrürün enerji alanında yaygın olarak kullanılmasında en büyük engel üretim maliyetidir. Bu amaca yönelik yeni üretim teknolojilerinin geliştirilmesi için büyük bütçeli araştırma projeleri gerçekleştirilmelidir.

Bor minerali bir enerji hammaddesi olarak 1950 yılından bu yana üzerinde en yoğun çalışma yapılan mineraldir. Deterjan sanayiinden uzay teknolojisine kadar yüzlerce değişik alanlarda kullanılan bor minerali sanayide hiçbir alternatifi olmayan doğal bir zenginliktir. Yeni, temiz ve zengin enerji kaynakları üretmek için çevre dostu hammadde olarak bor bileşikleri kullanılmaktadır. Türkiyenin yaklaşık 2.5 milyar tonluk bor rezervlerine sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu cevherin Türkiye için ne derece büyük bir zenginlik kaynağı olduğu anlaşılmaktadır.

Dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık % 65' ini topraklarında bulduran ülkemizin bor ürünlerinden daha fazla gelir elde edebilmesi, sodyum borhidrür gibi getirisi yüksek özel bor ürünlerini kendi imkanları ile üretebilmesine bağlıdır. Özel bor ürünlerinin üretim teknolojileri ve kullanım alanlarındaki hızlı gelişimin gerisinde kalmaması için bu tür ürünlerin ekonomik olarak üretimini sağlayacak araştırma-geliştirme çalışmalarını aralıksız sürdürmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında sodyum borhidrür üretiminde ekonomik olduğu bilinen elektroliz yöntemi denenmiştir. Bu yöntemde alkali borhidrür içeren çözeltinin üretimi

amaçlanmaktadır. Bunun için katot ve anod bölümlerinin katyon seçici membran ile ayrıldığı bir elektroliz hücresinden faydalanılmıştır. Prosesin ana hedefi, katot bölümünde alkali koşulların sürekliliğini sağlayarak alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmektir.

Bu tez kapsamında iki farklı elektroliz yöntemiyle sodyum borhidrür üretimi amaçlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Katyon seçici membran kullanılarak gerçekleştirilen elektroliz yönteminde; membran yüzeyi, çözeltinin pH' ı ve sıcaklığın sodyum borhidrür eldesinde önemli etkenler olduğu tespit edilmiştir. Katot bölümünde reaksiyon süresi sonunda sodyum borhidrürün aşırı doymuş çözeltisi elde edilmiştir. Yüzeyde oluşan sodyum borhidrür kristallerine ait analiz sonuçları deneysel çalışmalar bölümünde yer almaktadır. Çözelti içerisinde yer alan sodyum borhidrürün katı olarak eldesi için 100 °C sıcaklıkta yapıdaki su buharlaştırılmıştır. Ancak yüksek sıcaklıkta sodyum borhidrürün suyla bozunma tepkimesi verdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu yöntemle sodyum borhidrürün üretilebildiği belirlenmiştir. İleriki çalışmalarda bu üretim yönteminden elde edilen çözeltinin saflaştırılmasında farklı işlemlerin uygulanması önerilebilir.

Sodyum borhidrür üretiminin gerçekleştirildiği proton geçirgenli membran yönteminde daha geniş membran alanlarına sahip büyük ölçekteki elektroliz hücresinde daha yüksek miktarlar için üretime geçilmiştir. Maliyetini düşürmek devam eden çalışmalar arasında yer almaktadır. Bu nedenle reaksiyonun ana girdilerinden olan sodyum metaborat deneysel çalışmalarla üretilecek ve elektroliz devresinde kullanılacaktır.

KAYNAKLAR

Adams, R. M., (1964), "Metal Boron Compounds and Boranes", Interscience Publister.

Balkan, A., Ayok, T., Emir, B. ve Tolun, R., (1980), "Kolemanitten Sülfirik Asit Kullanımı İle Borik Asit Üretiminde Oluşan Jipsli Çökeltinin Filtrasyonu", TÜBİTAK MAE Kimya Bölümü yayını, 5 Eylül, Gebze.

Bayer Akt. Ges., (1960), Brit Pat. No: 838342.

Baykut, S., ve Altun, G., (1989), Endüstriyel Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayın no: 3564, İstanbul.

Berkem, A. R., (1993), Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Bilici, M. S.Ü., (2004), "Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir, 119-125.

Block, S. ve Perloff, A., (1963), Acta Cryst., 16 : 1233.

Bragon, R. W., (1960), U.S. Patent No: 2,926,991.

Brit, (1969), U. K. Patent U.S. Borax and Chem. Corp. Brit 1.157.679 (Cl.C.016).

Broja, G. ve Schabacher, (1959), Ger. Pat. Appl., 1,108,670.

Bronaugh, H. J., (1958), U. S Patent No: 2,849,276.

Bronaugh, H. J., (1959), U. S Patent No: 2,880,058.

Canadian Chemical Processing, (1963), 12: 57-59, 62.

Chem. and Eng. News, (1979), 24: 4.

Chianese, A., Condaldi, A. ve Mazzarotta, B.J., (1986), Cryst. Growth, 78: 279.

Cipriani, C., (1976), Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Mem., 65: 284

Clure, W. O. Mc., (1976), U. S. Patent No:3,934,980.

Coltoon, E. ve Brooker, R.E., (1958), J. Phys. Chem., 62: 1595.

Cooper, H. B. H., (1969), "Production of Alkali Metal Borohydrides", US Patent No: 3,473,899.

Cooper, H. B. H., (1973), "Electolytic Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides, US Patent No: 3,734,842.

Corrond, C. T. ve Skapski, A.C., (1978), Acta Crstallogi, B34: 3551.

- Cussler, E. L., (1997), Diffusion Mass Transfer in Fluid System , Cambridge University Pres, USA.
- Davis, W., Mason, L. ve Stegman, G., (1949), J. Am. Chem.Soc., 71: 2775.
- Deuche Gold and Silber, (1957), Scheidostalt Ger. Patent No: 956,037.
- Doonan, D. J., (1978), " Boron Compounds ", Kirk and Othmer Enc. Chem. Eng. , John Wiley and Sons, New York, 80-92.
- Ferguson, A., Yee, M., Garnett, A. ve Kamatore, O., (1982), "Boron Minerals and Chemicals", O. CEH Marketing Research Report, SRI International.
- Giese, R. F., Coppens, D., Larsen, F. K. ve Cooper, W.F., (1973), Am. Mineralogist 58, 21.
- Goerring, D., Schabacher, W. ve Schubert, F., (1958), Ger. Patent No:1,036,222.
- Griffith, U. M. ve Sokolov, V. A., (1976), Geokimiya, 3: 45.
- Grot, F. ve Walther, G., (1992), "Nafion as a Separator In Polymer Electrolytic Cells" , Hydrogen Energy Progress IX Proceeding of 9th World Hydrogen Energy Conference, June 1992, France.
- Gunn, S. R. ve Green, L. C., (1955), J. Am. Chem. Soc. 77: 6197.
- Hansley, V. L. ve Dryde, E. H., (1962), U. S. Patent No: 2,934,401.
- Heller, G., Niedenzu, K. ve Buschbeck, K. C., vd., (1975), Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie, Berlin, 2-4.
- Helvacı, C., (2004), "Türkiye Borat Yatakları, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası", 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2004, İzmir.
- Henle, W., (1958), Ger. Patent No: 1,037,428.
- Herbert, C. B. ve Benjamin, W. C., (1962), Hydoboration, Inc. N.Y.
- Horn, E. M., John, K., Long, K. ve Schubert, F., (1970), " Process for Production of Alkali Metal Borohydrides", U.S. Patent Office No: 3,505,035.
- Jackson, C. B., (1956), U. S. Patent No:2,744,812.
- Jenker, H., (1959), Ger. Patent No:1,061,301.
- Jensen, E. H., (1954), "A Study on Sodium Borohydride", Nyt., Nordist Ferlag, Arnold Busch, Copenhagen.
- Johnston, H. L. ve Hallet, N. C., (1953), J.Am. Chem. Soc., 75: 1467
- Kaplan, M. A., Lannon, J. H., Buckwalter ve F. H., (1965), Appl. Micro, 13: 505.
- Kaufman, G. M. ve Sen, B. J., (1965), Chem. Soc. Dalton Trans. Chem. Abst., 307: 102.

- Kojima, Y. ve Haga, T., (2003), " Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 1959.
- Köster, R. ve Zeigler, K., (1957), Angew Chem., 69: 94.
- Kyllonen, D., (1961), U. S. Patent No: 2,969,274.
- Lakshminarayaniah, N., (1972), Transport Phenomena in Membranes, Academic Press, USA.
- Li, Z. P., Morigazaki, N., Li, B. H. ve Suda, S., (2003), "Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrated Borax Through Ball Milling at Room Temperature", Elsevier Journal of Alloys and Compounds 349, 232-236.
- Lindemuth, L. D. ve Whitehead, D. K., (1975), U. S. Patent No: 3,860,520.
- Machalov, K. N., Khain, V.S. ve Gil'manshin, G.G., (1965), Kontika I Kataliz, Chem Abst., 6: 541.
- Marks, T. J. ve Kolb, J. R., (1977), Chem. Rev., 77: 263.
- Menzel, H., ve Schulz, Z., (1940), Anorg. Chem.245, 157.
- Nies N. P., ve Hulbert, R. W., (1967), J. Chem. Eng. Data 12, 303.
- Ortega, J. V., Wu, Y., Amendelo, S. C. ve Kelly, M. T., (2003), "Processes for Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds, U.S. Patent No: 6,586,563.
- Othmer, K., (1978), En. of Chem. Technology, John Wiley and Sons., New York.
- Palache, C., Berman, H. ve Erondell, C., (1957), Dana's System of Mineralogy, John Wilwy and Sons. Inc., New York, 347.
- Peterson, W. D., (1961), U. S. Patent No:
- Pişkin, S., (1983), "Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri", Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi.
- Prokopcikas, A.ve Salkauskiene, J., (1970), Fiz. Khuim, Chem. Abst., 44: 2971.
- Randolp, A. D., ve Puri, A. D., (1981), AIChE J, 27: 92.
- Rapson, W. H., (1962), U. S. Patent No: 3,071,316.
- Redman, H. E., (1959), U. S. Patent No: 2,885,314.
- Rizzo, H. F. ve Weber, B. C., J.Am. Ceram. Soc., 43: 497.
- Salentine C. G., (1983), Inorg. Chem., 22: 3920.

Schechter, W. H., Jackson, C. B. ve Adams, R., (1954), "Boron Hydrides and Related Compounds", Callery Chemical Co., May.

Schlesinger, H. I., (1944), Univ. of Chicago, Singal Corps. Contract, Final Report, W. 3434-174.

Schlesinger, H. I., Brown, H. C. ve Finholt, A. E., (1953), J. Am. Chem. Soc., 75: 205.

Scott, K., (1995), "Electrochemical Processes for Clean Technology", The Royal Society of Chemistry, London.

Sirker K.K. ve Lloyd, D.R., (1988), New Membrane Materials and Processes for Separation Symposium, 261: 84, American Institute of Chemical Engineers, USA.

Stanley, R., Frohnsdorff, M. ve Upton, J., (1956), U. S. Patent No: 2.745.788.

Stock, A. E., Kurzen, F. ve Finholt, A. E., (1953), Z. Anorg. Allgem, 225: 243.

Sullivan, E. A., (1976), Third International Meeting on Boron Chemistry Munich and Ettal, 5-9 July.

Svares, E., Grundstein, V., ve Levins, A., (1967), Zh. Neorg Khim., 12: 2017.

Şener, S., Özbayoğlu, G., ve Demirci, Ş., (1997), "Changes in the Structure of Ulexite on Heating", Thermochemica Acta, 362: 107-112.

Tübitak, (1986), "SodyumBorhidrür", Literatür Çalışması.

Ullman Encyclopadie der Technischen Chemie, (1974), "Bor und Borverbindungen", 8: 666.

Wiberg, E., Nöth, H., Hortwimmer, R., ve Naturforsch, Z., (1955), 292.

Yılmaz, A., (2002), "Her Derde Deva Hazinem Bor", Bilim ve Teknik, 2002, 38-48

Zaborski, B., (1970), Ind. Elektron., Elektronika, Warsaw, Poland, 11(2): 89-92.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.minerals.usgs.gov

[2] www.boren.gov.tr

[3] www.maden.org.tr

[4] www.rohmhaas.com

[5] www.millenniumcell.com

[6] www.ectecnic.co.uk



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 10.02.1978

Doğum yeri İstanbul

Lise 1992-1995 Üsküdar Kız Lisesi

Lisans 1996-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2002 yılı

2004-Devam ediyor

Çevre Endüstriyel Analiz Laboratuvarları

YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

