

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

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

Kimya Müh. Ülkü Banu SARIALIOĞLU

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

İSTANBUL, 2005

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

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

Kimya Müh. Ülkü Banu SARIALIOĞLU

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Tez Jürisi : Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Tez Jürisi : Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTIMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1 GİRİŞ	1
2 BOR ELEMENTİ, OLUŞUMU ve KULLANIM ALANLARI	4
2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri	4
2.2 Bor Oluşumu	7
2.3 Bor' un Tarihçesi	8
2.4 Bor Mineralleri	9
2.4.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	13
2.4.2 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	14
2.4.3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	15
2.4.4 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	16
2.4.5 Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	17
2.4.6 Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	18
2.4.7 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	18
2.4.8 Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	19
2.4.9 Borik asit	19
2.5 Dünya' da ve Türkiye' de Bor Cevheri Rezerv Dağılımı	20
2.6 Bor Kullanım Alanları	21
2.6.1 Cam sanayi	22
2.6.2 Cam elyafı	22
2.6.3 Optik cam elyafı	23
2.6.4 Seramik sanayi	23
2.6.5 Temizleme ve beyazlatma sanayi	23
2.6.6 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler	24
2.6.7 Tarım sektörü	24
2.6.8 Metalurji sanayi	24
2.6.9 Nükleer uygulamalar	25
2.6.10 Enerji depolama	25

2.6.11	Otomobil hava yastıkları ve antifriz	25
2.6.12	Atık temizleme	26
2.6.13	Yakıt	26
2.6.14	Sağlık	26
2.6.15	Bor' un diğer kullanım alanları	26
3	HİDROJEN ENERJİSİ ve YAKIT PİLLERİ	28
3.1	Hidrojen	29
3.2	Hidrojen Enerjisi	32
3.3	Hidrojen Üretimi	33
3.4	Hidrojen Depolanması	33
3.5	Yakıt Pilleri	36
4	BORLU YAKIT SİSTEMLERİ	39
4.1	Bor Yakıtı Kullanan Sistemler	40
4.1.1	Hydrogen on Demand™ ihtiyaç duyulduğu anda hidrojen	40
4.1.1.1	Hydrogen on Demand™ çalışma şeması	42
4.1.1.2	Teknik özellikler	43
4.1.2	Bor esaslı aküler	45
4.2	Borhidrür Yakıt Pilleri	46
4.3	Bor Yakıtlı Motor Sistemleri	48
4.3.1	Motorun çalışma prensipleri	48
4.3.2	Bor motorlarının avantajları	49
4.3.3	Güvenliği	50
4.3.4	Taşıma ve saklama kolaylığı	50
4.3.5	Gaz emisyonunun olmayışı	50
4.3.6	Problemler	50
5	SODYUM BORHİDRÜR, GENEL ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ ve KULLANIM ALANLARI	52
5.1	Alkali Metal Borhidrürler	52
5.1.1	Alkali metal borhidrürlerin özellikleri	52
5.2	Sodyum Borhidrür ve Genel Özellikleri	54
5.3	Alkali Metal Borhidrür Üretim Yöntemleri	56
5.4	Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri	57
5.4.1	Bor-hidrojen bileşiklerinden hazırlanışı	57
5.4.2	Alkoksidi bor bileşiklerinden ve bor trimetil esterlerinden hazırlanışı	58
5.4.3	Bor oksit, boratlar ve diğer borlu bileşiklerden hazırlanışı	60
5.4.4	Bor halojenürlerden hazırlanışı	62
5.4.5	Elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanışı	63
6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	64
6.1	Deneyde Kullanılan Cihazlar, Kimyasal Malzemeler ve Hammaddeler	64
6.1.1	Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar	64
6.1.1.1	Reaktör	64
6.1.1.2	Hidrojen jeneratörü	64
6.1.1.3	Kül fırını	64
6.1.1.4	Agat havan	65
6.1.1.5	Döner buharlaştırıcı	65
6.1.1.6	X-Işını difraktometre cihazı	65
6.1.1.7	FTIR spektrofotometre cihazı	65

6.1.1.8	DTA/TG termal analiz cihazı	66
6.1.1.9	Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	66
6.1.2	Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler	66
6.1.2.1	Kuvars (SiO ₂)	66
6.1.2.2	Metalik sodyum (Na).....	66
6.1.2.3	Ticari sodyum borhidrür (NaBH ₄).....	67
6.1.3	Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler	67
6.1.3.1	Üleksit cevheri (NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O).....	67
6.1.3.2	Kolemanit cevheri (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O)	68
6.2	Üretim Yöntemleri.....	69
6.2.1	Üleksit cevherinin ana hammadde olarak kullanıldığı sinterleme yöntemiyle NaBH ₄ üretimi	69
6.2.2	Üleksit cevherinin ana hammadde olarak kullanıldığı eritme yöntemiyle NaBH ₄ üretimi.....	69
6.2.3	Kolemanit cevherinin ana hammadde olarak kullanıldığı sinterleme yöntemiyle NaBH ₄ üretimi	71
7	DENEYSEL SONUÇLAR.....	74
7.1	Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Referans Maddelerin Analiz Sonuçları.....	74
7.1.1	Ticari sodyum borhidrür (NaBH ₄).....	74
7.1.1.1	Referans NaBH ₄ ' ün XRD diyagramı	74
7.1.1.2	Referans NaBH ₄ ' ün FTIR spektrumu	75
7.1.1.3	Referans NaBH ₄ ' ün SEM görüntüleri.....	75
7.2	Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddelerin Analiz Sonuçları.....	76
7.2.1	Kuvars (SiO ₂)	76
7.2.2	Metalik sodyum (Na).....	76
7.2.3	Deneyisel çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin analiz sonuçları	77
7.2.3.1	Üleksit cevherinin XRD diyagramı	78
7.2.3.2	Üleksit cevherinin DTA/TG grafiği	79
7.2.4	Deneyisel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin analiz sonuçları	80
7.2.4.1	Kolemanit cevherinin XRD diyagramı	81
7.2.4.2	Kolemanit cevherinin DTA/TG grafiği	82
7.3	Deneyisel Çalışmalarda Elde Edilen Ürünlerin Analiz Sonuçları.....	83
7.3.1	Üleksit cevherinin kullanıldığı üretim yöntemleriyle elde edilen ürünlerin analiz sonuçları.....	83
7.3.1.1	Üleksit ve kuvars' ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin XRD diyagramları.....	83
7.3.1.2	Üleksit ve kuvars' ın eritilmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin XRD diyagramları.....	86
7.3.1.3	Üleksit ve kuvars' ın sinterlenmesi ve eritilmesi yöntemleriyle elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları.....	90
7.3.1.4	Üleksit ve kuvars' ın sinterlenmesi ve eritilmesi yöntemleriyle elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	92
7.3.2	Kolemanit cevherinin kullanıldığı üretim yöntemiyle elde edilen ürünlerin analiz sonuçları.....	93
7.3.2.1	Kolemanit ve kuvars' ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin XRD diyagramları.....	93
7.3.2.2	Kolemanit ve kuvars' ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu	101

7.3.2.3	Kolemanit ve kuvars' ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri	102
8	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	103
	KAYNAKLAR.....	105
	EKLER	110
	Ek 1 Referans NaBH ₄ ' ün "d" değerleri.....	110
	Ek 2 Üleksit cevheri kullanılarak sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH ₄ ' ün "d" değerleri	112
	Ek 3 Üleksit cevheri kullanılarak eritme yöntemiyle elde edilen NaBH ₄ ' ün "d" değerleri...	113
	Ek 4 Kolemanit cevheri kullanılarak sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH ₄ ' ün "d" değerleri.....	114
	ÖZGEÇMİŞ.....	115

SİMGE LİSTESİ

Å	Angström
E	Akü gerilimi
F	Faraday sabiti
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
n	Elektron sayısı
d	Kristal düzlemler arasındaki mesafe

KISALTMA LİSTESİ

BDT	Bağımsız Devletler Topluluğu
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
HFCS	Hydrofluorocarbons
Me	Metil grubu
R	Alkil grubu
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PEM	Proton Exchange Membran
PFCS	Perfluorocarbons
SEM	Scanning Electron Microscope
THF	Tetrahidrofur
TG	Termogravimetri
UNCED	Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı
XRD	X-Işını difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bor elementi	4
Şekil 2.2 Bor elementinin kristal şekli	6
Şekil 2.3 Boraks mineralinin görüntüsü	12
Şekil 2.4 Kernit mineralinin görüntüsü	12
Şekil 2.5 Üleksit mineralinin görüntüsü	12
Şekil 2.6 Kolemanit mineralinin görüntüsü	12
Şekil 3.1 Yakıt pilinin şematik gösterimi	38
Şekil 4.1 Hydrogen on Demand™ sistemi	42
Şekil 4.2 Sodyum borhidrürün yakıt olarak kullanıldığı bir yakıt pili şeması	47
Şekil 4.3 Bor yakıtlı yakma sistemi temsili şeması	49
Şekil 6.1 Reaktör	64
Şekil 6.2 Reaktör kontrol paneli	64
Şekil 6.3 Döner buharlaştırıcı	65
Şekil 6.4 Metalik sodyum	67
Şekil 6.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevheri	68
Şekil 6.6 Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevheri	68
Şekil 6.7 Eritmenin yapıldığı pota	70
Şekil 6.8 Üleksit silikat cam	70
Şekil 6.9 Üleksit eritme yöntemiyle elde edilen ürün	70
Şekil 6.10 Üleksit eritme yöntemiyle yapılan reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi	71
Şekil 6.11 Kolemanit silikat cam	72
Şekil 6.12 Kolemanit sinterleme yöntemiyle elde edilen ürün	72
Şekil 6.13 Kolemanit sinterleme yöntemiyle yapılan reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi ..	73
Şekil 7.1 Referans olarak kullanılan NaBH_4 ' ün XRD diyagramı	74
Şekil 7.2 Referans madde olarak kullanılan NaBH_4 ' ün FTIR spektrumu	75
Şekil 7.3 Referans olarak kullanılan NaBH_4 ' ün SEM görüntüleri	75
Şekil 7.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin XRD diyagramı	78
Şekil 7.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin DTA/TG grafiği	79
Şekil 7.6 Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin XRD diyagramı	81
Şekil 7.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin DTA/TG grafiği	82
Şekil 7.8 Reaktörden alınan ürünlerin XRD diyagramı	83
Şekil 7.9 Reaktörden alınan ürünlerin ve referans olarak kullanılan NaBH_4 ' ün iki ve üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramları	84

Şekil 7.10 Saflaştırma işleminden sonra elde edilen NaBH_4 ' ün XRD diyagramı	85
Şekil 7.11 Saflaştırma işleminden sonra elde edilen NaBH_4 ' ün XRD diyagramı	86
Şekil 7.12 Eritme ve sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD iki boyutlu karşılaştırmalı diyagramları	87
Şekil 7.13 Eritme ve sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramları	88
Şekil 7.14 Eritme ve sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD karşılaştırmalı diyagramları	89
Şekil 7.15 Üleksit cevheri kullanılarak sinterleme yöntemiyle üretilen NaBH_4 ' ün FTIR spektrumu	90
Şekil 7.16 Üleksit cevheri kullanılarak sinterleme yöntemiyle üretilen NaBH_4 ' ün FTIR spektrumu... ..	91
Şekil 7.17 Üleksit cevherinin kullanıldığı sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ' ün SEM görüntüleri.....	92
Şekil 7.18 Üleksit cevherinin kullanıldığı eritme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ' ün SEM görüntüleri... ..	92
Şekil 7.19 Reaktörden alınan ürünlerin XRD diyagramı	93
Şekil 7.20 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD iki boyutlu karşılaştırmalı diyagramı	94
Şekil 7.21 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramı	95
Şekil 7.22 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD karşılaştırmalı diyagramı	96
Şekil 7.23 Saflaştırma işleminden sonra elde edilen NaBH_4 ' ün XRD diyagramı	97
Şekil 7.24 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD iki boyutlu karşılaştırmalı diyagramı	98
Şekil 7.25 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramı	99
Şekil 7.26 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD karşılaştırmalı diyagramı	100
Şekil 7.27 Kolemanit kullanılarak üretilen NaBH_4 'ün FTIR spektrumu	101
Şekil 7.28 Kolemanit cevherinin kullanıldığı sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ' ün SEM görüntüleri	102

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bor' un fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.2 Bor mineralleri	10
Çizelge 2.3 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler	11
Çizelge 2.4 Boraks mineralinin özellikleri	13
Çizelge 2.5 Kernit mineralinin özellikleri	14
Çizelge 2.6 Üleksit mineralinin özellikleri	15
Çizelge 2.7 Kolemanit mineralinin özellikleri	16
Çizelge 2.8 Pandermit mineralinin özellikleri	17
Çizelge 2.9 Hidroborasit mineralinin özellikleri	18
Çizelge 2.10 Boraks pentahidrat' ın özellikleri	19
Çizelge 2.11 Borik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	19
Çizelge 2.12 H ₃ BO ₃ çözeltilerinin 20°C' deki çözünürlüğü	20
Çizelge 2.13 Ülkelere göre Dünya bor rezerv dağılımı	21
Çizelge 3.1 Hidrojenin özellikleri	31
Çizelge 3.2 Hidrojen kullanım alanları.....	32
Çizelge 3.3 Hidrojen depolama yöntemlerinin karşılaştırması	33
Çizelge 3.4 Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri	34
Çizelge 3.5 Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	37
Çizelge 4.1 Molekül ağırlıkları	43
Çizelge 4.2 Ağırlıkça depolama yoğunluğu	44
Çizelge 4.3 Hacimsel depolama yoğunluğu	44
Çizelge 4.4 Serbest enerji karşılaştırması	46
Çizelge 5.1 Alkali metal borhidrürlerin özellikleri	53
Çizelge 5.2 Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri	54
Çizelge 5.3 Sodyum borhidrürün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü	55
Çizelge 6.1 NaCaB ₅ O ₉ ve SiO ₂ karışımın seger formülü	69
Çizelge 6.2 Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ve SiO ₂ karışımın seger formülü	72
Çizelge 7.1 Kuvars' ın fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları	76
Çizelge 7.2 Metalik sodyumun kimyasal analizi.....	76
Çizelge 7.3 Üleksit cevherinin kimyasal özellikleri.....	77
Çizelge 7.4 Üleksit cevherinin fiziksel özellikleri.....	77
Çizelge 7.5 Kolemanit cevherinin kimyasal özellikleri.....	80
Çizelge 7.6 Kolemanit cevherinin fiziksel özellikleri.....	80

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında iki farklı yöntem kullanılarak kalsiyum içerikli üleksit ve kolemanit minerallerinden sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimi etkileyen parametreler incelenmiştir.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, yaratıcı fikirleriyle bana yol gösteren, günümüzün en popüler konularından birisi olan sodyum borhidrür üretimi ve yakıt pili geliştirilmesi adlı projede çalışma imkânı sunan, tez çalışmamın her aşamasında karşılaştığım zorlukları aşmamı sağlayan, teşvik ve önerileriyle bana her konuda yardımcı olan hayatım boyunca sevgi ve saygıyla hatırlayacağım kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım esnasındaki yardımları ve desteğinden dolayı Prof. Dr. Ahmet Ekerim'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında büyük emekleri geçen, hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen çok değerli çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Emek Moröydor Derun, Arş. Gör. Dr. İffet Yakar Elbeyli, Arş. Gör. Dr. Nurcan Tuğrul, Arş. Gör. Aysel Kantürk, Kimya Yük. Müh. Arzu Palantöken, Kimya Müh. Murat Eslek, Kimya Müh. Müge Sarı, Kimya Müh. Nilay Üstün, Teknisyen Cem Çakmak, Teknisyen Davut Bozkurt, deneylerimin bir kısmını yaptığım Remsan Refrakter Malzeme Sanayi A.Ş. personeline ve özellikle laboratuvar ve Ar-Ge şefi Fehmi Kula'ya çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren ve her zaman yanımda olan çok sevdiğim babam Temel Özdil, annem Fatma Özdil, ablam Handan Eşki ve kardeşim Tuba Özdil'e, akademik yaşantıya başlamama teşvik eden, lisans ve yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca her konuda bana destek olan sevgili eşim Kimya Yük. Müh. A. Bürkan Sarıalioğlu'na teşekkür ederim.

ÖZET

Günümüzde dünya enerji talebinin büyük bir kısmı birincil enerji kaynağı olarak bilinen fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Azalan enerji kaynakları, çevre kirliliği, elektrik enerjisinin depolanamaması gibi sebepler birincil enerji kaynaklarında sistemli bir değişim meydana getirmiş ve hidrojenin giderek önem kazanmaya başlamasına neden olmuştur.

Evrende bulunan en basit ve en yaygın element olan ve bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine sahip olan hidrojen; doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır.

Hidrojenin belki de en önemli özelliği, depolanabilir olmasıdır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler sodyum borhidrürü esas almaktadır. Sodyum borhidrürün diğer hidrojen taşıma yöntemlerine göre pek çok avantajı vardır.

Bu çalışmada; kalsiyum içerikli iki farklı bor mineralinin başlangıç materyali olarak kullanıldığı iki farklı yöntemle sodyum borhidrür üretilmiştir. Yöntemlerden ilki minerallerin kuvars tozu ile sinterlenmesiyle yapılan üretimdir, diğer çalışma ise minerallerin kuvars tozu ile yüksek sıcaklıkta eritilmesiyle borosilikat cam oluşturulması ve daha sonra sodyum borhidrür üretilmesi şeklinde uygulanmıştır. Eritme yöntemiyle yapılan çalışmada üretim verimi %88 olup eritme esnasındaki enerji ve zaman tasarrufu nedeniyle bu yöntem sinterleme yöntemine göre daha ekonomik ve sanayi uygulamaya daha uygun bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen enerjisi, yakıt pilleri, bor bileşikleri

ABSTRACT

World energy requirements are mostly provided by fossil fuels which are known as primary energy sources. Therefore much more attention is given to hydrogen because of environmental pollution, decreasing of energy sources and difficulties in storing electrical energy.

Hydrogen which has the highest energy concept per unit weight among other fuels, is the most simple and common element in the universe. Hydrogen is not a natural fuel, it is a synthetic fuel which is produced through different raw materials such as water, fossil fuels and biomass.

One of the most important features of hydrogen is that it can easily be stored. Pure hydrogen in gaseous and liquid form can be stored in tanks, as well as physically stored in carbon nanotubes and also can be chemically stored as hydrides. Boron containing complex hydrides are considered seriously since they are used in liquid conditions. Sodium borohydride is the fundamental of boron based systems. Compared to the other hydrogen storage methods, sodium borohydride is much more advantageous.

In this study sodium borohydride is produced through two different methods in which two different boron containing minerals are used as starting material. Sintering of minerals with quartz powder is the first production method; the other method is melting process of the minerals with quartz powder in high temperatures to obtain borosilicate glass for the production of sodium borohydride. The production efficiency is %88 in the method, in which melting process is applied and it is accepted much more economically and appropriate for the industrial applications because of the energy and time savings during melting process.

Keywords: Sodium borohydride, hydrogen energy, fuel cells, boron compounds

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların giderek azalması ve enerji üretiminde kullanılmalarının neden olduğu olumsuz çevresel etkiler, yeni ve temiz enerji üretim kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisidir. Yakıt pilleri, yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir ve bu sistemde hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretilmektedir. Sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edebilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pilleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Yakıt pili piyasasının büyüklüğünün gelecek birkaç yıl içerisinde 1-2 milyar dolara, gelecek on yıl içerisinde ise (araç uygulamalarının yaygınlaşması ile) 20 milyar dolara kadar çıkması beklenmektedir. Bununla birlikte yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması yakıt pili teknolojisinin yaygınlaşması ve kullanımında önemli dar boğazlardan biridir.

Hidrojen; fosil yakıtlardan, biokütleden ve sudan üretilir. Ancak maliyeti mevcut fosil yakıtlara göre henüz yüksektir. Ayrıca depolama ve taşıma sorunları henüz çözümlenmemiştir. 1976' da Miami' de yapılan ilk Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansı' ndan bu yana pek çok ülkede hidrojen üretimi, depolanması, taşınması ve son kullanım ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir. Dünyada hidrojenin taşınması ve depolanması için basınçlı silindirler, sıvı hidrojen depolama, kriyojenik silindirler, metal hidrürler, karbon nanotüpler, cam mikrokürecikler, zeolitler gibi pek çok yöntem çalışılmıştır. Bu yöntemlerden hiçbiri hidrojen depolamada beklenen kriterleri tam karşılamamaktadır. Bu kriterlerin en önemlileri; kullanılabilir hidrojen yoğunluğu (hem ağırlık hem de hacimsel olarak), kullanım emniyeti ve maliyet olarak sıralanır.

Bu noktada dünyanın da üzerinde yoğun olarak çalıştığı bor kimyasalı olan sodyum borhidrür önemli bir çözümdür. Ayrıca Türkiye' nin bor minerallerince yaklaşık %65 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülke olması da dikkate alındığında sodyum borhidrürün yakıt pilinde kullanımının önemi bir kat daha artmaktadır.

Ağırlıkça %20 hidrojen depolayabilmesi, yanıcı/patlayıcı olmaması, hidrojen üretim reaksiyonunun kolayca kontrol edilebilir olması, reaksiyonda katalizör ve sodyum

metaboratın tekrar kullanılabilmesi nedenleriyle sodyum borhidrür diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre daha avantajlıdır.

Yakıt pillerinde sodyum borhidrür doğrudan ya da yakıt pili dışında istendiğinde hidrojen üretimi olmak üzere başlıca iki şekilde kullanılabilmektedir. Yakıt pili dışında katalizör varlığında istendiğinde hidrojen üretim sistemi için önemli kaynakların aktarımı ile ilgili olarak yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisi hidrojen üretim biriminden geçirilerek hidrojene dönüştürülmekte ve bu hidrojen düşük sıcaklık yakıt pillerinde yakıt pili modifikasyonu olmaksızın kullanılmaktadır. Bu sistemde sodyum borhidrür sulu ortamda katalitik olarak hidrojen vermektedir. Bu teknoloji özellikle hidrojen taşınması ve depolanmasında ağırlık, hacim ve güvenlik gibi sorun olan uygulamalarda önemlidir. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pilinde ise, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum borhidrür yakıt olarak kullanılmaktadır. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili özellikle güç gereksinimi düşük olan taşınabilir sivil (telefon, radyo, küçük televizyon, el süpürgesi, vb) ve askeri (yerel aydınlatma, seyyar telsiz, telefon, elektronik harp cihazları (radyo alıcıları, vb), personel ısıtma, insansız araçlar, sensör vb.) uygulamalarda öneme sahiptir.

Borhidrürün hidrojen depolama ve yakıt pillerinde yakıt olarak kullanımı dışında da kullanım alanları mevcuttur. Bunlar; kâğıt sanayisinde selülozun beyazlatılması, metal yüzeylerin temizlenmesi, fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemlerinde değerli metallerin kazanılması, atık sulardan ağır metallerin giderilmesi olarak sıralanabilir. Kullanılmasının yaygınlaştırılmasında en önemli engel ise mevcut üretim yöntemleri nedeniyle fiyatının yüksekliğidir.

Türkiye' nin, sahip olduğu bor cevheri zenginliğini katma değere dönüştürebilmesi ve dünya bor pazarında sahip olduğu bu zenginliğe koşut bir yere gelebilmesi için, katma değeri yüksek, yaygın olarak büyük miktarlarda kullanılacak bor bileşikleri üretimine geçilmesi gerekmektedir.

Bor için çok yaygın bir kullanım olanağı açan sodyum borhidrür üretimi ve yakıt pillerinde kullanımı, ülkemizin bu zenginliğini enerji alanında değerlendirmede yeni ufuklar açacaktır [1].

Bu çalışma kapsamında, sodyum borhidrür üretim teknolojisi kalsiyum boratlar kullanılarak laboratuvar ölçeğinde geliştirilmiştir. Sanayi ölçekte üretim biriminin kurulabilmesi için gerekli çalışmalar ileriki aşamalarda yapılacaktır. Bu proje sonunda, sodyum borhidrür üretim maliyetinin düşürülebileceği düşünülmektedir. Bu gerçekleştiğinde hem mevcut kullanım alanlarında (kâğıt sanayi ve arıtım) hem de hidrojen depolama ortamı olarak tüm dünyada yaygın bir kullanıma geçilebilecek, Türkiye' nin bor kimyasalları üretim ve pazar payı arttırılabilecektir.

2. BOR ELEMENTİ, OLUŞUMU ve KULLANIM ALANLARI

2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri

Bor, ametal sınıfında B harfi ile simgelenen, metal ve ametal arasında özellikler gösteren bir kimyasal elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Bor ismi borun tuzu olan boraks' tan türetilmiştir [2].



Şekil 2.1 Bor elementi [3]

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5 – 9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve Amerika' nın kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır. Çizelge 2.1' de bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (Ediz ve Özday, 2001).

Çizelge 2.1 Bor' un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ediz ve Özday, 2001)

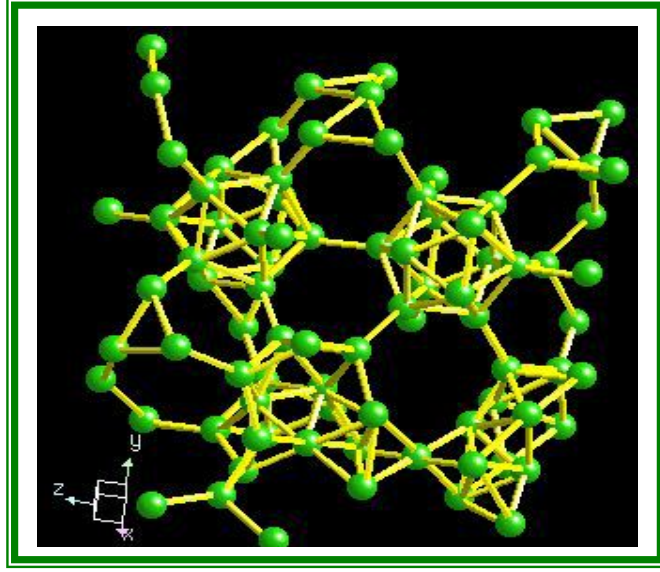
Atom ağırlığı	10,81 ± 0,005 g/mol
Kaynama noktası	2500°C
Yoğunluğu	2,34 g/cm ³
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2
İyonlaşma enerjisi	191 kcal/g atom
Sertliği	9,3 Mohs
Atom yarıçapı	0,98 nm
Füzyon ısısı	5,3 kcal/g atom
Buharlaştırma ısısı	128 kcal/g atom
Kristal yapısı	Hekzagonal

Tabii olarak iki tane izotopu vardır, bunlar; 10B (%18,8) ve 11B (%81,2) izotoplarıdır. Her ikisinin çekirdeği spine sahip oldukları için nükleer magnetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Bor' un radyoaktif izotopları 8B ve 12B' dir.

Kristal bor, önemli ölçüde hafif, sert, çizilmeye karşı mukavemetli ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir.

Boru saf olarak elde etmek zordur. %95–98 saflıktaki bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir [2].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapısı 1200°C' nin üzerinde bozulur ve 1500°C' de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000°C' nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür.



Şekil 2.2 Bor elementinin kristal şekli [4]

Borun a-rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral B12 içerir. Rombohedral birim hücre; $a_0=5,057 \text{ \AA}$, $\alpha=58,06^\circ$ sahiptir ve 12 adet B atomu içerir. Termodinamik olarak borun en kararlı polimorfu b-rombohedral modifikasyonu olup birim hücredeki 105 tane B atomuyla en karmaşık yapıdır ($a_0=10,145 \text{ \AA}$, $\alpha=65,28^\circ$). Temel hücre merkezdeki ikosahedron B12' nin ikosahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir. İlk olarak hazırlanmış kristal polimorf B, a-tetragonal bor olarak adlandırılmış ve birim hücrede ($4B_{12}+2B$) 50 bor atomuna sahip olduğu bulunmuştur. Bununla beraber, yapılan son çalışmalar, bu fazın azot ve karbon yokluğunda oluşamayacağını ve hazırlama koşullarına bağlı olarak, $B_{50}C_2$ veya $B_{50}N_2$ formüllerine sahip oldukları görülmüştür. Diğer polimorf borun kristal bileşiklerin yapısının özellikle b-tetragonal faz birim hücrede, 152 bor atomunun bulunması, yapıyı daha karmaşık hale getirmiştir (Greenwood, 1973; Gmelin, 1981).

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur.

Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Bunların mukavemetini artırır. 10B ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron dedektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da yararlanır. Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır.

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir [2].

2.2 Bor Oluşumu

Borat yataklarının yer hareketlerinin sıkça görüldüğü gezegenimizi bir kabuk gibi saran levhaların birbiriyle oluşturdukları sınırlar boyunca yer aldıkları ve günümüzden yaklaşık 24–2 milyon yıl önce (neojen dönem) oluştukları saptanmıştır. En büyük borat yatakları kimyasal çökeltme sonucu gölge ortamlarda meydana gelmiştir. Bunlar genellikle kil, kil taşı, volkanik kül, kireçtaşı ve benzer gölge tortul katmanlarıyla ara katmanlıdır. Volkanik etkinlikte eşzamanlı oluşan sıcak su kaynakları ve hidrotermal çözeltiler, bor elementinin oluşması için en uygun ortamlardır. Borat yataklarının kimyasal çökeltme sonucu gölge ortamlarda oluşabilmesi için volkanik etkinliğin yanı sıra boratların birikim oluşturabilecekleri bir havuzun olması, ayrıca kurak ve yarı kurak bir iklimin hüküm sürmesi de başka bir koşuldur.

Boratlar suda çözünebilir nitelikte olduklarından dolayı, uzun süre boyunca böyle bir tehlikeden korunabilmeleri için üzerlerinin başka kayaç tabakaları tarafından örtülmesi gerekmektedir. Borat oluşumlarına görsel ortamlar dışında, deniz ortamında oluşan tuz yatakları içinde de rastlanmaktadır. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar çoğunlukla ekonomik değere sahip değildir. Bor mineralleri bundan başka, yeraltındaki magmanın yeryüzüne yükselirken kristalleşmesi sonucu oluşur. Magmanın yeraltından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuması sırasında çevredeki farklı kayaçların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi de bor elementini oluşturur (Yılmaz, 2002).

2.3 Bor' un Tarihçesi

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu' dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Gölleri' nden elde edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar' dan Hindistan' a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700' lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800' lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir.

Elementer bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa' ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya' nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852' de Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Dağı ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye' de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya-Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir-Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962' de %15, 1977' de %39 düzeyine yükseltmiştir. Son verilere göre Türkiye Dünya ham bor tüketiminin %95' ini karşılamaktadır [2].

2.4 Bor Mineralleri

Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250' den fazla minerale bileşik halinde bulunmaktadır. Yapılarında (bünyelerinde) değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren bor minerallerinin en önemlileri tinkal, kolemanit ve üleksittir.

Bor cevherinin yapısındaki kil bileşiklerinden arındırılması için uygulanan zenginleştirme işlemi ile elde edilen ürün, ham olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri piyasaya ham bor ve/veya öğütülmüş ham bor olarak da sunulmakta, fakat genel olarak rafine bor bileşiklerine dönüştürülerek kullanılabilir (Boron Properties, 1997).

Bor mineralleri de kendi aralarında; kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile), borik asit, susuz boratlar, borofluoritler ve borosilikat mineralleri gibi alt bileşiklere ayrılarak sınıflandırılabilir (Bozkır, 1995).

Çizelge 2.2 Bor mineralleri (Bozkır, 1995).

☞ Kristal suyu içeren boratlardan bazıları şunlardır;	
Kernit (razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
İnyonit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Priseit (pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
☞ Bileşik boratlardan bazıları;	
Teeploit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	Mg_3BO_3
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
☞ Borik Asit	
Sassolit (doğal borik asit)	$\text{B}(\text{OH})_3$
☞ Susuz boratlardan bazıları;	
Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine	CaSnB_2O_6
Rodozoit	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
☞ Borofluoritler	
Avagadrit	$(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$
Ferruksit	NaBF_4
☞ Borosilikat minerallerinden bazıları;	
Datolit	CaBSiO_4OH
Danburit	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Bakerit	$\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$
Searlesit	$\text{NaBSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
☞ Turmalin Grubu Mineraller;	
Tritom	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}_5(\text{Si}, \text{B})_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13})$
İdokr (Vezüvyanit)	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{Si}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$

Ticari önemi olan ve kristal suyu içeren boratlardan en önemlileri, kimyasal kompozisyonları ile bulunduğu yerler Çizelge 2.3’ te verilmiştir. Görüntüleri ise Şekil 2.3, Şekil 2.4, Şekil 2.5 ve Şekil 2.6’ da verilmektedir.

Çizelge 2.3 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler [4].

Mineral	Kimyasal Formülü	B ₂ O ₃ %	Bulunduğu ülkeler
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Emet), ABD, Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	Türkiye (Kırka), ABD, Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Küçükler), ABD, Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Emet), Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	Türkiye (Kestelek, Emet), ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Kazakistan, Çin
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Türkiye (Sultançayırı, Bigadiç)
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Almanya
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Türkiye (Emet)
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ .12H ₂ O	26,7	Kazakistan, Rusya
Sassolit	H ₃ BO ₃	56,3	İtalya
Göl suları	Erimiş Tuzlar		ABD, Şili, Bolivya



Şekil 2.3 Boraks mineralinin görüntüsü [3] Şekil 2.4 Kernit mineralinin görüntüsü [3]



Şekil 2.5 Üleksit mineralinin görüntüsü [3] Şekil 2.6 Kolemanit mineralinin görüntüsü[3]

2.4.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 2.4 Boraks mineralinin özellikleri [4].

Kimyasal bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Monoklinik
Sertlik	2–2,5 Mohs
Özgül ağırlık	1,715 gr/cm ³
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi, şeffaf-yarı şeffaf
Çizgi rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı bazen toprağımsı
%B ₂ O ₃ içeriği	%36,5
Ayrıcı özelliği	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünebilirliği
Buluşu	Boraks suyunu kaybederek kolaylıkla Tinkalkonit' e ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dönüşebilir. Boraks, kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından çıkarılmaktadır. Boraks, evaporatik ortamlarda oluşan bir mineraldir. Tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşur. Karbonatlar, sülfatlar ve halit gibi diğer evaporasyon mineralleri ile birlikte bulunur.

2.4.2 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 2.5 Kernit mineralinin özellikleri [4].

Kimyasal bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Monoklinik
Görünüm	Kristaller boyunca hafif uzun ve bazı yerlerde keskin çizgilidir. Bazen kama yüzlerin tekrarlarından ötürü yuvarlak görünümlüdür. Ayrıca dilinebilen kitleler telsel yapı gösterirler. Masif olabilir.
Kimyasal bileşimi	%50,96 B_2O_3 , %22,69 Na_2O , %26,35 H_2O
Sertlik	3 Mohs
Özgül ağırlık	1,95 gr/cm^3
Özellikler	Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnabahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür.
Bulunuşu	Türkiye’ de Kırka boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm’ e ulaşır.

2.4.3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 2.6 Üleksit mineralinin özellikleri [4].

Kimyasal bileşimi	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Triklinik
Kristal biçimi	Genellikle iğnemsî kristalli; merceksi ya da nodüler, ışınsal, pamuk yumağı şekilli.
Kristal bileşimi	%42,97 B_2O_3 , %7,65 Na_2O , %13,83 CaO , %35,55 H_2O
Sertlik	2,5 Mohs
Özgül ağırlığı	1,955 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi, şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrırcı özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu ve soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi ayrırcı özelliğidir.
Ayrışması	Ayrışarak jips ve kolemanit'e dönüşür.
Bulunuşu	Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümsergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka' da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin' de bulunmaktadır.

2.4.4 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 2.7 Kolemanit mineralinin özellikleri [4].

Kimyasal bileşimi	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Monoklinik
Kristal biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneseli.
Kristal bileşimi	%50,83 B_2O_3 , %27,26 CaO , %21,91 H_2O
Sertlik	4,5 Mohs
Özgül ağırlığı	2,42 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz ve şeffaf/yarı şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrıcı özellikleri	Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha serttir. Üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır, sinterleşir ve erir. Sıcak HCl ' de çözünür. Çözelti soğuyunca borik asit ayrılır. Ayrışınca kalsite dönüşür. Üleksit ve hidroborasitten oluşabilir.
Bulunuşu	Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Türkiye' de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayırı borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir.

2.4.5 Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 2.8 Pandermit mineralinin özellikleri [4].

Kimyasal bileşimi	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Triklirik
Kristal biçimi	Nodüler ya da düzensiz kütleler halinde; yumuşak-sert tebeşirimsi ve kompakt.
Kimyasal bileşimi	%49,84 B_2O_3 , %32,11 CaO , %18,05 H_2O .
Sertlik	3-3,5 Mohs
Özgül ağırlığı	2,42 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Beyaz
Parlaklık	Toprağımsı
Ayırıcı özellikleri	Şekli, mükemmel dilinimi, akkor ateşte erir, suda çözünmez, asitlerde kolayca çözünür.
Bulunuşu	Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökeltelerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye’ de Bigadiç, Sultançayırı ve Kırka borat yataklarında bulunmaktadır.

2.4.6 Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 2.9 Hidroborasit mineralinin özellikleri [4].

Kimyasal bileşimi	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Monoklinik
Kristal biçimi	Genellikle lifler ışımsal veya çubuksal topluluklar oluşturur. Kompakt ince taneli olabilir.
Parlaklık	Cam, telsel kitlelerde ipek
Renk	Saf, renksiz, beyaz, saydam
Kimyasal bileşimi	%50,60 B_2O_3 , %13,56 CaO , %9,69 MgO , %26,15 H_2O
Özellikleri	Üfleç alevinde erir ve saydam cam verir. Kapalı tüpte asit karakterli su verir. Asitlerde kolayca erir. Soğuk suda hemen hemen çözünmez. Kaynar suda kısmen çözünür.
Bulunuşu	Bir merkezden ışımsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, üleksit, bazen tünelit ve veaçit-A ile birlikte bulunur. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışımsal dokulu yumrular ve bunların rasgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir.

2.4.7 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışımsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6’ dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet’ te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [4].

2.4.8 Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 2.10 Boraks pentahidrat' ın özellikleri [4].

Kimyasal formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Yoğunluğu	1,880 g/cm ³
Aşındırıcılığı	Yüksek

Bazik yapıda rombohedral kristalli tinkalkonit olarak da adlandırılan bir bor bileşiğidir. Sulu çözeltilerde 60,8°C' nin üzerinde hızla kristalleşme özelliğine sahiptir [4].

Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat 50°C' de ısıtıldığında boraks pentahidratı vermektedir. Boraks pentahidrat 160-170°C' de boraks dihidrata, 190-299°C' de boraks monohidrata ve 400-500°C' de ise susuz boraksa dönüşür (Othmer, 1990).

2.4.9 Borik asit (H_3BO_3)

Sanayide en çok kullanılan ve ticari önemi bulunan borik asidin kimyasal adı ortoborik asittir ve doğada sassolite minerali olarak ta bulunabilir. Çizelge 2.11' de borik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.11 Borik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ullman Encyclopadie, 1974).

Yapısal formülü	H_3BO_3
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
Kimyasal bileşimi	%56,3 B_2O_3 , %43,7 H_2O

Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen Çizelge 2.12’ de görüldüğü gibi sıcaklığı yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Sulu çözeltilerinde gliserin, mannit gibi hidroksi bileşikleri ile borik asit-diol kompleksleri yapmakta ve bu özelliği kantitatif analizde kullanılmaktadır (Ullman Encyclopadie, 1974).

Çizelge 2.12 H₃BO₃ çözeltilerinin 20°C’deki 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 metal borik asidin (HBO₂) üç modifikasyonundan birine dönüşmektedir. Bunlardan en stabil olanı HBO₂ I sadece eriyiklerden, zorlukla kristallenerek uzun zamanda meydana gelir. Suyun 100°C üzerinde buharlaşmasıyla HBO₂ II elde edilir ve ısıtmaya devam edildikçe HBO₂ III’ e dönüşmektedir (Ullman Encyclopadie, 1974).

2.5 Dünya’ da ve Türkiye’ de Bor Cevheri Rezerv Dağılımı

Çizelge 2.13’ de görüldüğü gibi dünya bor cevheri rezervlerinin %63’ ü Türkiye, %16,4’ ü ABD ve %10,7’ si BDT’ de yer almaktadır. Türkiye rezerv ve cevher kalitesi açısından çok önemli bir paya sahip olmasına karşın bor üretimi ve ticareti ABD’ nin elinde bulunmaktadır. Buna rağmen Türkiye dünya ham bor tüketiminin %95’ ini karşılamaktadır (Pehlivan ve Çetinkaya, 2003).

Çizelge 2.13' de görüldüğü gibi Dünya bor rezervi 1 milyar ton civarındadır. Bilinen dünya rezervlerinin yaklaşık %80' i Türkiye ve A.B.D.' de bulunmaktadır.

Çizelge 2.13 Ünelere göre Dünya bor rezerv dağılımı (Pehlivan ve Çetinkaya, 2003)

Ülke	Görünür rezerv	%	Görünür rezerv	%	Muhtemel+ mümkün rezerv	%	Toplam rezerv	%
ABD	20900	16,4	45000	9,2	60000	11,5	105000	10,3
Arjantin	9000	0,7	2000	0,4	7000	1,3	9000	1,0
Rusya+BDT	136000	10,7	28000	5,6	112000	21,4	140000	13,7
Bolivya	19000	1,5	4000	0,8	15000	2,9	19000	2,0
Çin	36000	2,8	27000	5,4	9000	1,7	36000	3,5
İran	-	-	1000	0,2	1000	0,2	2000	0,2
Peru	22000	1,7	4000	0,8	18000	3,4	22000	2,0
Sırbistan	-	-	3000	0,6	-	-	3000	0,3
Şili	41000	3,2	8000	1,6	33000	6,3	41000	4,0
Türkiye	803000	63	375000	75,4	269000	51,3	644000	63,0
Toplam	1275000	100	497000	100	524000	100	1021000	100

2.6 Bor Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10' a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanılabilirdiği sanayi dallarına örnek olarak cam sanayi, seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler,

tarım, metalürji, nükleer uygulamalar verilebilir. Borun cam sanayi ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir [5].

2.6.1 Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. 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).

Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır [4].

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23' ü bor oksitten oluşmaktadır. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. ürünlerde bu tür camlar tercih edilmektedir.

2.6.2 Cam elyafı

Kullanılan bor oksidin A.B.D.' de %40' ı, Batı Avrupa' da %14' ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamüllerde cam elyafı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere' de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Fransa' da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına başlamıştır. B_2O_3 ' e olan toplam talebin A.B.D' de %13' ü, Batı Avrupa' da %7' si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını ve dolayısıyla

yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir [4].

2.6.3 Optik cam elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon' un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips' in Hollanda' daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir [4].

2.6.4 Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan borik oksit %20' ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32' si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks ta kullanılır.

Metale kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [5].

2.6.5 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C ' nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD' de kullanılan aktivatör (tetracetylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır.

1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa' da 242000 ton ve Kuzey Amerika' da ise 21000 ton' dur. Batı Avrupa' da tüketilen borun %35' i, Doğu Avrupa' da ise %5' i deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86' sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir [4].

2.6.6 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engeller.

Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoroborat gelir [5].

2.6.7 Tarım sektörü

Bor, bitki gelişimi için önemli 16 temel bitki besininden biridir. Toprağın üst tabakalarındaki borun çoğunluğu çürümüş bitki dokularından kaynaklanmaktadır. Bor, bitkilerde şekerin hormon faaliyeti üzerindeki etkisini, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbon dioksit miktarını artırır. Borun bir diğer işlevi hücre büyümesi ve yapısı olup, bor eksikliği hücre duvarlarını inceltici etki yapmaktadır. Ancak, borun çok yüksek konsantrasyonda bulunması toksik etki de yapabilmektedir (Garret, 1998).

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 ise, 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 (DPT,1999).

2.6.8 Metalurji sanayi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini arttırıcı olarak kullanılmaktadır.

Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir.

A.B.D. Flinkote Company' nin aldığı bir patentte çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde fluor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde fluorit yerine kolemanit kullanılmaktadır [4].

2.6.9 Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ¹⁰B kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (Garret, 1998).

2.6.10 Enerji depolama

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dehidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir (DPT, 1999).

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır (DPT, 1999).

2.6.11 Otomobil hava yastıkları ve antifriz

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementer bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam

zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır [4].

2.6.12 Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır [4].

2.6.13 Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır.

Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması hususunda araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır.

Diboran, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmakla beraber, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir [4].

2.6.14 Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir [4].

2.6.15 Bor' un diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30' luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir (Garret, 1998).

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür; döküm çepelerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli

bileşiklerdir.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir [2].

3. HİDROJEN ENERJİSİ ve YAKIT PİLLERİ

Günümüzde enerji gereksiniminin %80' i fosil yakıtlarından karşılanmaktadır. Fakat bunların çevreye verdikleri zararlardan ve rezervleri azalmasından dolayı yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilenebilir kaynaklı enerji üretimi süreci karbon bağımsız olması, diğer bir ifadeyle atmosfer kirliliğine sebep vermemesi nedeniyle temiz enerji olarak sıfatlandırılmaktadırlar. Yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları sırasıyla; güneş, rüzgâr, dalga, gelgit, biokütle, jeotermal, hidrolik ve hidrojen enerjisi olarak sıralanabilir. Her yenilenebilir ve temiz enerji kaynağının farklı çevresel etkilere ve sorunlara neden olduğu da bilinmektedir. Bunları kısaca şöyle açıklayabiliriz:

Hidrolik enerji: Suyun potansiyel enerjisini kinetik enerjiye dönüştürülmesiyle sağlanan bir enerjidir. Enerji elde etmek için kurulan bu tesisler, kimi zaman metan gazıyla sera etkisi yaratmaktadır, kimi zaman iklim değişikliğine neden olmaktadır. Depolama yapıları, malzeme sahaları ve ek yapılar sebebiyle çevreye olumsuz etkileri olabilir; kimi zaman tabiat ve tarih varlıkları bile korunamamaktadır, bu durum yeraltı zenginlikleri için de geçerlidir.

Jeotermal enerji: Hidrotermal, kuru sıcak kayalıklar ve jeobasinç bölgeleri olmak üzere üç çeşit kaynak vardır. Yerkabuğunun derinliklerinden gelen ısının doğal olarak yeraltındaki sulara aktarılması ve ısının suyun yeryüzüne ulaşması sonucu ortaya çıkan, çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sulara oranla daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzları ve gazları içerebilen, sıcak su ve buhar olarak tanımlanan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Jeotermal kaynaklar ile ilgili potansiyel kirleticiler hidrojen sülfat, karbon dioksit, amonyak, metan, borik asit, civa ve arsenik olarak sayılabilir. Ayrıca toprak çökmesi, gürültü, termal kirlilik, su kirlenmesi ve hava kirlenmesi zararlı etkileridir.

Biokütle enerjisi: Klasik anlamda ormanlardan elde edilen odun ve yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından oluşur. Modern anlamda orman-ağaç endüstrisi atıkları, bitkisel atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıklarından oluşur. Günümüz kullanımıyla ne yenilenebilir ne de sürdürülebilirdir. Toprak erozyonu, su tüketimi, su kalitesinin bozulması, ekosisteme etkisi, ormanların bozulması, insan müdahalesi ve hava kirlenmesi gibi zararlı etkileri vardır.

Deniz kökenli enerji: Deniz dalga enerjisi, deniz sıcaklık gradyan enerjisi, deniz akıntıları enerjisi ve med-cezir enerjisi olarak tanımlanabilir. Sudaki canlı hayatı ve kıyı sahil şeridinde olumsuz etkileri olur. Termal yapıyı değiştirmesi, su kimyasını değiştirmesi açısından deniz ekosistemine zararlı etkileri vardır.

Rüzgâr enerjisi: Rüzgâr; atmosferdeki sıcaklık ve basınç farkından dolayı hava kütlelerinin yer değiştirmesidir. Hava kitlesinin sahip olduğu kinetik enerjinin mekanik enerjiye dönüştürülmesiyle oluşan rüzgâr enerjisi, dönüşüme uğramış güneş enerjisidir. En zararsız enerji kaynaklarından biridir. Görüntü kirliliği, kuş uçuşlarının engellenmesi ve kuşların ölümleri olumsuz etkileridir. Rüzgâr hızının azalmasından dolayı topraktaki nemin yükselmesi ve göllerin ısınması şeklinde ekosistemi etkiler. Elektromanyetik alanı bozması sonucu radyo ve TV alıcılarında görüntü bozukluğuna neden olması gibi zararlı etkileri mevcuttur (Akkaya vd; 2002).

1992 de Rio'da düzenlenen Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı (UNCED) sonucu "İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi" yapılmış ve 153 ülke tarafından imzalanmıştır. Aralık 1997 de Kyoto'da ise 171 ülke tarafından Kyoto Protokolü imzalanmıştır. Bu sözleşmelerde CO₂, NO_x ve SO_x gibi sera etkisi yaratan ve asit yağmurlarına sebep olan gaz emisyonlarının azaltılması, 1990'lardaki seviyelere indirilmesine karar verilmiştir. Anlaşılacağı üzere amaç hava kirliliğini azaltmak ve bununla birlikte temiz bir çevre yaratmaktır. Bunun için CO₂, CH₄, N₂O, HFCS, PFCS, SF₆ emisyonlarının tek kaynağı ve günümüzdeki enerji ihtiyacının %80' ini karşılayan kömür, petrol ve doğal gaz gibi petrol yakıtlarından vazgeçilmelidir.

Hidrojen enerjisi üzerine yapılan çalışmaların, küresel ısınmanın, iklim değişikliğinin, çevre hukukunun bir dayatması sonucunda gerçekleştirildiği düşünülüyor ise de fosil yakıtların yakın bir zamanda tükeneceği ve hidrojenin yakıt olarak tüketilmesi sonucu çevreyi kirleten ya da sera etkisi yaratan gazların üretilmeyecek olması da göz ardı edilemez. Çevre hukuku anlayışına en uygun yakıt hidrojendir (Pehlivan ve Çetinkaya, 2003).

3.1 Hidrojen

Hidrojen, 1500' lü yıllarda keşfedilmiş, 1700' lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır ve -252,77 °C' de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700' ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur.

En çok bilinen bileşimi ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Hidrojen gazı farklı yöntemlerle elde edildiği gibi su, güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgâr, dalga ve biokütle ile de üretilebilmektedir.

Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi; örneğin toplu taşıma amaçları için yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır [6].

Gaz haldeki hidrojen renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Hafif olan kütlesi nedeniyle çok yüksek yayılma özelliğine sahiptir. Gaz haldeki hidrojen aynı hacimdeki havadan 14,4 kat daha hafiftir. Gaz haldeki hidrojenin özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Kullanım alanları incelendiğinde hidrojenin, fosil yakıtlara göre oldukça fazla alanda kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır; kullanım alanları Çizelge 3.2' de ve depolama yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 3.3' te sıralanmaktadır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Çizelge 3.1 Hidrojenin özellikleri (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Özellikler	Hidrojen
Formül	H ₂
C/H oranı	0
Mol ağırlığı, (g/molg)	2,02
Özgül kütle:	
Sıvı: (kg /l)	0,07
Gaz: (kg /l)	0,84* 10 ⁻⁴
Isıl değer:	
Alt: (MJ/kg)	120,7
Üst: (MJ/kg)	140,9
Stokiyometrik karışım için:	
Hava/yakıt: (kütleli) (kJ/l)	34,32
Hava/yakıt: (hacimsel) (kJ/l)	2,38
	3,20
Buharlaştırma ısı (MJ/kg)	0,447
Tutuşma sınırları:	
Hacim yüzdesi	%4,1–74
Laminar alev hızı (m/s)	2,91
Adyabatik alev sıcaklığı (°C)	2110
Difüzyon katsayısı (m ² /s)	0,61
Kaynama noktası (°C)	-252,35
Donma noktası (°C)	-259
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı (°C)	574- 591

Çizelge 3.2 Hidrojen kullanım alanları (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Dönüştürme prosesi	Hidrojen	Fosil yakıtlar
Alevli yanma	Evet	Evet
Doğrudan buhar üretimi	Evet	Hayır
Katalitik yanma	Evet	Hayır
Kimyasal dönüştürme	Evet	Hayır
Elektrokimyasal dönüştürme	Evet	Hayır

Çizelge 3.3 Hidrojen depolama yöntemlerinin karşılaştırması (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Depolama tankı	Ağırlık (kg)	Hacim (litre)	Basınç (bar)
Metal hidrür	320	170	50
Kriyojenik sıvı	20	140	4
Yüksek basınçlı gaz	120	250	300

3.2 Hidrojen Enerjisi

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir.

Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950' lerin sonlarında, NASA tarafından

uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabilirdiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılardır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır [6].

3.3 Hidrojen Üretimi

Hidrojen enerji sisteminin yeni olmasına karşın hidrojen üretimi yeni değildir. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir.

Ülkemizde suni gübre sanayi (25000 m³), bitkisel yağ (margarin) üretimi (16000 m³), petrol arıtım evleri (rafineri) (1200 m³), petrokimya endüstrisi (30000 m³), hidrojene hayvansal yağ üretimi (200–300 m³) ve çeşitli yerlerde kullanılmak üzere basınçlı silindirelerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6000 m³) sadece sanayide kullanılmak üzere yapılmaktadır. Enerji üretimi amacıyla ticari boyutlu hidrojen üretimi mevcut değildir. Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgâr, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi yolu ile üretimi, biokütleden üretimi ve biyolojik proseslerle üretimi mümkündür. Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğal gazdan buhar reformasyonu sonucu elde edilmektedir. Suyun elektrolizi bilinen bir yöntem olmakla beraber ekonomik hale getirilmesi konusunda çalışmalar, benzer şekilde güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir [6].

3.4 Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin belki de en önemli özelliği, depolanabilir olmasıdır. Bilindiği gibi, günümüzde büyük miktarlarda enerjiyi depolamak için hala uygun bir yöntem bulunmuş değildir. Eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorununu bir ölçüde çözmek mümkün olabilirdi.

Ancak, elektrik enerjisi için bilinen en iyi depolama yöntemi hala asitli akümülatörlerden başka bir şey değildir. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde

depolanabilmektedir.

Hidrojen uygun nitelikli çelik tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilir. Ancak gaz olarak depolamada yüksek basınç nedeniyle tank ağırlıkları problem yaratmaktadır. Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğal gaza benzer şekilde yeraltında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri Çizelge 3.4'te verilmektedir (Becker, 2001).

Çizelge 3.4 Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri (Becker, 2001)

Malzeme	Hidrojen (atom.1022/cm ³)	Hidrojen miktarı (% ağırlıkça)
Gaz H ₂ (200 bar)	0,99	100
Sıvı H ₂ (-253°C)	4,2	100
Katı H ₂ (-259°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

Petrole göre 4 kat fazla hacim kaplayan hidrojenin kapladığı hacmi küçültmek için sıvı halde depolamak gereklidir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır. Sıvılaştırılmış hidrojen yüksek basınç altında çelik tüpler içinde depolanabilir. Bu yöntem orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir.

Ancak büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntemdir. Çünkü hidrojen enerjisinin yaklaşık ¼ ü sıvılaştırma işlemi için harcanmaktadır. Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojenin düşük sıcaklıktaki tanklarda saklanmasıdır. Uzay programlarında, roket yakıtı olarak sürekli şekilde kullanılan sıvı hidrojen bu yöntemle depolanmaktadır. Dünyadaki en büyük sıvı hidrojen

tankı, Kennedy Uzay Merkezinde olup 3400 m³ sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktar hidrojenin yakıt olarak değeri 29 milyon Mega Joule veya 8 milyon kW-saat'e karşılık gelmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu hidrojen karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir.

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler temel olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH₄, katı halde ağırlıkça %10,6 hidrojen içermektedir.

Çözelti halinde, sodyum borhidrür, aşağıdaki reaksiyona göre hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir.



H₂O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20–35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça %4,4–7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir.

Sodyum borhidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve bu işlemin katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum borhidrürün hidrojen depolama amaçlı kullanımında oluşan metaboratın tekrar NaBH₄ dönüştürülmesi en önemli avantajlardan biridir [6].

3.5 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir.

Buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi üretilir. Hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri %80' lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makinalar olarak da bilinir. Yakıt pilleri, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine göre çeşitli isimler alır örneğin; fosforik asit yakıt pili, katı oksit yakıt pili, erimiş karbonat yakıt pili, polimer elektrolit yakıt pili (PEM).

Her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Çizelge 3.4' te yakıt pili çeşitlerinin temel özellikleri verilmiştir [6].

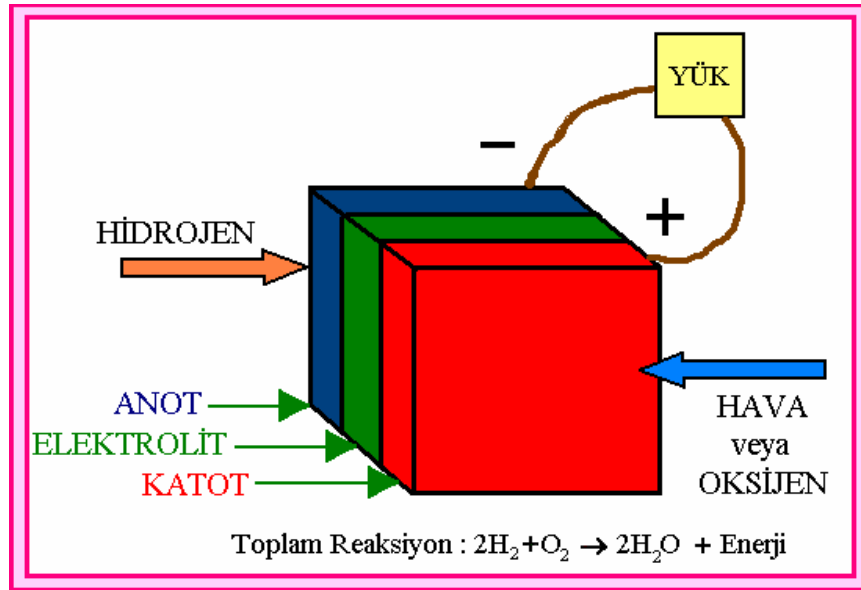
Çizelge 3.5 Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri [6]

	FOSFORİK ASİT YAKIT PİLİ	KATI OKSİT YAKIT PİLİ	ERİMiŞ KARBONAT YAKIT PİLİ	POLİMER ELEKTROLİT YAKIT PİLİ	ALKALİ YAKIT PİLİ
Elektrolit	Fosforik asit	Çinko üzerine tutturulmuş yittria	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni, paslanmaz çelik vb.	Karbon	Karbon
Güç yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt türü	Hidrojen, hidrokarbonlar, fosil yakıtlar	H ₂ , hidrokarbonlar	H ₂ , hidrokarbonlar	H ₂ , hidrokarbonlar	H ₂
Sıcaklık	200°C	1000°C	600-700°C	80°C	80°C
Güç üretim verimi (%)	37-42	60-70	45-60	60	42-73
Uygulama alanları	Ticari uygulamalar (oteller, hastaneler vb.)	Ticari ve sanayi uygulamalar, elektrik santralleri	Elektrik santralleri	Ulaşım araçları, askeri sistemler	Uzay çalışmaları

Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt pillerini avantajlı kılar.

Yakıt pilleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanı sıra modüler olmaları, kullanıcıya yakın inşa edilebilmeleri, yakıt olarak saf hidrojenin yanı sıra, doğalgaz, metanol veya kömür gazlarının kullanılabilmesi, sessiz çalışmaları, minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları, inşa edilecek alanda çok az çevre kısıtlaması gerektirmeleri ve kısa sürede inşa edilebilmeleri ve katı atık problemlerinin olmaması gibi özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstündürler.

Yakıt pilleri 1839' da keşfedilmiş, 1932' de üzerinde gelişmeler sağlanmış ve 1952 yılında NASA tarafından uzay çalışmalarında enerji sağlayıcı olarak kullanılmıştır. 1960' lı yıllarda ilk yakıt hücreli traktör yapımı ile kara ulaşımında kullanıma sunulmuş ve 1980' li yıllarda yakıt hücreli tren, 1990' lı yıllarda yakıt hücreli denizaltı ve uçak ile gelişim göstermiştir. Son yıllarda kara araçlarında ve güç santrallerinde yaygın araştırma ve uygulama konusudur [6].



Şekil 3.1 Yakıt pilinin şematik gösterimi (Amendola, 1998)

4. BORLU YAKIT SİSTEMLERİ

Hidrojen, yanma enerjisi aynı ağırlıktaki benzinden 2,75 kat fazla olan, zehirli etkisi bulunmayan, yanma sonrası su buharı egzosu ile çevre dostu alternatif bir yakıttır (Stout, 1984; Veziroğlu, 2000; Ültanır, 1997).

Elektrikten daha iyi depolanabilir oluşu, içten yanmalı motorların kolaylıkla dönüştürülebilirliği, hidrojenin diğer avantajlarıdır (Tekin ve Çelik, 1997).

Üretiminde en uygun bileşiğin su oluşu, yüksek alevlenme hızı, geniş tutuşma aralığı, hafifliği ve temiz bir yakıt oluşu, hidrojenin mevcut yakıt sistemleri içinde en birinci alternatif yakıt olması sonucunu doğurmuştur (Özer, 1991).

Ancak motor yakıtı olarak hidrojenin bazı problemleri vardır. Bunların başında benzin motorundan hidrojen motoruna geçiş sonrası hidrojen-hava karışımının %20 güç kaybına neden olması ve hidrojenin depolanması sayılabilir (Vorst ve Finegold, 1975).

Bunlardan ilk ikisi çözüme kavuşturulmakla birlikte, araçta hidrojen depolanması henüz pratik çözüme kavuşmamış bir problemdir. Depolamada üç yöntem öngörülmüştür; yüksek basınçlı gaz olarak, aşırı soğutulmuş (kriyojenik) sıvı haldeki depolama ve metal hidrit şeklinde depolama (Ateş, 1985).

Hidrojenin yakıt deposuna dolumu, benzine göre oldukça yavaştır (örneğin, 10 dakikalık bir sürede 90 km' lik yakıt ikmali) (Uyarel, 1995).

Ayrıca deponun bugünkü benzin depolarına kıyasla kat kat büyük olması da gereklidir (Ateş, 1985).

Sıvı hidrojenle ilgili problemlerin başında ise, sıvılaştırmanın maliyeti çok artıracak boyutta enerji gerektiren bir proses olmasıdır (Albay, 1993).

Metal hidrit depolama sisteminde yakıt tankında hidrojen gazı metal alaşım ile bileşik oluşturarak depolanması ve ısıtma sonrası hidrojenin serbest kalması prensibine dayanır. Her yeni sistem gibi bu sistemin de teknik ve ekonomik problemleri aşılıp çalışılmaktadır (Ültanır, 1996; Veziroğlu, 1998; Yazıcıoğlu, 1995).

Hidrojenin yakıt olarak üstün özelliklerini ve alternatif enerji kaynakları arasında en ön sıralarda yer alması, problemlerin çözümüne yönelik teknolojik araştırmaları da beraberinde getirmiştir. Depolama problemine çözüm olarak sunulan en gelişmiş teknolojik sistem

Millenium Cell ve Crysler firmalarının ortak çalışmalarıyla elde edilmiştir. Bu araştırmada, Natrium olarak adlandırılan araç ve yakıt sistemi, ilgili firmaların kaynaklarından yararlanılarak detaylarıyla sunulmuştur (Erarslan ve Karakoç, 2002).

4.1 Bor Yakıtı Kullanan Sistemler

4.1.1 Hydrogen on Demand™ ihtiyaç duyulduğu anda hidrojen

Hydrogen on Demand; Millenium Cell firması tarafından icat edilmiş, geliştirilmiş ve patenti alınmış, çevreyle dost ham malzemelerden saf hidrojen üreten, güvenli bir hidrojen üretim sistemidir. Hidrojen sulu sodyum borhidrür (NaBH₄) çözeltisinden elde edilir. Bu proseste, sıkıştırma ve sıvılaştırma işlemlerine ihtiyaç olmaksızın enerji uygulamaları için saf hidrojen temin edilir. Geniş aralıktaki güç ihtiyaçlarına hitap eden bu sistemle üretilen hidrojen, bir çok uygulamalarda kullanılabilir.

Hydrogen on Demand sisteminde, depolanmış sodyum borhidrür çözeltisinin tescilli bir metal katalizör içeren bir odadan sıvı olarak geçmesiyle hidrojen açığa çıkarır. Hidrojen üretimi reaksiyonu şu şekilde yazılabilir;



Hidrojen dışındaki diğer reaksiyon ürünü, suda çözünebilen ve çevreye zararsız boraksa yakın sodyum metaborattır. Sodyum metaborat tekrar sodyum borhidrür eldesinde kullanılabilir. Reaksiyon ekzotermiktir; hidrojen eldesi için dışarıdan ısı vermeye gerek yoktur. Üretilen ısı, bir miktar suyun buharlaşması için yeterlidir ve sonuç olarak hidrojen %100 izafi neme sahiptir. H₂ akışında birlikte üretilmiş bu nem hem yakıt pili hem de içten yanmalı motorlarda fayda sağlayacaktır.

Zararlı emisyon olmaksızın yüksek kalitede enerji kaynağı üreten bu reaksiyon inorganiktir (karbon ve sülfür serbest). Bu reaksiyon, güvenli ve kolayca kontrol edilebilir. Hidrojen sadece, sıvı yakıt metal katalizörle direkt temasa geçtiğinde üretilir. Bu suretle herhangi bir vakitte gaz hidrojen miktarı minimize edilebilir. Yakıt çözeltisi alev almaz, patlamaz ve taşınması güvenlidir.

Taşımacılıkta otomobil, kamyon, otobüs, elektrikli motosiklet, kaldırma araçları, elektrikli tekerlekli sandalye, golf aracı, kişisel taşıma araçları ve gemilerde kullanılan bu yeni

teknolojinin avantajları şöyle sıralanabilir;

Benzin için mevcut altyapı sistemi ile uyumludur. Küçük değişikliklerden sonra modern bir araç, Hydrogen on Demand sistemi ile hareket edebilir. Hidrojen üretim sistemi tarafından kullanılan sodyum borhidrür, çevredeki mevcut benzin istasyonu ağı aracılığıyla dağıtılabilecektir.

Sodyum borhidrürde ağırlık/enerji oranı hemen hemen benzininkine eşittir. Bu da şu anlama gelmektedir; sodyum borhidrür, benzinin ürettiği kadar galon başına aynı miktarda enerji üretir.

Hydrogen on Demand sistemi kullanışlıdır. Sadece içten yanmalı motorlarda direkt kullanım için hidrojen üretmekle kalmaz aynı zamanda yakıt pilleri için de hidrojen üretebilir. Yakıt pilleri, hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda gürültüsüz ve verimli enerji üretir. Her büyük araba üreticisi 2006 yılına kadar yakıt pili ile çalışan araçlar yapmayı planlamaktadır.

Bütün bu teknik avantajlara ilave olarak, Hydrogen on Demand sistemi ideal bir güç kaynağıdır. Çünkü yakıt, zehirli madde içermemekte, tutuşmamakta, yenilenebilir ve yeniden işlenip kullanılabilir hale getirilebilmektedir.

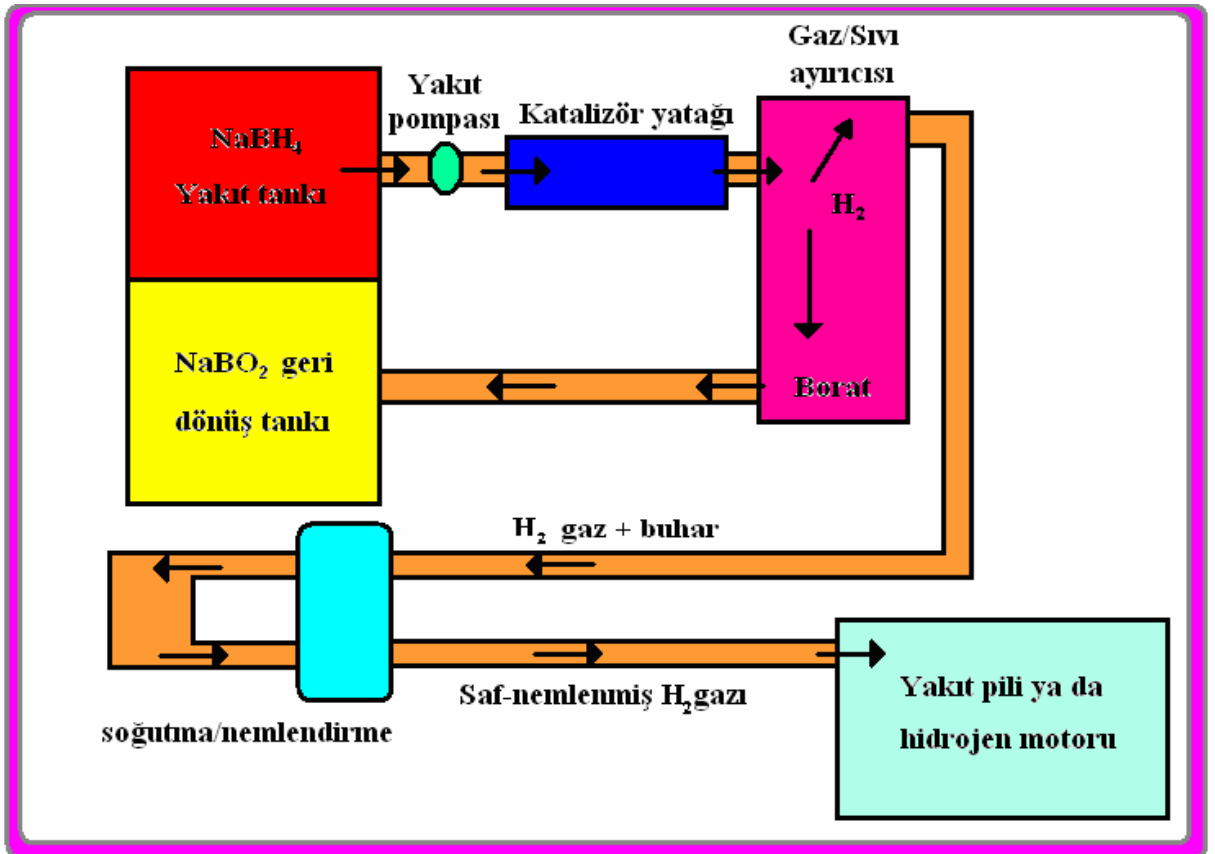
Bu sistemin yukarıda sayılan avantajlarının yanında dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan birincisi Millenium Cell' in geliştirdiği katalizör kısmen, çok nadir bulunan ve pahalı bir element olan rutenyumdan oluşmaktadır. Metal şu anda yürütülen test çalışmaları için uygun; ancak şirket seri üretime geçtiğinde maliyetlerin makul seviyelerde tutulabilmesi için daha az egzotik olan bir malzemeyi kullanmak zorunda kalabilir.

Diğer bir sorun da sodyum borhidrür yakıtının kendisidir. Sodyum borhidrürün maliyeti yüksektir ve 1 galon benzinden 50 kat daha pahalıdır. Boraksın hidrojen daha zengin sodyum borhidrüre dönüştürülmesinin ucuz veya yaygın kullanım için yeterince basit bir şekilde yapılıp yapılamayacağı tam kesinlik kazanamamıştır. Millenium Cell üretim konularında U.S. Borax, Rohm ve Haas gibi kimyasal üretici olan şirketlerle temasa geçmiş durumdadır. Yakıt üretim süreci devam ederken, üretim maliyetlerinin de zamanla benzin üretim maliyetleri ile rekabet edecek seviyeye çekileceği, bu teknolojiyi kullanan araçların ticari olarak uygulamaya geçmesinin bunu takip edeceği bildirilmektedir (Erarslan ve Karakoç, 2002).

4.1.1.1 Hydrogen on Demand™ çalışma şeması

Tipik bir sistemde bir yakıt pompası, yakıtı sodyum borhidrür çözeltisi tankından alarak katalizör odasına gönderir. Yakıtın metal katalizörle teması sonucu, hidrojen gazı ve çözelti halinde sodyum metaborat oluşur. Hidrojen ve metaborat çözeltisi ikinci odada ayrılır ve borat toplama tankına döner. Hidrojen gazı opsiyonel olarak belli bir nem seviyesine erişmek için bir ısı değiştiricisinden geçirilerek işleme tabi tutulabilir ve sonra yakıt pili ve içten yanmalı bir motora tüketilmek için gönderilir (Şekil 4.1).

Hidrojen ihtiyacı olduğunda NaBH_4 çözeltisi katalizöre pompalanır. Hidrojen üretimini durdurmak için ise pompa durdurularak çözeltinin katalizöre girmesi engellenir. Pompa debisinin artması ve azalması da H_2 üretim debisine etki edecektir. Katalizörsüz ise H_2 oluşmayacaktır. Bu sistem 150 psi üzerindeki bir basınçta dakikada 800-1000 lt ve %100 nemde saf hidrojen üretebilir.



Bu olayın kimyası ile ilgili bazı önemli noktalar şunlardır;

- Borhidrür çözeltisi kolayca alev almaz.
- Reaksiyon, tepkime kabı ve katalizör aracılığı ile kolayca kontrol edilir.
- Hidrojenin yarısı borhidrürden, diğer yarısı da sudan gelir.
- Katalizör, çoğu zaman yeniden kullanılabilir.
- Sodyumborat çok yaygındır, zehirli değildir örneğin deterjan yapımında kullanılır.
- Sodyumborattan yeniden sodyum borhidrür elde edilebilir.

Sodyumborhidrür yakıtı günümüzde kullanılan araçlardaki benzin depolarında depolanabilecektir. Depolar, otomobil şasisine uygun olarak plastikten yapılabilecek ve standart gaz depoları ile aynı ölçülerde olabilecektir. Sistemin diğer elemanları ise oldukça az yer kaplar (Erarslan ve Karakoç, 2002).

4.1.1.2 Teknik özellikler

Hydrogen on Demand sisteminde kullanılan sodyum borhidrür ve üretilen su ile hidrojen gazının molekül ağırlıkları Çizelge 4.1' de görülmektedir. 1 kg katı NaBH_4 , 950 gr H_2O ile reaksiyona girdiğinde 213,5 gr hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Ağırlıkça ve hacimsel olarak depolama yoğunlukları sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3' de verilmiştir. Bu sistemde kullanılan yakıtın (NaBH_4 -30 çözeltisi) genel karakteristiklerine bakıldığında donma noktası, -25°C ile $-37,77^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Aynı çözeltinin yarılanma ömrü ise $21,11^\circ\text{C}$ 'de 450 gündür.

Çizelge 4.1 Molekül ağırlıkları (Millenium Cell, 2002)

	Molekül ağırlığı g/mol
NaBH_4	37,8
H_2O	18,0
H_2	2,0

Çizelge 4.2 Ağırlıkça depolama yoğunluğu (Millenium Cell, 2002)

Ağırlıkça oranlar	Ağırlıkça H ₂ (%)
Katı NaBH ₄	10,6
NaBH ₄ -20 çözelti (20 wt % NaBH ₄ , 3 wt % NaOH, 77 wt % H ₂ O)	4,4
NaBH ₄ -25 çözelti (25 wt % NaBH ₄ , 3 wt % NaOH, 72 wt % H ₂ O)	5,5
NaBH ₄ -30 çözelti (30 wt % NaBH ₄ , 3 wt % NaOH, 67 wt % H ₂ O)	6,6
NaBH ₄ - 35 çözelti (35 wt % NaBH ₄ , 3 wt % NaOH, 62 wt % H ₂ O)	7,7

Çizelge 4.3 Hacimsel depolama yoğunluğu (Millenium Cell, 2002)

Hacimsel oranlar	Depolanmış H ₂ gazı kütlesi (gr)	Depolanmış standart H ₂ hacmi (21°C, 1 atm) (lt)
1 litre NaBH ₄ -20 çözelti	44	0,526
1 litre NaBH ₄ -25 çözelti	55	0,658
1 litre NaBH ₄ -30 çözelti	66	0,789
1 litre NaBH ₄ -35 çözelti	77	0,921

Sodyum borhidrürden elde edilen hidrojenin içten yanmalı bir motorda yakılması, New York'ta, sıkıştırılmış doğalgaz ile çalışan bir Ford Crown Victoria model takside uygulanmıştır.

Diğer bir prototip uygulama ise, Hydrogen on Demand sistemi ile üretilen hidrojen ile çalışan bir Ford Explorer' da görülmektedir. Hidrojen yakan bu aracın motoru, tekerleklere güç veren aküleri şarj eden bir jeneratörü besler. Başka bir uygulama Ford Mercury Sable marka araçta yakıt pili ve akü ile çalışmakta ve hidrojen "Hydrogen on Demand" sistemi ile üretilmektedir (Erarslan ve Karakoç, 2002)

4.1.2 Bor esaslı aküler

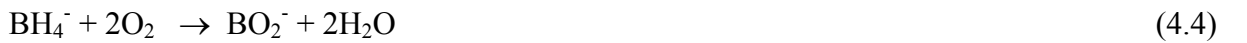
Millenium Cell bazı bor esaslı bileşiklerden direkt olarak elektrik elde etme işlemlerinin patentini almıştır. Bu işlemler direkt elektro oksidasyona dayanır. Borhidrür anyonu için, kimyasal reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



Bu reaksiyon kullandıktan sonra atılan tipik bir akü içindeki elektrotta yer alabilir. Denklem ikinci tarafında elektronlar görülmektedir. Bu elektronlar dış devreye doğru hareket eder ve elektronik aletler için elektrik gücü sağlar. Elektrik devresini tamamlamak için diğer elektrot yani katot, elektronları almalıdır. Hava bir katot olabilir. Katot, borhidrürden serbest kalan elektronlar için son yer olarak oksijeni kullanır. Hava katot olduğunda reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



Bu reaksiyonun sol kısmında görülen 8e^- , (4.2) no' lu reaksiyonun sağ kısmından elde edilmektedir. Böylece devre tamamlanır ve (4.2) ve (4.3) no' lu reaksiyon akü kimyasına şekil verir.



Sodyum borhidrür akülerde negatif yüklü borhidrürün (BH_4^-) hepsi ve boratın hepsi pozitif yüklü sodyum (Na^+) atomları ile dengelenir ve son olarak aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Millenium Cell, boridler adı verilen boron esaslı bileşik ailesinden gelen prototip aküler üzerinde çalışmaktadır. Tipik bir örnek olan titanyum diborit (TiB_2), hava elektrotla birleştirildiği zaman aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Geleceği parlak olan bu akünün serbest enerji karşılaştırılması Çizelge 4.4’ te verilmiştir. Serbest enerji şu şekilde hesaplanır;

$$\text{Serbest Enerji} = n \cdot F \cdot E \quad (4.7)$$

Burada “n” elektrokimyasal reaksiyonda değişen elektron sayısı, “F” Faraday sabiti ve “E” akü gerilimidir.

Çizelge 4.4 Serbest enerji karşılaştırması (Millenium Cell, 2002)

Akü malzemesi	n (moldeki elektron sayısı)	F (Faraday sabiti)	E (V)	Serbest enerji (kJ)
Çinko	2	96485	1,25	241
Sodyum borhidrit	8	96485	1,24	957
Titanyum diborit	10	96485	1,80	1737

Çinko, tipik ticari amaçlı akülerde kullanılan bir metaldir. Karşılaştırmada boron bazlı akülerin birçok durumda çinko aküden daha iyi olduğu görülmektedir (Erarslan ve Karakoç, 2002).

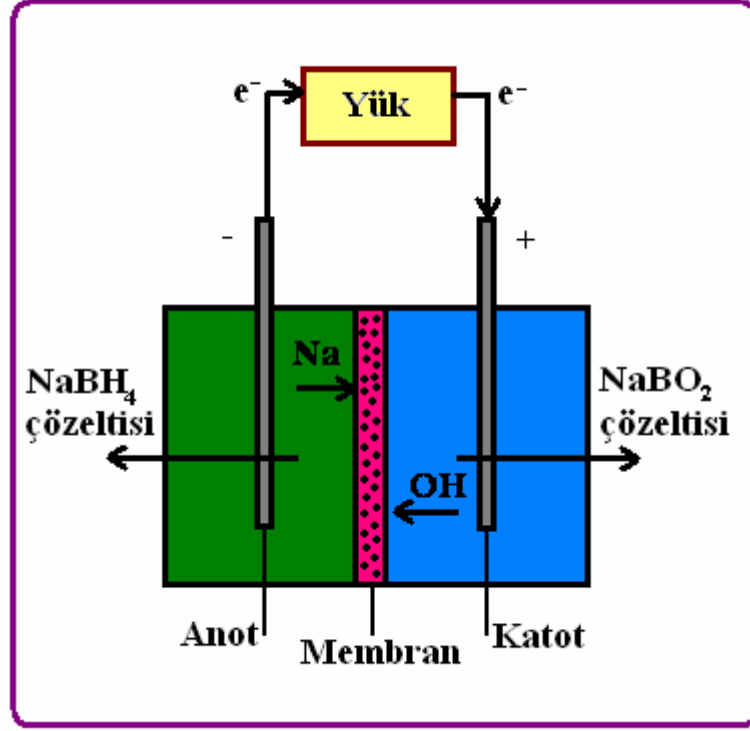
4.2 Borhidrür Yakıt Pilleri

Patenti Millenium Cell’ e ait olan borhidrür yakıt pili, Hydrogen on Demand ve borhidrür akülerin en iyi yönlerini içeren bir aygıttır. Hidrojen üretici kolayca yürütülen sıvıda büyük miktarda enerji depolar. Borhidrür akü, yüksek verimli enerji dönüştüren bir aygıttır. Borhidrür yakıt pili de kolayca yürütülen sıvı yakıtın, enerji yoğunluğunu kullanan, enerji dönüştüren yüksek verimli bir aygıttır. Borhidrür yakıt pilinin toplam elektrokimyasal reaksiyonu borhidrür akü ile aynı şekilde gerçekleşir.



Borhidrür yakıt pili ve borhidrür akü arasındaki temel fark, yakıt pili elektrik üretir ve

borhidrür akü elektrik depolar. Bor esaslı aküde, borhidrür yakıtının tümü başlangıçta sistemde mevcuttur. Bu akü içinde sodyum borhidrürün elektrokimyasal tepkimesiyle sodyum borata oksidasyonu gerçekleşir. Ancak yakıt kullanıldığında enerji yani akünün ömrü biter. Diğer taraftan bir yakıt pilinde sodyum borhidrür beslemesi sürdükçe elektrik enerjisi üretimi de sürer, çözeltilde sodyum borhidrür bitse bile elektrolizör, oluşan sodyum metaborat boşaltılıp yeniden sodyum borhidrür çözeltisi doldurulup çalıştırılabilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Sodyum borhidrürün yakıt olarak kullanıldığı bir yakıt pili şeması
(Millenium Cell, 2002).

Elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt pillerinin, cep telefonlarından güç üretim santrallerine kadar geniş uygulama alanları ve farklı türleri vardır. Böyle bir yakıt pilinde sodyum borhidrürün ağırlıkça %44' lük çözeltisi kullanılırsa 1 litre çözeltilerden 5,11 kW/h enerji elde edilebilir ki bu değer 1 litre benzinden teorik olarak elde edilebilecek enerjinin %56' sına eşittir. Ancak yakıt pili-elektrik motorundaki enerji dönüşüm verimi, içten yanmalı motora kıyasla 2,5–3 kat daha fazladır. Dolayısıyla mevcut yakıt tanklarıyla katedilen yol sodyum borhidrür kullanımı için de geçerlidir.

Borhidrür yakıt için elektrotta meydana gelen kimyasal olaylar;



Yakıtını havadaki oksijenden direkt olarak alan katodik (hava) elektron reaksiyonu ise;



şeklinde gerçekleşir. PEM yakıt pili kimyası ($H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$) yerine borhidrür akü kimyası kullanmanın avantajı, aynı miktar yakıttan daha çok kullanılabilir enerji elde etmenin mümkün olmasıdır. Başka bir ifadeyle, aynı yakıttan daha çok enerji elde edilir ve borhidrür yakıt pili yeniden doldurulabilir ve tekrar tekrar kullanılabilir.

Hidrojenin araç yakıtı olarak kullanımındaki en büyük engel olan depolama sorunu, Millenium Cell ve Chrysler ortak çalışmasıyla teknik açıdan çözümlenmiştir. Sodyum borhidrürün hidrojen üretmek gibi bir fonksiyona sahip olduğu sistemle, araç için gerekli hidrojen, aracın seyri sırasında elde edilmektedir. Ancak sistem yüksek maliyetli olup seri üretimin önümüzdeki 10–20 yıllık zaman diliminde yapılması öngörülmektedir. Aynı kapsamdaki çalışmaların bir diğer ürünü yakıt pilleri ve aküleridir. Geliştirilen sistem elektrik üretimi sağlayan yakıt pillerini ve aküleri de alternatif bir araç tahrik sistemi olarak sunmaktadır. Böylelikle elektrik motorlu araçların yine sodyum borhidrürle enerjisi temin edilmektedir. Ülkemizde konuyla ilgili teknoloji üretim çalışmalarının başlaması, mevcut araştırmaların teknoloji üretimiyle neticelendirilmesi ve aynı zamanda sodyum borhidrür üretim tesislerinin şimdiden kurulması gereği görülmektedir (Erarslan ve Karakoç, 2002).

4.3 Bor Yakıtlı Motor Sistemleri

Cowan, yaptığı çalışmalar sonucunda borun hidrojenden daha iyi bir enerji taşıyıcı olduğunu ortaya koymuş, bütün yönleriyle diğer alternatif yakıt sistemleriyle kıyaslamıştır. Gerek benzin, gerekse hidrojen, alüminyum, magnezyum gibi alternatif yakıt sistemlerinden üstün yönlerini belirlemiştir.

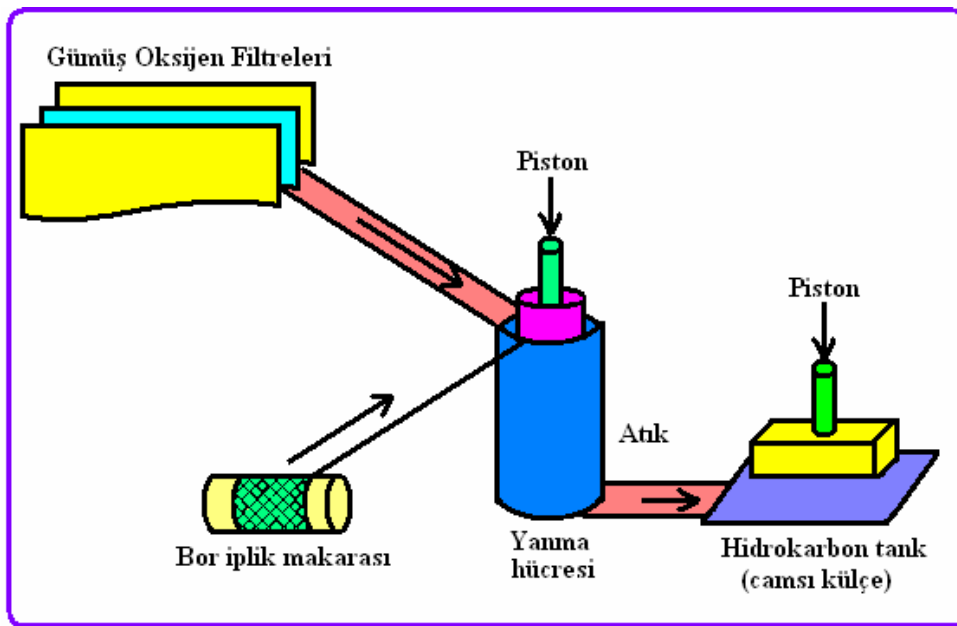
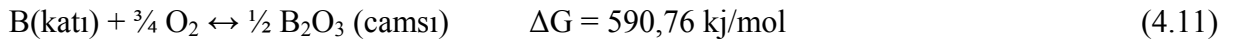
Bor yakıtlı motor sisteminde temel olarak bir yakma hücresi, piston kolu, yakıt besleme ünitesi, saf oksijen elde etme ve besleme filtreleri ve yakma sonrası çıkan atık üzerinde işlem birimi yer almaktadır. Normal bir benzinli motora benzeyen yönleri olduğu gibi, farklı yönleri daha fazladır. Ayrıca temel prensipleri hidrojen veya “boran” tabir edilen bor-hidrojen karışımli yakıt sistemlerinden de farklıdır (Erarslan ve Karakoç, 2002).

4.3.1 Motorun çalışma prensipleri

Sistemin genel çalışma prensibine bakıldığında, saflaştırılmış borun, 3/4 oranında saf

oksijenle yakma hücreğine alınarak, pistonun sıkıştırmasıyla sağlanan 100 bar basınç altında ekzotermik bir reaksiyona girmesine ve bunun sonucunda patlayarak pistonu yukarı hareket ettirmesine dayanmaktadır. Şekil 4.3’ de genel çalışma prensipleri temsili olarak gösterilmektedir.

Sistemin girdisi saf bor ve %99–100 derecesinde saf oksijendir. Oda sıcaklığında yanma, patlama özelliği olmayan bor, oksijenle 3/4 oranında karışım haline getirilerek basınca maruz kaldığında patlamakta ve içten yanmalı motorlarda istenen itme kuvvetini sağlamaktadır. Sistemin çalışması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.3 Bor yakıtlı yakma sistemi temsili şeması (Erarslan ve Karakoç, 2002).

Saf bor, solar santrallerde bor oksitinin parçalanmasıyla kolayca elde edilebilmektedir. Saf oksijen ise aracın önüne yerleştirilecek gümüş filtrelerin, aracın seyri sırasında havadaki %21 oranında bulunan oksijeni filtre etmesiyle elde edilecektir. Sistemin atığı yoğun camsı bir sıvı yapısına sahip B_2O_3 tür. Hidrokarbon bir tankta soğutulmuş olarak biriktirebildiği gibi preslenerek külçe formuna da getirilebilir. Bor oksit, bor santrallerinde yeniden saflaştırılarak geri dönüşümlü bir yakıt olarak kullanılabilir. Sistem, aracın hızı arttıkça filament (iplik) beslemesi ve oksijen karışımının da artmasını sağlamaktadır.

4.3.2 Bor motorlarının avantajları

Cowan’ ın geliştirdiği bor yakıtlı motorun benzinli motorlara ve hidrojen esaslı motor

sistemlerine kıyasla üstünlükleri ve avantajları bulunduğunu ifade etmektedir. Güvenli oluşu, taşıma ve saklama kolaylığı, emisyonuz oluşu bunların başlıcalarıdır.

4.3.3 Güvenliliği

Bor yakıtı, kolaylıkla yanmayan bir yapıdadır. Dolayısıyla infilak etme, kıvılcımla, ateşle tutuşma riski yoktur. Bir kaza anında patlama meydana gelmeyecektir. Bu yönüyle bor çok güvenli bir yakıttır ve bu özelliği depolama ve nakliyesinde de bor için bir üstünlük sağlamaktadır.

4.3.4 Taşıma ve saklama kolaylığı

Bir birim ağırlığındaki hidrojenin yaptığı işi 2,2 birim bor yapmaktadır. Ancak, borun birim hacim ağırlığı hidrojenin birim hacim ağırlığının 11'de biridir. Dolayısıyla aynı ağırlıktaki hidrojen borun 11 misli hacim kaplar. Ayrıca hidrojenin kalın bir tank içinde soğutularak tutulması da gerekmektedir. Bor yakıtları bir yakıt tankında değil, filament (iplik) yapısıyla bir makara üzerinde yer alacaktır. Uçuculuğu olmadığından yıllarca kullanılsa da eksilmeyecektir. Ayrıca bor yakıt nakli diğer patlayıcı ve parlayıcı yakıtlar gibi güvenlik riski de taşımazlar. Denizde bir akaryakıt tankerinin kazası denize yayılan sıvı yakıtla sonuçlanırken bor yakıtı sadece deniz dibine doğru gidecek ve yavaş yavaş suda çözülecektir. Deniz, zaten bünyesinde bor içeren bir yapıdadır.

4.3.5 Gaz emisyonunun olmayışı

Borun en büyük avantajlarından biri çevre dostu olmasıdır. Kimyasal reaksiyon denkleminde de görüleceği üzere, yanma sonrası gaz emisyonu olmamaktadır. Bor oksit olarak adlandırılan yoğun camsı bir sıvı yanma sonrası açığa çıkan üründür ki 200°C altında katılaşmaktadır. Bu atık hidrokarbon bir tankta toplanabilmekte ve/veya preslenerek külçeler halinde saklanabilmektedir. Geri dönüşüm özelliği ile, yeniden işlenerek yakıt olarak kullanımı da mümkün olmaktadır. Motoru soğutmak için, hidrolik soğutma sistemi kullanılmaktadır (Erarslan ve Karakoç, 2002).

4.3.6 Problemler

Laboratuar şartlarında çalıştırılan bor yakıtlı motor sisteminin, benzinli motorlardaki fonksiyonlarla ve aynı seviyede çalıştırılabilmesi ve otomobillere tatbiki için daha yapılması gereken iyileştirmeler bulunmaktadır. Cowan, yeni ve farklı özellikleri olan katı bor yakıt

sistemindeki başlıca problemin düzenli ve gerekli miktarda saf oksijen temini olduğunu ifade etmektedir. Aracın seyir hızına göre yanma hücrelerine bor ipliği beslemede herhangi bir sorun bulunmamaktadır. Ancak, aracın önüne yerleştirilen bir panelde yer alan gümüş filtre sistemiyle havanın oksijenini ayırıştırmak mümkün ise de, aracın seyir hızına göre, 3/4 oranını sürekli sağlayacak saf oksijen temininde problem yaşanmaktadır. Bunun dışında sistem bir araç üstünde uygulanmamış ve test sürüşü yapılmamıştır. Ekonomik yönden bir maliyet analizi sistemin tam verimle çalışmasından sonra yapılabileceği görülmektedir. Cowan geliştirdiği sistemle ilgili çalışmaların devam ettiğini ve problemlerin zaman içinde aşılacağını belirtmektedir. Dünya bor rezervlerinin bu sistemi onlarca yıl besleyebileceği görülmektedir (Lyday, 2000).

Cowan, katı bor yataklı çalışan bir motor sistemi geliştirmiştir. Basınç altında saf bor ve 3/4 oranında saf oksijen karışımı ile meydana gelen reaksiyon sonucunda patlama olmakta, açığa enerji çıkmakta ve bu enerji mekanik sisteme iletilmektedir. Bor yakıtının gerek mevcut akaryakıtlara ve gerekse hidrojen gibi alternatif yakıt sistemlerine göre üstünlükleri belirtilmektedir. Bunların başında borun yanmaya karşı direncinden ve gaz emisyonunun olmamasından dolayı çevre dostu bir yakıt oluşu, az hacim kaplaması, geri dönüşümlü bir yakıt oluşu gelmektedir. Sistemin bugünün motorları düzeyine ulaşabilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Bor cevherinin enerji hammaddesi olması, petrolün alternatifi olması manasına gelmektedir. Özellikle, 50 yıl bile ömrü kalmadığı ifade edilen Dünya petrol rezervlerinin yerine temiz ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları bulunmak zorundadır ve yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu konuda atılan en önemli adımların başında hidrojenle çalışan motorlar ve katı bor motorları gelmektedir. Hidrojen motorlarında da borun hidrojen üretimi için kullanıldığı ve bahsi geçen motor sistemlerinin yakın gelecekte seri üretime başlanacağı düşünüldüğünde, bor cevher tüketiminin bugünkü tüketimine kıyasla yüzlerce belki binlerce kat artması söz konusu olacaktır. Ayrıca, bor yakıtı, motorla çalışan her türlü araca ve sisteme uygulanabilecek motorun girdiği her yere girebilmektedir.

Borun verimli ve temiz bir yakıt olduğu gerçeği kesinlikle ortaya konmuştur. Yapılacak bilimsel araştırmalarla aynı zamanda ekonomik bir yakıt sistemi haline dönüşmesi önümüzdeki 10-20 yıl içinde beklenmektedir. Bu bağlamda, devam eden ve yapılacak çalışmalar, mevcut yakma sistemlerinin ekonomik hale getirilmesi üzerinedir (Erarslan ve Karakoç, 2002).

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

5.1 Alkali Metal Borhidrürler

Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elemanlarının borhidrürleri bulunmakla birlikte, ticari önemi olanlar alkali metallerin borhidrürleridir. İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan bor hidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür (NaBH_4). Sodyum borhidrür, aldehid 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 safsızlıklarının uzaklaştırılmasında saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Sodyum borhidrürün sulu çözeltileri, kâğıt endüstrilerinde sodyum hidrosülfidli ağartıcı üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50' sinden fazlasında sodyum borhidrür söz sahibidir.

Sodyum borhidrürün indirgeyici özelliğinin yanı sıra özellikle son yıllarda, yakıt hücreleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmesi, öneminin ve kullanımının artmasına neden olmuştur. Sodyum borhidrür yakıt olarak doğrudan ve hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir. Yapısında ağırlıkça %10,6 oranında hidrojen bulunduran sodyum borhidrür, su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBO_2) oluşmaktadır.

Çeşitli borhidrürlerin hazırlanış teknikleri araştırmacılar tarafından incelenmiş ve kaynak taramaları ile rapor edilmiştir (Walbridge,1970).

5.1.1 Alkali metal borhidrürlerin özellikleri

Alkali metal borhidrürleri özellikleri Çizelge 5.1' de verilmiştir. Borhidrürler içinde en dengeli olanlar, alkali metal borhidrürlerdir. Sodyum borhidrür kuru havada 300°C ' da vakumda ise 400°C ' de kararlıdır. Sodyum ve potasyum borhidrürler vakumda 400°C üstünde çok az bir bozunma ile süblimleşirler (Othmer, 1978).

Titanyum, talyum, galyum, bakır ve gümüş borhidrürler oda sıcaklığı veya oda sıcaklığının biraz üzerinde bozunurlar. Polivalant metallerin borhidrürlerinin kaynama sıcaklıkları çok

düşüktür, örneğin alüminyum borhidrürün kaynama sıcaklığı normal şartlarda 44,5°C' dir ve havada patlayarak hidroliz olur. Uranyum borhidrür, U[BH₄]₄, 530 Pa (4 Torr) basınç altında 61°C' de kaynar. Kimyasal ve fiziksel özellikleri borhidrürlerin molekül yapılarına bağlıdır.

Lityum dışındaki alkali metal borhidrürlerin kristal yapısı yüzey merkezli kübiktir. Alkali metallerin borhidrürleri kuru havada kararlıdır. Sodyum ve potasyum borhidrürler sulu çözeltilerden kristallendirilebilirler (Othmer, 1978).

Çizelge 5.1 Alkali metal borhidrürlerinin özellikleri (Othmer, 1978).

Özellik	LiBH ₄	NaBH ₄	KBH ₄	RbBH ₄	CsBH 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

5.2 Sodyum Borhidrür ve Genel Özellikleri

Katı haldeki sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.2' de görülmektedir (Bilici, 2004).

Çizelge 5.2 Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004)

Kimyasal formülü	NaBH ₄
Moleküler ağırlığı	37,84 g/mol
Teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça)	%10,60
Ergime noktası (2-6 atm. H ₂ basıncında)	500°C
Bozunma sıcaklığı (vakum altında)	400°C
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6,15 °A)
Oluşum entalpisi (ΔfH°) 25°C	-188,6 kJ/mol
Oluşum gibbs enerjisi (ΔfG°) 25°C	-123,9 kJ/mol
Entropi (S°)	101,3 J/mol.K
Isı kapasitesi (Cp) 25°C	86,8 J/mol.K

Sodyum borhidrürün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 5.3' de verilmiştir. Sodyum borhidrür polar çözücülerde kolaylıkla çözünmekle birlikte, hidroliz hızı pH azaldıkça ve sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Sulu ortamdaki çözünürlüğü, çözeltinin alkalinitesi arttıkça azalır ve pH=13 civarında sulu çözeltilerde hidroliz çok yavaştır. Böylece sodyum borhidrür alkali çözeltilerden kristallendirilerek saf olarak elde edilebilir. Higroskopiktir ve kristal yapıdadır. 36-37°C'de ergirken kuru havada 300°C'ye kadar kararlıdır.

Çizelge 5.3 Sodyum borhidrürün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü (Othmer, 1978).

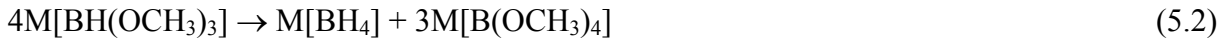
Çözücü	Çözücünün kaynama sıcaklığı	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük g/100g solvent
Su	100	0	25
		25	55
		60	88,5
Sıvı amonyak	-33,3	-33,3	104
Metilamin	-6,3	-20	27,6
Etilamin	16,6	17	20,9
n-Bütilamin	77,8	28	4,9
Piridin	115,3	25	3,1
Dimetilformamid	153	20	18,0
Etilendiamin	118	75	22
Asetonitril	80,1	28	2
Etanol	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
		45	8,0
		75	10,0
Trimetilen glikol dimetil eter (triglim)	216	25	8,7
		50	8,5
		100	6,7
Tetrahidrofuran	65	20	0,1
Dimetil sulfoksit	189	25	5,8

5.3 Alkali Metal Borhidrür Üretim Yöntemleri

Borhidrürlerin hazırlanışı, ikinci dünya savaşı sırasında, uranyumun uçucu bileşiğini üretmek amacı ile ilk defa uranyum borhidrür $U(BH_4)_4$ şeklinde gerçekleştirilmiştir (Schlesinger ve Brown, 1953; Brown, 1962).

İlk hazırlama yönteminde, diborandan metal borhidrürler üretilmiştir. Daha sonraki araştırmalarda daha pratik ve uygun yöntemler geliştirilmiştir (Schlesinger vd., 1940-1953).

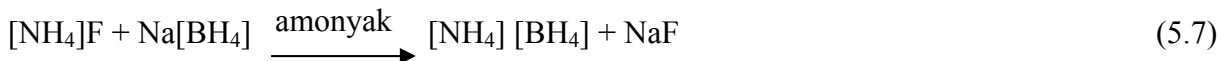
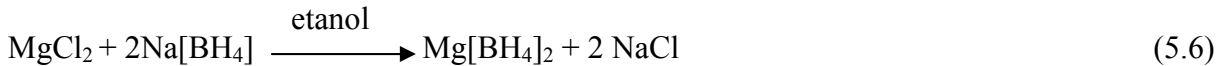
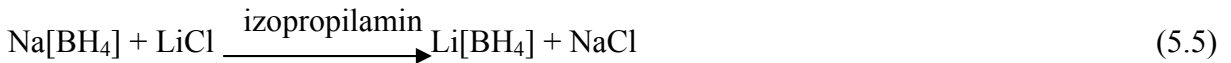
En çok uygulama alanı bulan borhidrür üretim yönteminde trimetil boratın metal hidrürlerle (örneğin NaH) solventsiz ortamda reaksiyonuyla hidrometoksiborat elde edilir. Bu ürünün tetrahidrofuran gibi bir solvent ortamında 60-70°C'de bozunması ile alkali metal borhidrürler elde edilir. Üretim yöntemi aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.



Bu reaksiyonlarda M; Li, Na, K olabilir. Diboran reaksiyonu sonucunda alkali metal borhidrür üretilir ve trimetil borat geri kazanılır.



Bu genel yöntem endüstride, sodyum borhidrür üretim yöntemi olarak başarı ile A.B.D.'de uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemin sodyum borhidrür üretimi dışındaki bazı bor hidrürlerin üretiminde, bazı zorlukları vardır. Bu nedenle çeşitli alkali metal borhidrürler, birbirine dönüştürülerek aşağıdaki reaksiyonlar sonucu sodyum borhidrürden elde edilebilmektedir (Dunks ve Hawthorne, 1973).



5.4 Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri

5.4.1 Bor-hidrojen bileşiklerinden hazırlanışı

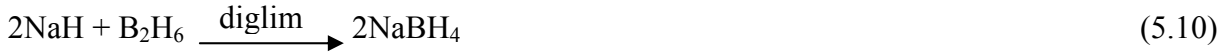
a) Diboran ve sodyum amalgamın dietil eter içinde 24 saat sürekli reaksiyonu sonucu elde edilir. Bu süre sonunda aşağıdaki reaksiyona göre sodyum borhidrür üretilmektedir (Hough ve Edwards, 1961).



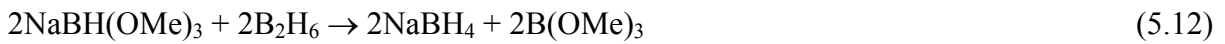
b) Stock ve arkadaşları, diboran ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sodyum borhidrür ve sodyum metaborat hazırlamışlardır (Stock vd., 1935).



c) Chamberlain diglimli ortamda sodyum hidrür ve diborandan sodyum borhidrür hazırlamıştır (Schlesinger vd., 1953; Chamberlain, 1962; Nöth ve Beyer, 1960).



d) Schlesinger ve Brown diboran ve sodyum trimetoksihidroborat'ın reaksiyonu ile sodyum borhidrür üretmişlerdir (Schlesinger ve Brown, 1953; Schlesinger vd., 1953).



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

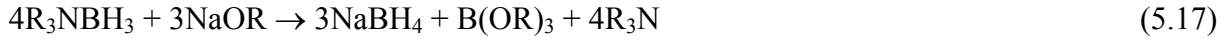


Wiberg' e göre bu reaksiyonlarla sodyum borhidrür üretilebildiği gibi diğer metal borhidrürler de üretilebilir (Schlesinger vd., 1953; Wiberg vd., 1955; Zange, 1960).

f) Kaynama noktası yüksek olan bir çözücülü ortamda (örneğin alkil borat), trialkil amin, trialkilboranlar hidrojenlendirilerek aşağıdaki reaksiyon sonucu trialkil amin boranlar elde edilebilir (Köster ve Zeigler, 1957).



Trialkilamin boranların sodyum hidrür, sodyum asetilit ve hidrojen ile sodyum alkil, aril veya alkoksitler ile reaksiyonundan sodyum borhidrür elde edilir (Köster ve Zeigler, 1957; Köster, 1957-1958).



5.4.2 Alkoksit bor bileşiklerinden ve bor trimetil esterlerinden hazırlanışı

a) Schlesinger ve arkadaşları sodyum hidrür ve metil veya etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile otoklavda solventsiz sodyum borhidrür ve sodyum alkoksit üretmeyi başarmışlardır (Schlesinger, 1944-1945; Schlesinger vd., 1953).



Borhidrürlerin alkali boratlardan ve alkali metal hidrürlerden üretimi için pek çok çalışma yapılmıştır (Banus ve Gibbs, 1951; Schlesinger ve Brown, 1950).

Reaksiyonda genellikle metil borat kullanılmaktadır. Etil borat kullanmanın bazı sakıncaları vardır. Etil borat kullanımında yan ürün olarak meydana gelen sodyum etoksit, sodyum hidroksit ve etilen verecek şekilde parçalanıp verimi düşürür.

Sanayide de uygulanan bu yöntemde sıcak sodyum hidroksit alkil boratlar ile reaksiyona girer ve oluşan ürün bozundurulur sodyum borhidrür elde edilir. Sodyum trimetoksihidroborat ve sodyum trietoksihidroborat reaksiyonunun yan ürünleridir. Bu yan ürünlerin çözünürlükleri sodyum borhidrüre yakındır bu nedenle saflaştırmak zordur (Henle, 1958; Schechter vd., 1954).

Schlesinger ve Brown, hidrojen kullanarak aşağıdaki reaksiyon sonucu sodyum borhidrür üretmişlerse de verim düşük olmuştur. Hidrürlerden üretim bu nedenle daha avantajlıdır (Schlesinger, 1944).



Sanayide kullanılan borhidrür üretim yönteminde, sodyum hidrür mineral yağ içerisinde süspansiyon halindedir. Mineral yağ içinde önce sodyum dispersiyonu hazırlanır, sonra hidrojenlendirilerek sodyum hidrür yapılır. Oluşan sodyum hidrür, metil borat reaksiyonunda kullanılır. Mineral yağlı çalışma ortamı, ekzotermik metil borat ve sodyum bor hidrür reaksiyonlarının sıcaklık kontrollerinin denetim altında tutulmasında yararlıdır.

Üretilen sodyum bor hidrürü saf olarak elde etmek için ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Sodyum borhidrür yan ürün olan sodyum metoksitten, sıvı amonyak veya izopropil amin ile ekstrakte edilerek ayrılır.

Vetrano ve Bragdon sulu sodyum hidroksitli ortamda sodyum borhidrür üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yan ürün olarak üretilen metaborat fraksiyonel kristalizasyon ile uzaklaştırılabilmektedir. Bragdon, sodyum borhidrürü, sulu sodyum hidroksit ve metanol karışımından, izopropanol ilavesi ile ayırmıştır. Sulu fazda fraksiyonel kristalizasyon çalışmaları yapmıştır. Ayrıca sodyum borhidrüre doymuş ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden borhidrürün çöktürülmesi çalışmalarını da gerçekleştirmiştir. Saf olarak üretilmeyen borhidrürün, sıvı amonyak ile ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir (Vetrano ve Bragdon, 1958; Bragdon, 1959; Bragdon, 1960).

Borhidrür üretiminde, sodyum alkoksit veya tetraalkoksiborat en önemli safsızlıktır. Sodyum borhidrür, sulu, izopropilaminli veya dietilen glikol dimetil eterli ortamdan rekristalizasyon yöntemi ile saflaştırılabilir (Gibbs, 1950; Jensen, 1954; Davis vd.,1949; Stockmayer vd., 1955; Gunn ve Green, 1955).

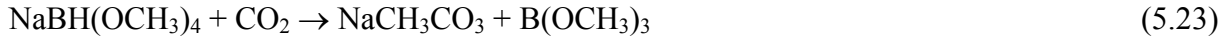
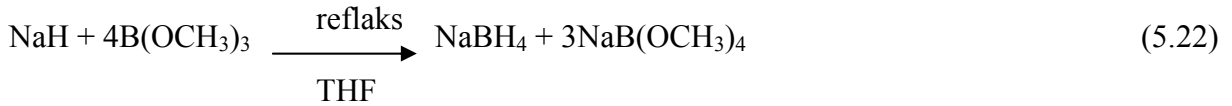
Düşük sıcaklıklardaki üretimlerde ise tetrahidrofuran veya dietilen glikol dimetil eterin solvent olarak kullanıldığı bildirilmektedir. Sodyum trimetoksihidroborat önce oluşmaktadır. Bu madde de solvent içinde hızla sodyum borhidrür ve sodyum tetrametoksiborata ayrışır. Tetrahidrofuran içinde sodyum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



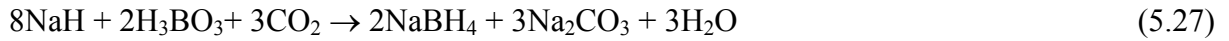
Berner, metil boratın stokiyometrik miktardan fazla kullanımı ile reaksiyonun hızlandığını saptamıştır (Berner vd., 1960).

b) Kyllonen, sodyum borhidrürü döngülü bir prosesle tetrahidrofuran fazında düşük sıcaklıkta

hazırlamıştır (Kyllonen, 1961).

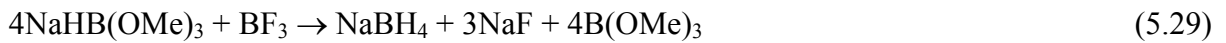


Toplam stokiyometrik sonucu:

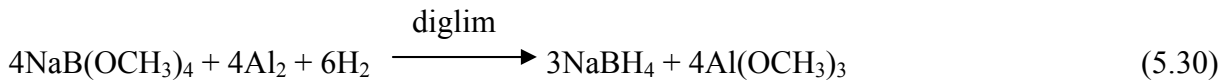


elde edilmektedir.

c) Sodyum borhidrürün 4 mol sodyum hidrür ve 6 mol metil borattan, reflaks altında 1 mol bor triflorür ile tetrahidrofuran fazında hazırlanması Almanya'da çalışılmıştır. Reaksiyonlarda görüldüğü gibi metil borat sodyum hidrür için bir taşıyıcı ortam görevi görmektedir (Deutsche Gold and Silber, 1957).



d) Ashby ve Foster, sodyum borhidrürü sodyum tetrametoksi boratın aktif alüminyum üzerinde hidrojen ile indirgenmesi sonucunda elde etmiştir (Ashby ve Foster, 1962; Redman, 1959).



e) Edwards, tetrahidrofuran (THF) ve glimli ortamda aşağıdaki reaksiyona göre sodyum borhidrür üretmiştir (Edwards, 1962).



5.4.3 Bor oksit, boratlar ve diğer borlu bileşiklerden hazırlanışı

a) Sodyum borhidrür laboratuvar ölçeğinde %93 verimle 325 mesh bor oksit, sodyum metali ve hidrojenden, önceden ısıtılmış basınçlı, bilyalı küçük değirmende aşağıdaki reaksiyona

göre üretilmiştir.



Bu yöntemde bor oksidin 60–100 mesh arasında kullanılması ile verim %20 düşmüştür. Sıcaklığın düşürülmesi ve reaksiyon süresinin 2 saatte tutulması sonucu bor oksit yerine fluoborat kullanılarak yapılan çalışmada, %60 verimle sodyum borhidrür üretilebilmiştir. Katalist olarak stearik asit veya antrasen kullanımı reaksiyon hızını biraz arttırmıştır. Bor oksitin, sodyum hidrüre oranının 1/2' den yüksek veya düşük olması verimin düşmesine neden olmuştur Schlesinger ve Brown sodyum hidrür ve bor oksit reaksiyonunun cam reaksiyon kabını etkilediğini bulmuşlardır (Schechter vd., 1954; Schlesinger, 1944; Schlesinger vd., 1953).

b) Goerring ve arkadaşları toprak alkali hidrürleri sodyum metal boratı veya bor oksiti indirgemesi sonucu, alkali metal oksitleri ve borhidrürü elde etmişlerdir (Goerrig vd., 1958).

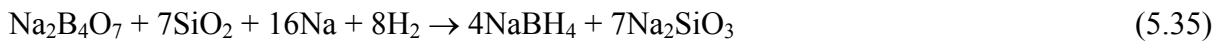


c) Goerrig alüminyum veya silis kullanımı ve 100 atm basınçlı hidrojen kullanımı ile sodyum metaboratı sodyum borhidrüre indirgemıştır (Goerrig, 1958).



Reaksiyonu hızlandırmak amacıyla, katalist olarak civa, kalsiyum klorür, silisyum dioksit ile çalışmalar yapılmıştır (Schubert vd., 1959).

d) Farbenfabriken Bayer A.G. borakstan, sodyum, hidrojen ve silisyum dioksit kullanarak 100°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sodyum borhidrür üretmişlerdir (Broja vd., 1959; Schubert vd., 1959).



Aynı amaçla borsilikat ta kullanılabilir (Schubert ve Lang, 1960; Schubert vd., 1960).

Sodyum borhidrürün yukarıdaki karışımdan ayrıştırılması sıvı amonyak ile yapılmıştır (Farbenfabriken Bayer Akt. Ges., Brit Pat, 1960).

e) Bronaugh borhidrürü, sodyum hidrür ve bor fosfattan üretmiştir (Bronaugh, 1958).



5.4.4 Borhalojenürlerden hazırlanışı

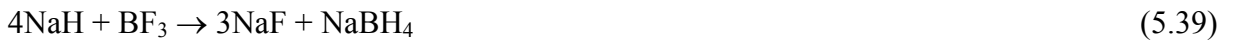
a) Goubau ve Bergman -70°C ' de bortrifluorürün dietileter fazında sodyum hidrür ile reaksiyonundan trifluorohidroborat üretmişlerdir (Goubeau vd., 1950).



Bu ara ürün oldukça saf elde edilebilmektedir ve 200°C 'nin üstünde bozunmaktadır. Bortrifluorür gaz fazda 200°C civarında NaH ile şiddetli bir reaksiyonda birleşmekteyse de $180-190^\circ\text{C}$ 'de bu reaksiyon kontrol altında tutulabilmektedir (Schlesinger vd., 1953).



İstenmeyen bu reaksiyon yerine



istenen reaksiyonun oluşması için pek çok ve çeşitli sodyum hidrür aktifleştiricisi vardır. Sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, amino boran ve metil boranlar başlıca aktifleştiricilerdir (Deutsche Gold and Silber, 1957-1958; Pryde, 1954-1955; Jenker, 1957-1959).

Bu aktifleştiriciler sodyum hidrürün kristal yapısına difüzyonla girerek kompleks borhidrürün oluşmasına yardımcı olurlar (Vita, 1959; Schubert ve Lang, 1962).

b) Jackson, sodyum borhidrür hazırlamak için metalik sodyumu hidrojen ve bortrifluorür içine atomize ederek püskürtmüş ve sodyum borhidrür üretmiştir (Jackson, 1956).



c) Hansley ve Pryde sodyum borhidrürü elde etmek için bilyeli bir değirmene kek önleyici ile birlikte sodyum hidrür ve gaz halinde bortriflorür vermiştir (Hansley ve Pride, 1952).



Reaksiyon sonucu sodyum borhidrür üretilmiştir.

d) Schechter inert bir sıvı içinde sodyum metalini hidrojen ve borhalojenürlerle ve alkali

metal fluoroboratlara disperse ederek (dağıtarak) sodyum borhidrür üretmiştir (Schlesinger vd., 1953).

e) Peterson bor halojenürleri, hidrojen ve sodyum metalini çok ince öğütölmüş sodyum klorür ortamında reaksiyona sokarak sodyum borhidrür üretmişlerdir (Peterson, 1961).

f) Sodyum borhidrür hazırlamak için trialkil amin bor halojenür kompleksleri bor kaynağı olarak Bronaugh tarafından kullanılmıştır (Bronaugh, 1959).

Reaksiyon sonucu oluşan sodyum borhidrür sıvı amonyak aminler veya polietilen glikol metil eterlerle ekstrakte edilerek saflaştırmıştır.

5.4.5 Elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanışı

Anod ve katod bölmeleri katyon seçici membranla ayrılmış ve elektroliz hücresinde sulu sodyum borat çözeltilerinden borat iyonunun katod kompartımanında indirgenmesiyle sodyum borhidrür çözeltisi elde edilmektedir (Cooper, 1971).

Sodyum borhidrür üretiminde bor-oksijen bağları, bor-hidrojen bağlarına değiştirilirken her mol sodyum borhidrür için 4 mol sodyum metali harcanmaktadır. Sodyum borhidrür üretiminin sodyum metaline bağımlılığını ve sodyum borhidrür üretiminde ilk yatırımı azaltmak amacıyla sodyum metaboratın sulu çözeltilerinin elektrolizi ile sodyum borhidrür üretimi yöntemine gidilmiştir.

Katod reaksiyonu:



Anot reaksiyonu:



Toplam reaksiyon:



Kullanılan elektroliz hücresi katyon selektif bir membranla ikiye ayrılmıştır. Katyonda oluşan negatif yüklü borhidrürün anod yüzeyinde bozunarak verimin düşmesi böylece önlenmiş olur ayrıca her bir mol sodyum borhidrür için 8 mol sodyum hidroksit üretilmiş olmaktadır. Anolitinin alkali olması oluşan sodyum borhidrürün hidrolizi yoluyla bozunmasını azaltmaktadır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Deneysel Kullanılan Cihazlar, Kimyasal Malzemeler ve Hammaddeler

6.1.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

6.1.1.1 Reaktör

Deneysel çalışmalar kapsamında yapılan tüm üretimler tasarımı üniversitemize ait Alman Malı Ernst Haage marka otoklavda gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Maksimum 500°C sıcaklık ve 55 bar basınca dayanıklı dıştan ceketli, 0-100 rpm aralığında karıştırma hızına sahip karıştırıcılı otoklavın basınç, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlamaları tamamen otomatik olan kontrol panelinden yapılmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.1 Reaktör



Şekil 6.2 Reaktör kontrol paneli

6.1.1.2 Hidrojen jeneratörü

Sinterleme yöntemiyle yapılan tüm üretimlerde hidrojen gazını sürekli olarak sisteme beslemek amacıyla Claind 2600B marka hidrojen üretici kullanılmıştır. Yüksek hidrojen basıncı kullanılan üretimlerde ise hidrojen tüpü kullanılmıştır.

6.1.1.3 Kül fırını

Tüm sinterleme işlemlerinde 1100°C sıcaklığa dayanıklı Protherm marka kül fırını

kullanılmıştır. Eritme yöntemiyle yapılan üretimler için Remsan Refrakter Malzeme Sanayi ve Ticaret A.Ş. laboratuvarında bulunan 1600°C sıcaklığa dayanıklı Alman Bremen Firması'nın Conrad Naber marka fırın kullanılmıştır.

6.1.1.4 Agat havan

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan cevherlerin ve elde edilen borosilikat camların öğütülmesi işlemleri Alman Retsch marka RM 100 tipli agat havanda yapılmıştır.

6.1.1.5 Döner buharlaştırıcı

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin ayırma ve saflaştırma işlemleri için Ika marka RV 06 ML tip döner buharlaştırıcı kullanılmıştır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 Döner buharlaştırıcı

6.1.1.6 X-Işını difraktometre cihazı

Üretimlerde kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu Philips Panalytical X'Pert Pro XRD X-Işını difraktometre cihazında yapılmıştır. Analizler oda sıcaklığında yapılmıştır. $\text{CuK}\alpha$ tüpü ile üretilen x ışını 5° - 90° arasında değişen 2θ açılarında numune üzerine düşürülerek kristal düzlemler arasındaki "d" mesafeleri kaydedilmiştir ve sonuçlar cihaza bağlı bilgisayardan alınmıştır.

6.1.1.7 FTIR spektrofotometre cihazı

Elde edilen ürünlerin ve referans olarak kullanılan NaBH_4 ' ün (Fourier Transform Infrared) FTIR spektrumu ölçüme gereken saflıkta potasyum bromür ile tablet yapılarak Perkin Elmer Spectrum One marka FTIR spektrofotometresinde incelenmiştir.

6.1.1.8 DTA/TG termal analiz cihazı

Deneysel çalışmalarda kullanılan cevherlerin kalsinasyon sıcaklıklarının tespit edilmesi Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termogravimetri cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DTA/TG analizleri üleksit cevheri için; 32,3°C-899°C sıcaklıkları arasında, 10°C/dak. ısıtma hızı kullanılarak, 100 ml/dak akış hızına sahip azot atmosferi altında ve alumina kroze kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 7.5' te verilmektedir. Kolemanit cevherinin DTA/TG analizi ise 30,75°C-688,9°C sıcaklıkları arasında, 10°C/dak. ısıtma hızı kullanılarak, 100 ml/dak akış hızına sahip azot atmosferi altında ve alumina kroze kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları 7.7' de verilmektedir.

6.1.1.9 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin ve referans NaBH_4 ' ün mikro yapıları JEOL marka elektron mikroskobunda incelenmiştir.

6.1.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler

6.1.2.1 Kuvars (SiO_2)

Deneysel çalışmalarda 83340 kod ve 447224/1 kazan numaralı Fluka marka kuvars (SiO_2) tozu kullanılmıştır, partikül boyutu ≥ 230 mesh' tir. Analiz sonuçları Çizelge 7.1' de verilmiştir.

6.1.2.2 Metalik sodyum (Na)

Deneysel çalışmalarda 7440-23-5 Cas, 40640 kazan numaralı ve 13401 ürün kodlu Riedel de Haën marka metalik sodyum (Şekil 6.4) kullanılmıştır ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.2' de verilmektedir.



Şekil 6.4 Metalik sodyum

6.1.2.3 Ticari sodyumborhidrür (NaBH_4)

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda referans olarak 16940-66-2 Cas, 22120 kazan numaralı ve 62861 ürün kodlu Riedel de Haën marka Sodyum borhidrür kullanılmıştır. Üretici firma tarafından yapılan analiz sonuçlarından saflık derecesinin %98,8 olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerle karşılaştırma yapmak amacı ile referans madde olarak kullanılmıştır. Referans olarak kullanılan NaBH_4 numunesinin karakterizasyonu X-Işını difraktometre cihazında yapılmıştır (Şekil 7.1), FTIR spektrumu (Şekil 7.2) ve mikroyapısı elektron mikroskopunda incelenmiştir (Şekil 7.3).

6.1.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler

6.1.3.1 Üleksit cevheri ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevheri Bandırma Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiştir (Şekil 6.5). Üleksit cevherinin kimyasal ve fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4'te verilmiştir. Üretim öncesinde cevherin karakterizasyonu X-Işını difraktometre cihazında yapılmıştır (Şekil 7.4). Üleksit cevherinin DTA/TG cihazında yapılan termogravimetrik analizi sonucunda kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiş ve analiz sonuçları Şekil 7.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevheri

6.1.3.2 Kolemanit cevheri ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevheri Bigadiç' ten temin edilmiştir (Şekil 6.6). Cevherin kimyasal özellikleri Çizelge 7.5' te, fiziksel özellikleri ise Çizelge 7.6' da verilmiştir. Üretim öncesinde cevherin karakterizasyonu X-Işını difraktometre cihazında yapılmıştır (Şekil 7.6). Kolemanit cevherinin DTA/TG cihazında yapılan termogravimetrik analizi sonucunda kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiş ve analiz sonuçları Şekil 7.7'de verilmiştir.

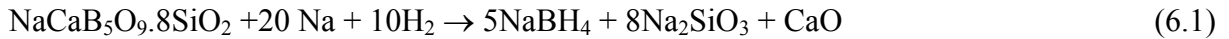


Şekil 6.6 Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevheri

6.2 Üretim Yöntemleri

6.2.1 Üleksit cevherinin ana hammadde olarak kullanıldığı sinterleme yöntemiyle NaBH₄ üretimi

Bandırma Eti Maden İşletmeleri' nden temin edilen üleksit cevheri, agat havanda 150 µm altına öğütüldükten sonra DTA/TG analizinden elde edilen sonuçlara göre 527°C' de kül fırınında kalsine edilmiştir. Susuz üleksit aşağıdaki denkleme göre stokiyometrik oranda kuvars tozu (SiO₂) ile karıştırılarak kül fırınında 6 saat süre ile 1060°C'de sinterlenmiştir. Agat havanda 150 µm altına tekrar öğütülen borosilikat cam aşağıdaki reaksiyon denklemine göre stokiyometrik oranda metalik sodyum ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. 3 atm H₂ atmosferinde gerçekleştirilen reaksiyon hidrojen absorpsiyonu tamamlanıncaya kadar devam etmiş ve elde edilen ürünün XRD analizlerine (Şekil 7.8 ve Şekil 7.9) göre sodyum borhidrüre ve yan ürün olan Na₂SiO₃'a dönüştüğü belirlenmiştir. Uygun çözücü kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir ve %94 saflıkta elde edilen ürünün XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları sırası ile Şekil 7.10, Şekil 7.15 ve Şekil 7.17' de verilmektedir (Schubert vd., 1963).



6.2.2 Üleksit cevherinin ana hammadde olarak kullanıldığı eritme yöntemiyle NaBH₄ üretimi

Bu yöntemde kalsine edilmiş üleksit Çizelge 6.1' de verilen seger formülünde belirlenen oranlarda kuvars tozu ile karıştırıldıktan sonra yüksek sıcaklık fırınında 1300°C' ye kadar ısıtılarak eriyik hale getirildikten sonra, fırından alınıp oda sıcaklığındaki su içerisine dökülmüştür. Elde edilen cam ürün agat havanda 150 µm altına öğütüldükten sonra stokiyometrik oranda metalik sodyum ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. 22 atm' lik basınçtaki H₂ gazı sisteme verildikten sonra reaksiyon başlatılmıştır ve yaklaşık 1 saat sonra reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür. Uygun çözücü kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir ve %88 saflıkta elde edilen ürünün XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları sırası ile Şekil 6.19, Şekil 7.16 ve Şekil 7.17' de verilmektedir.

Çizelge 6.1 NaCaB₅O₉ ve SiO₂ karışımının seger formülü

Na ₂ O=0,33	B ₂ O ₃ =1,683	SiO ₂ =5,35
CaO=0,67		



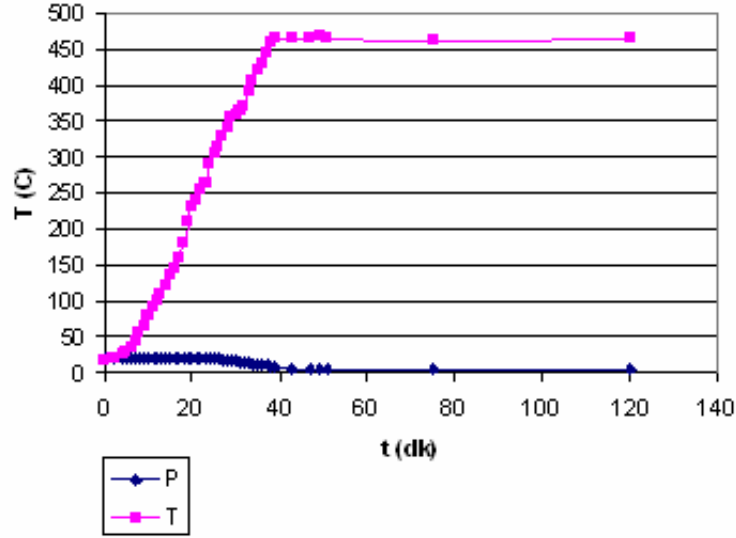
Şekil 6.7 Eritmenin yapıldığı pota



Şekil 6.8 Üleksit silikat cam



Şekil 6.9 Üleksit eritme yöntemiyle elde edilen ürün



Şekil 6.10 Üleksit eritme yöntemiyle yapılan reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi

Şekil 6.10' da görüldüğü gibi üleksit cevherinin başlangıç materyali olarak kullanıldığı eritme yöntemiyle yapılan üretimde reaksiyon 350°C' de başlamaktadır ve hidrojenin yapıya katılması nedeniyle iç basınçta bir düşüş hareketi gözlenmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 390°C'ye ulaştığında hidrojenin yapıya katılması hızlanmakta aynı zamanda gerçekleşen ekzotermik reaksiyon ile iç sıcaklık bir anda 480°C seviyelerine ulaşmaktadır. Reaksiyon başlangıcından yaklaşık 50 dakika sonra hidrojen absorblanması tamamlanmış, iç basınç 4 atmosfere düşmüş ve sıcaklık 460°C ile 470°C aralığında seyir etmiştir. Daha önce yapılan çalışmalara kıyasla reaksiyon süresinde 3 saatlik bir kısalma gözlenmiştir.

6.2.3 Kolemanit cevherinin ana hammadde olarak kullanıldığı sinterleme yöntemiyle NaBH₄ üretimi

Bandırma Eti Maden İşletmeleri' nden temin edilen kolemanit cevheri, agat havanda 150 µm altına öğütüldükten sonra DTA/TG analiz sonuçlarına göre 475°C' de kül fırında kalsine edilmiştir. Susuz kalsiyum borat, kuvars tozu (SiO₂) ile Çizelge 6.2' de verilen seger formülüne göre belirlenen oranda karıştırılarak agat havanda 150 µm altına tekrar öğütülmüştür ve 1085°C' de sinterlenmiştir. Elde edilen borosilikat cam agat havanda 150 µm altına öğütüldükten sonra metalik sodyum ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. 4 atm H₂ atmosferinde gerçekleştirilen reaksiyon hidrojen absorpsiyonu tamamlanıncaya kadar devam etmiş ve elde edilen ürünün XRD analizlerine (Şekil 7.18) göre sodyum borhidrüre ve yan

ürün olan CaSiO_3 ' a dönüştüğü belirlenmiştir. Ürünün XRD (Şekil 7.19, Şekil 7.20, Şekil 7.21), FTIR (Şekil 7.22) ve SEM analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 7.23' de verilmektedir.

Çizelge 6.2 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ ve SiO_2 karışımının Seger formülü

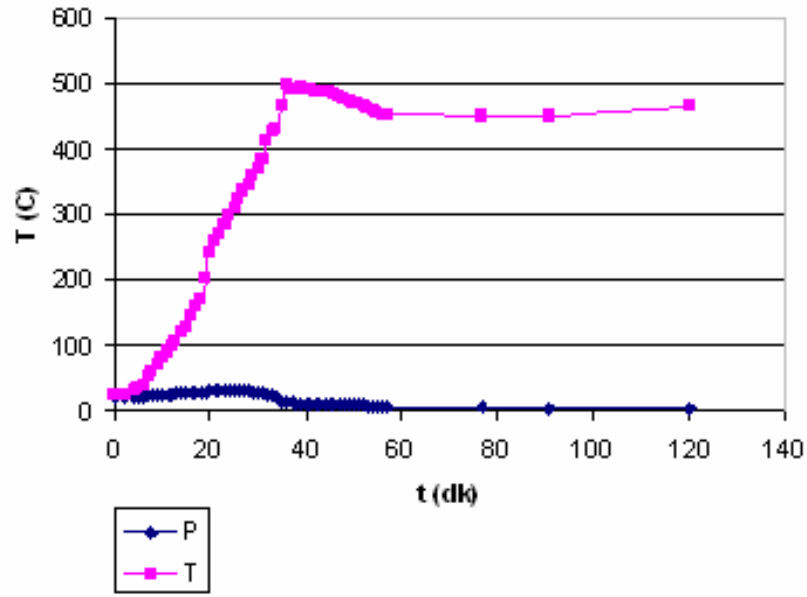
CaO=1	$\text{B}_2\text{O}_3=1,5$	$\text{SiO}_2=5,3$
-------	----------------------------	--------------------



Şekil 6.11 Kolemanit silikat cam



Şekil 6.12 Kolemanit sinterleme yöntemiyle elde edilen ürün



Şekil 6.13 Kolemanit sinterleme yöntemiyle yapılan reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi

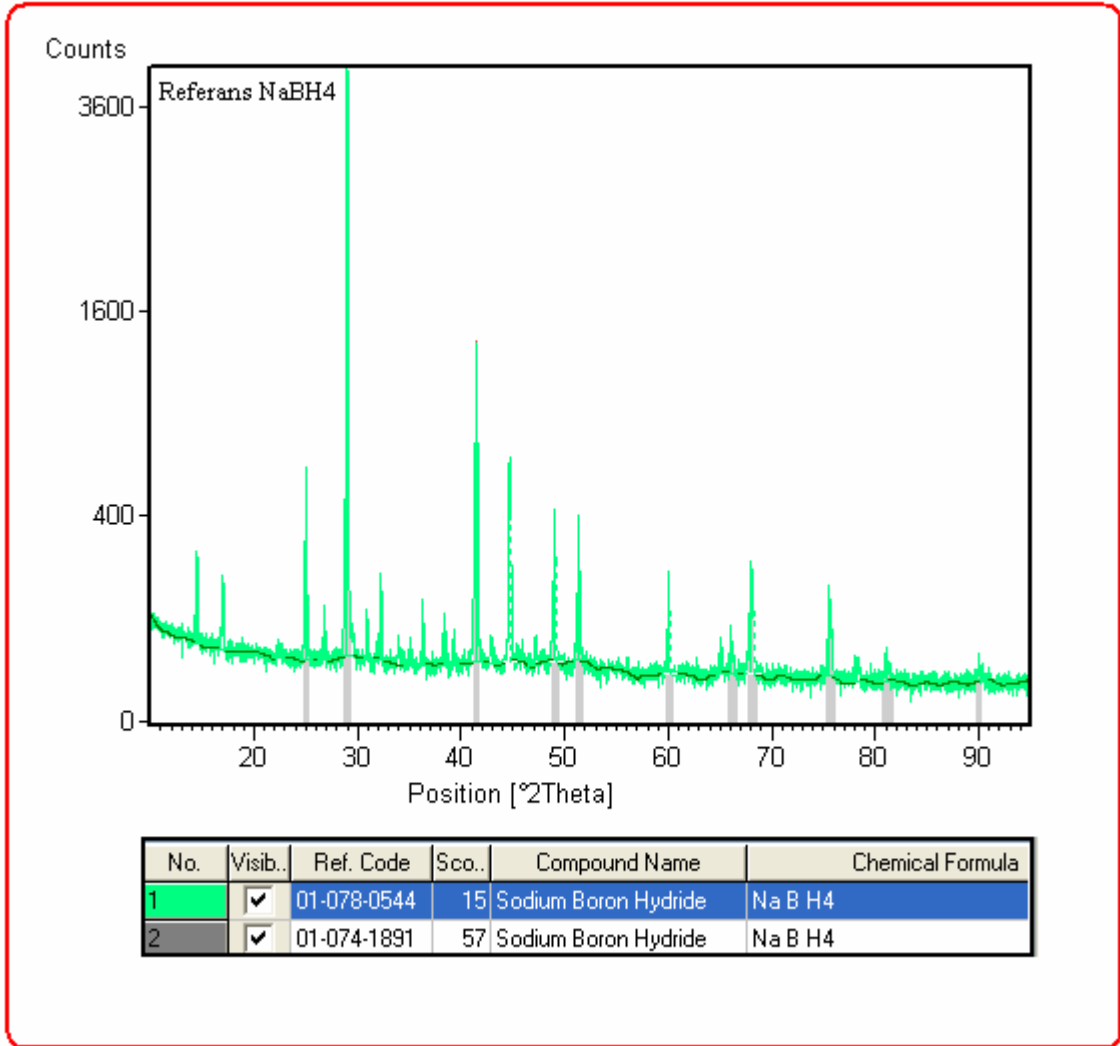
Kolemanit cevherinin başlangıç materyali olarak kullanıldığı sinterleme yöntemiyle yapılan üretimde ilk 30 dakika sonunda sıcaklık 350°C seviyelerine ulaşmıştır. İç sıcaklık 350°C' ye ulaştığında 10 dakikalık bir süre içerisinde ekzotermik reaksiyon nedeniyle sıcaklık yaklaşık 500°C' ye çıkmış ve hidrojenin hızlı bir şekilde yapıya katılmasıyla iç basınçta ani bir düşüş gözlenmiştir. 38. ve 60. dakikalar arasında hidrojenin yapıya girmesi tamamlanmış ve iç basınç 4 atmosfer olarak sabitlenmiştir. İç sıcaklık ise doğrusal olarak azalmakla beraber 450°C' ye kadar düşmüştür. Reaksiyonun ikinci saati içerisinde basınç sabit olarak seyretmekteyken reaktör içi sıcaklık 450°C' den yavaş yavaş artarak yaklaşık 480°C' ye (set değeri) kadar yükselmiştir. Reaksiyonun tamamlanması yaklaşık olarak 1 saat sürmüştür. Ve daha önce yapılan çalışmalara kıyasla reaksiyon süresinde 3 saatlik bir kısalma olmuştur.

DENEYSEL SONUÇLAR

6.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Referans Maddelerin Analiz Sonuçları

6.3.1 Ticari sodyum borhidrür (NaBH_4)

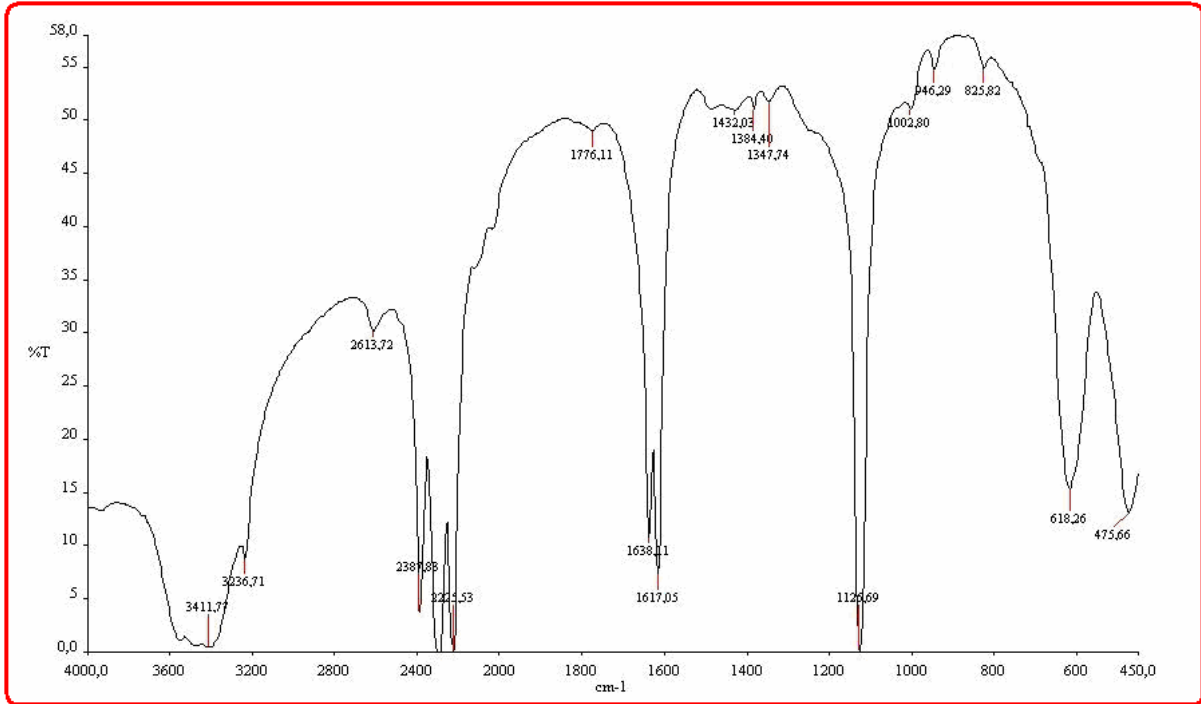
6.3.1.1 Referans NaBH_4 ' ün XRD diyagramı



Şekil 7.1 Referans olarak kullanılan NaBH_4 ' ün XRD diyagramı

Karşılaştırma yapmak amacıyla ticari olarak satılan NaBH_4 ' ün XRD analiz sonuçlarına göre karakteristik pikleri yaklaşık olarak $^{\circ}2\text{Theta}=29$ ve $^{\circ}2\text{Theta}=41$ ' de verdiği görülmektedir.

6.3.1.2 Referans NaBH_4 'ün FTIR spektrumu



Şekil 7.2 Referans madde olarak kullanılan NaBH_4 'ün FTIR spektrumu

Karşılaştırma amacıyla referans olarak kullanılan NaBH_4 'ün FTIR spektrum sonuçlarına göre $3750\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında O-H bağlarından ve $2590\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik, 1992).

6.3.1.3 Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri



Şekil 7.3 Referans madde olarak kullanılan NaBH_4 'ün SEM görüntüleri.

6.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddelerin Analiz Sonuçları

6.4.1 Kuvars (SiO₂)

Çizelge 7.1 Kuvars' ın fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları (Fluka)

Kızdırma kaybı	≤0,3%
Cl (%)	≤0,005
Ca (%)	≤0,02
Cd (%)	≤0,005
Co (%)	≤0,005
Cu (%)	≤0,005
Fe (%)	≤0,02
K (%)	≤0,05
Na (%)	≤0,01
Ni (%)	≤0,005
Pb (%)	≤0,005
Zn (%)	≤0,005

6.4.2 Metalik sodyum (Na)

Çizelge 7.2 Metalik sodyumun kimyasal analizi (Riedel de Haën)

Safılık	Ca	K	Cl
min %99	max %0,1	max %0,05	max %0,01

6.4.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin analiz sonuçları

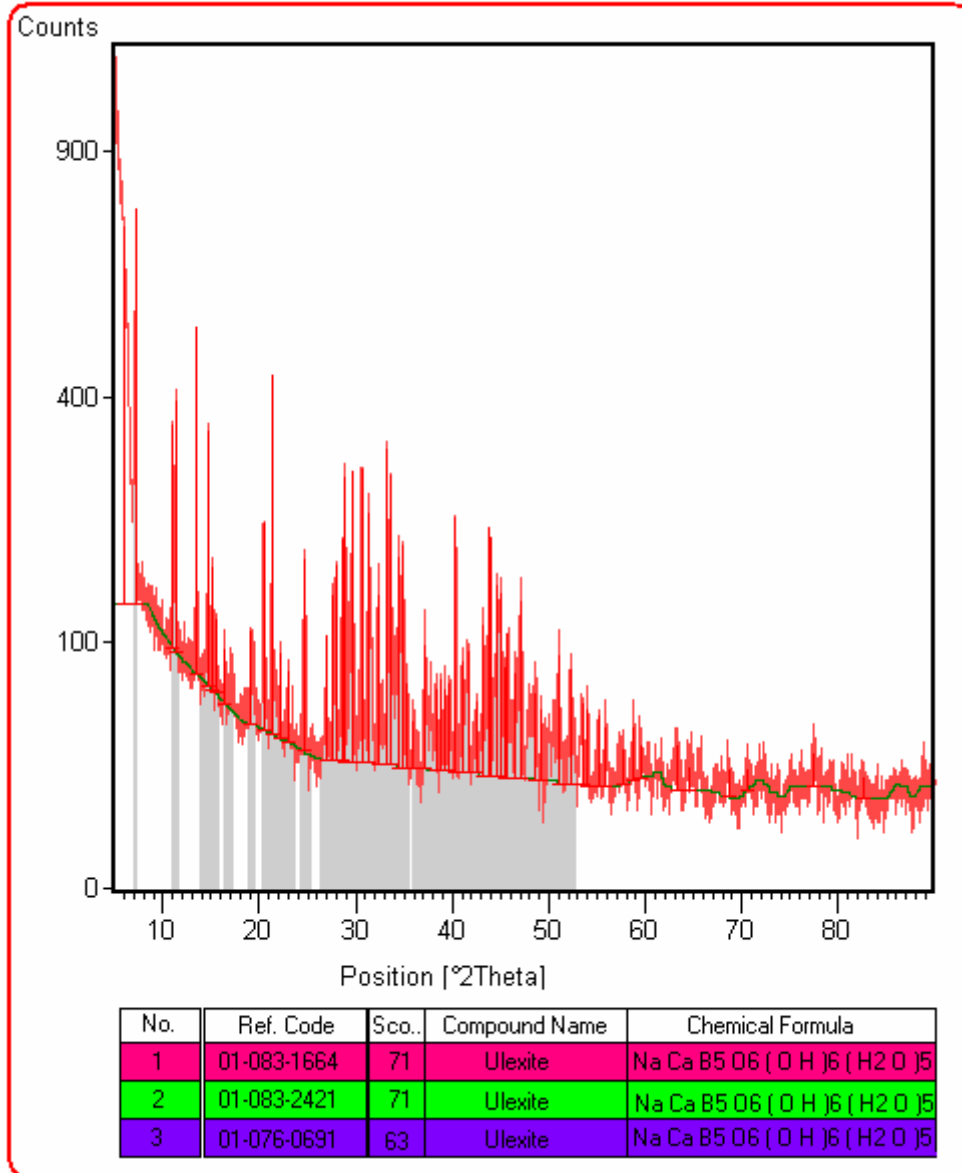
Çizelge 7.3 Üleksit cevherinin kimyasal özellikleri [7].

	(a)	(b)
B ₂ O ₃	36-38%	24-27%
SiO ₂	4% max.	13% max.
CaO	19% max.	18-24% max.
Na ₂ O	3-7%	2-4%

Çizelge 7.4 Üleksit cevherinin fiziksel özellikleri [7].

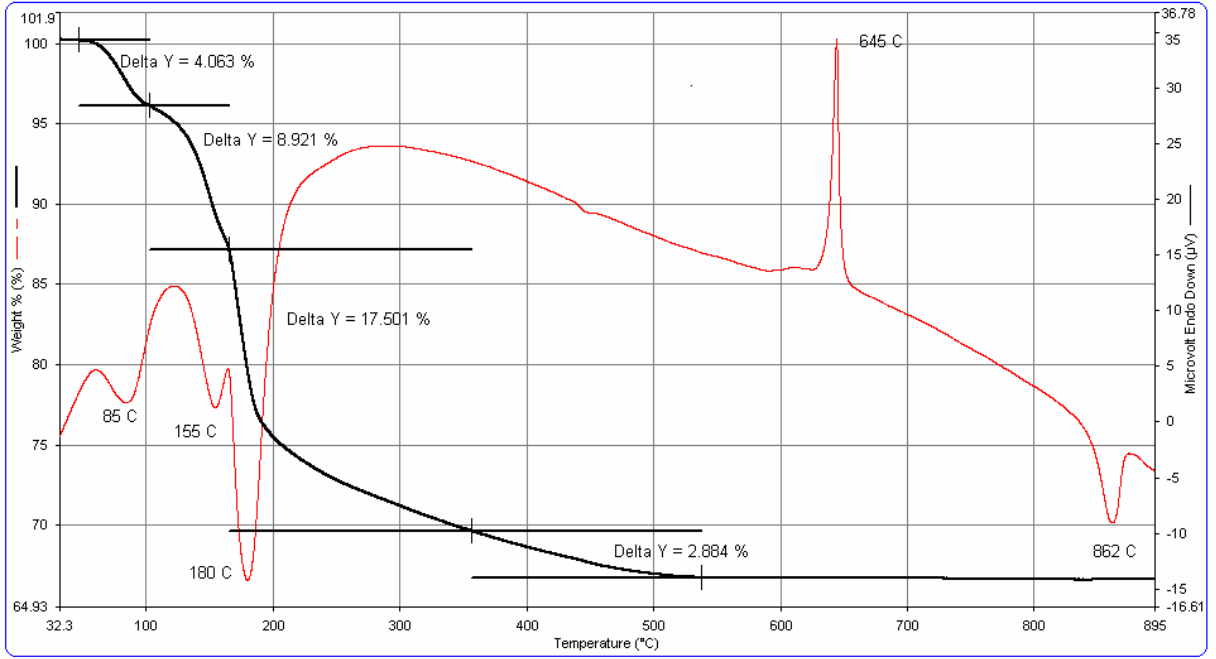
	(a)	(b)
Tane boyutu	3-125 mm (konsantre)	0,2-3 mm (konsantre)

6.4.3.1 Üleksit cevherinin XRD diyagramı



Şekil 7.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin XRD diyagramı.

6.4.3.2 Üleksit cevherinin DTA/TG grafiği



Şekil 7.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan üleksit cevherinin DTA/TG grafiği

Üleksitin DTA eğrisinde 85°C, 156°C ve 180°C’ de üç adet endotermik pik verdiği gözlenmiştir. TG eğrisi incelendiğinde üleksitin kristal suyunu endotermik reaksiyonlara bağlı olarak sırasıyla %4,063, %8,921 ve %17,501 olarak üç kademede verdiği görülmüştür. Bünyesinde bulunan OH⁻ gruplarının ise 350°C-527°C arasında %2,884 ağırlık azalması ile yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir. Üleksitin TG analizinden dehidrasyon reaksiyonlarının 527°C’ de tamamlandığı ve NaCaB₅O₉ oluştuğu belirlenmiştir. DTA eğrisinden susuz üleksitin 645°C’ de amorf yapısının geri kristallenerek CaB₂O₄’e dönüştüğü gözlenmektedir. Kalan NaB₃O₅ ise 862°C’ de ergiyerek amorf yapıya dönüştüğü belirlenmiştir (Pişkin, 1983; Şener vd., 2000; Erdoğan vd., 1999).

6.4.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin analiz sonuçları

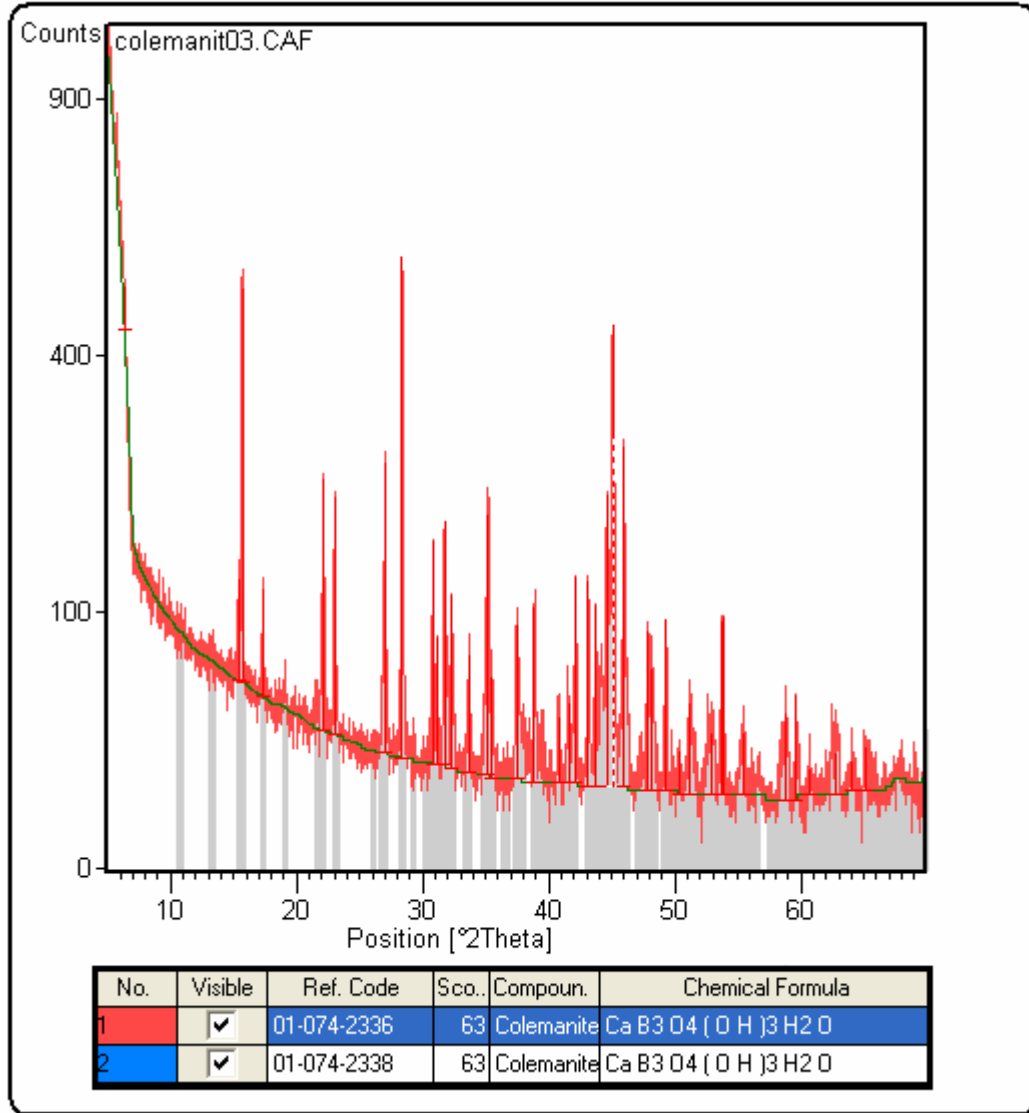
Çizelge 7.5 Kolemanit cevherinin kimyasal özellikleri [7].

	(a)	(b)	(c)	(d)
B ₂ O ₃	41-43%	33,5-35%	38-40%	26-28%
SiO ₂	6,50% max.	8% max.	7% max.	13% max.
CaO	26-28%	24-28%	26-28%	24-28%
SO ₃	0,5% max.	0,6% max.	0,5% max.	0,8% max.
As ₂ O ₃	50 ppm max.	50 ppm max.	50 ppm max.	60 ppm max.

Çizelge 7.6 Kolemanit cevherinin kimyasal özellikleri [7].

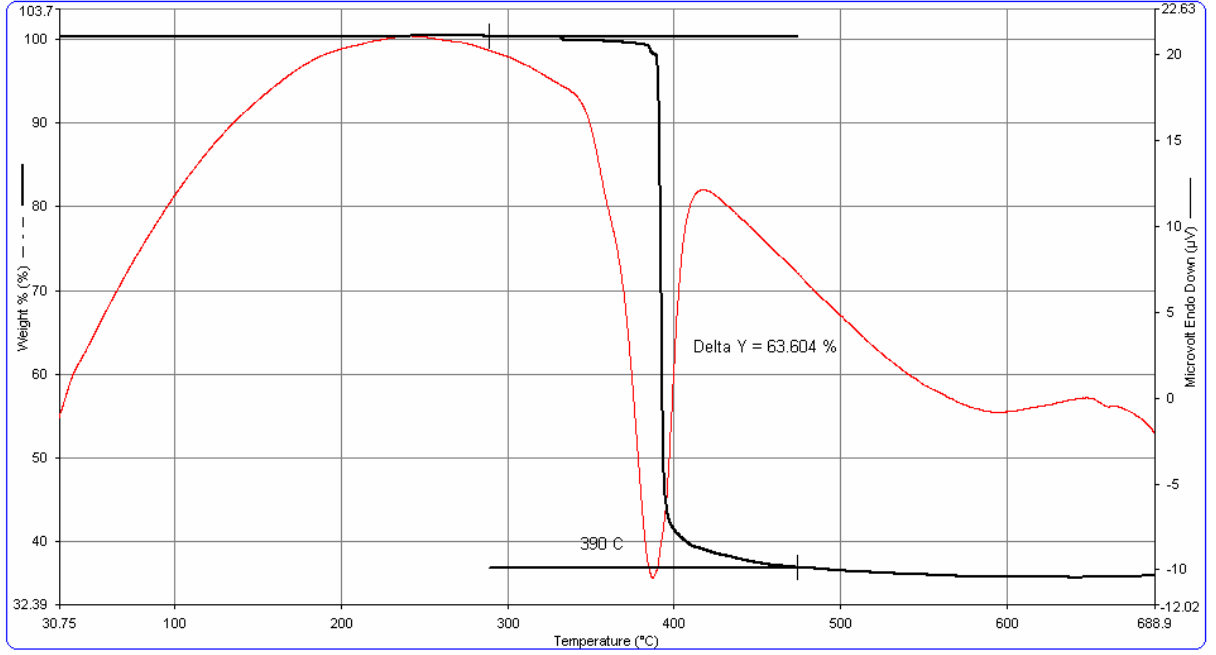
	(a)	(b)	(c)	(d)
Tane boyutu	25-125 mm	3-25 mm	-25 mm	0,2-3 mm

6.4.4.1 Kolemanit cevherinin XRD diyagramı



Şekil 7.6 Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin XRD diyagramı

6.4.4.2 Kolemanit cevherinin DTA/TG grafiği



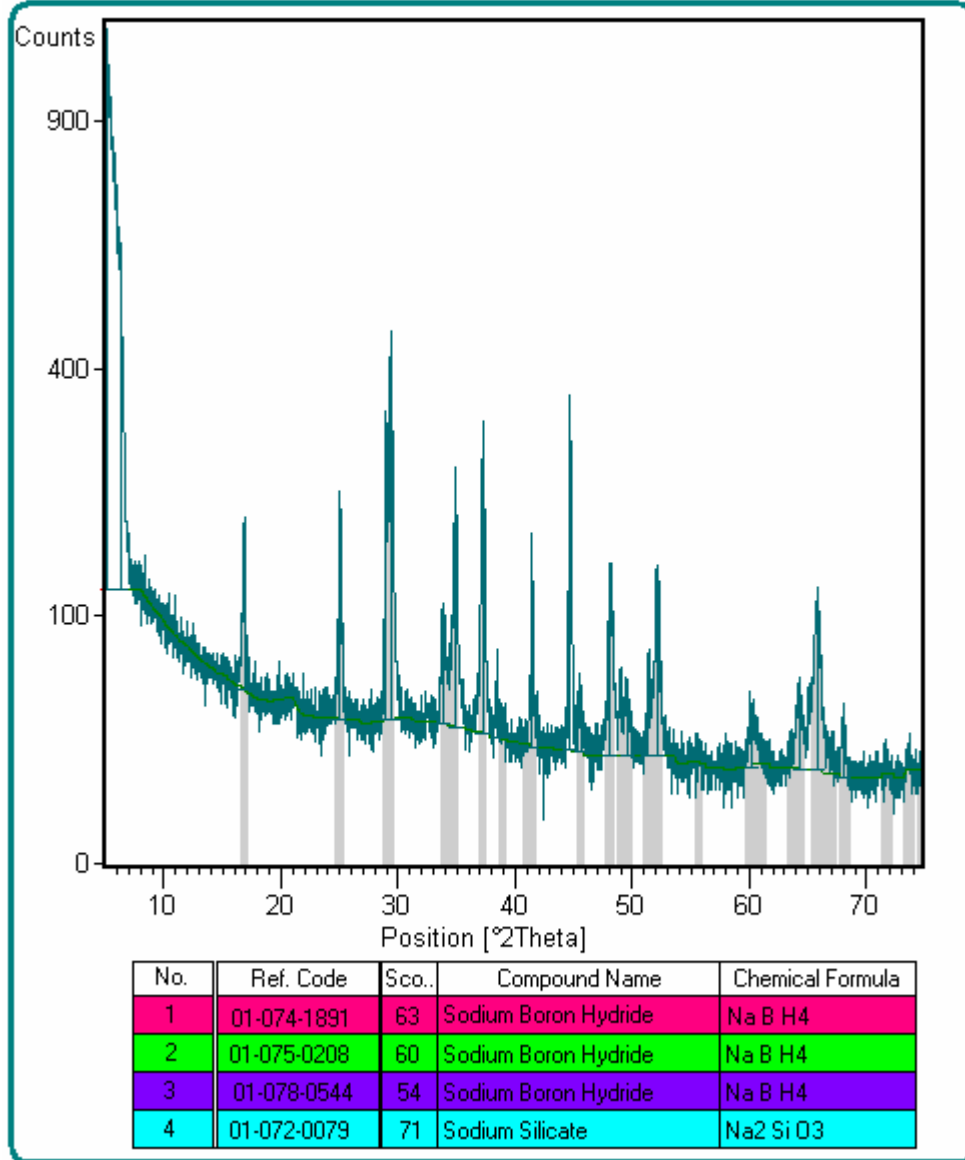
Şekil 7.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan kolemanit cevherinin DTA/TG grafiği

DTA-TG analizinde kolemanitin kristal suyunu 390°C’ de, endotermik reaksiyonla tek aşamalı verdiği gözlenmiştir. Endotermik dehidrasyon reaksiyonun yaklaşık 300°C ve 475°C arasında olduğu görölmektedir. Bu reaksiyon sonrasında kalsine kolemanitin olduğu söylenebilir. Kolemanitin kristal su içeriğinin %20 olmasına karşın TG eğrisinden ağırlık azalmasının %63,604 olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni sıcaklık etkisiyle beraber bünyesindeki su çıkışının hızlı olmasına bağlı olarak göstermiş olduğu patlama reaksiyonu ve dolayısıyla numunenin deney sırasında krozeden sıçraması olarak yorumlanabilir (Pişkin, 1983; Yıldız, 2004).

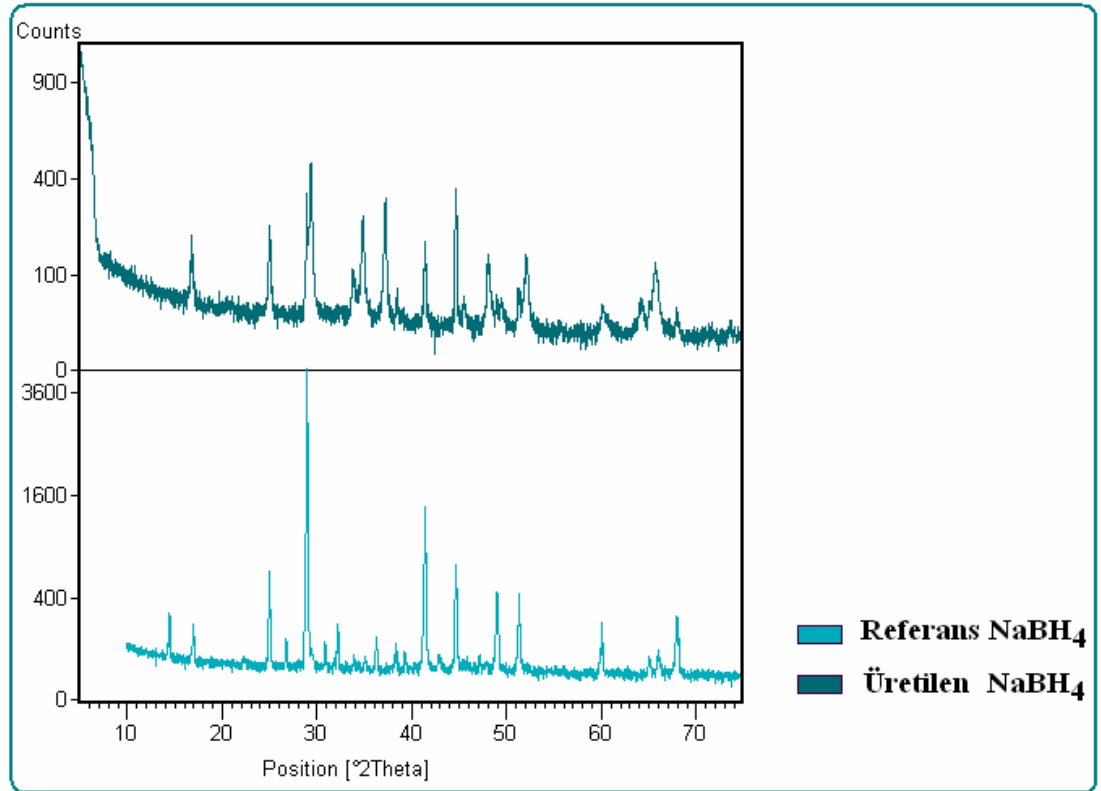
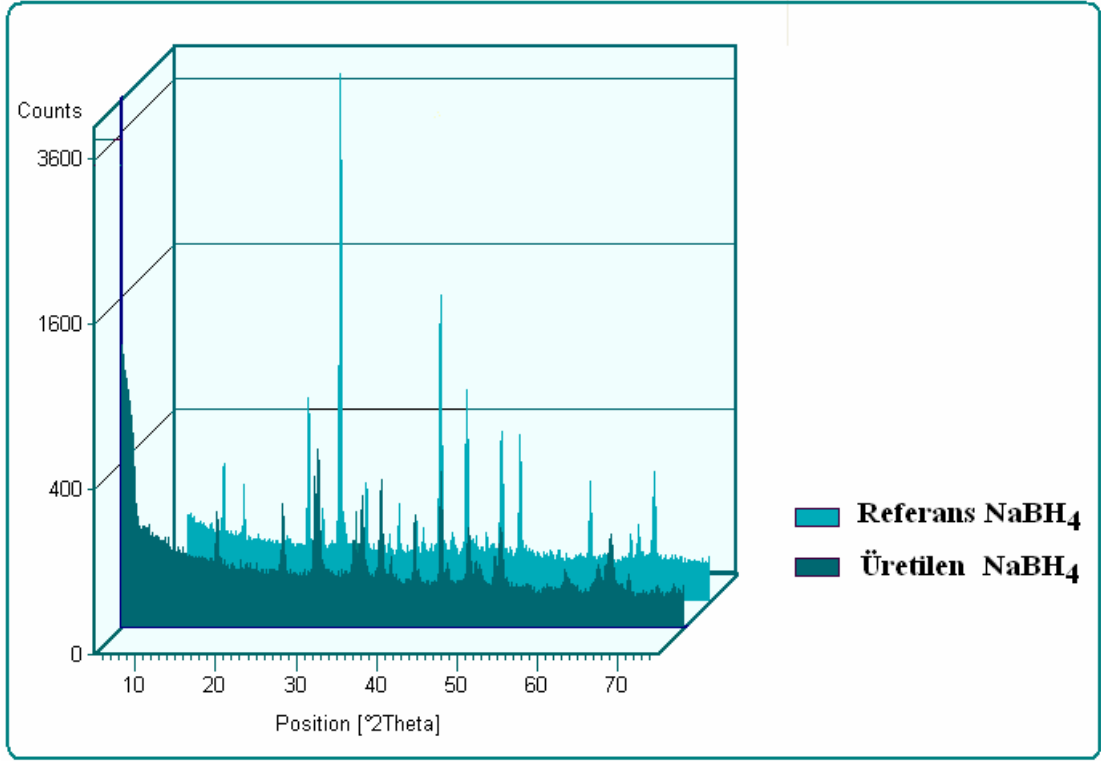
6.5 Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Ürünlerin Analiz Sonuçları

6.5.1 Üleksit cevherinin kullanıldığı üretim yöntemleriyle elde edilen ürünlerin analiz sonuçları

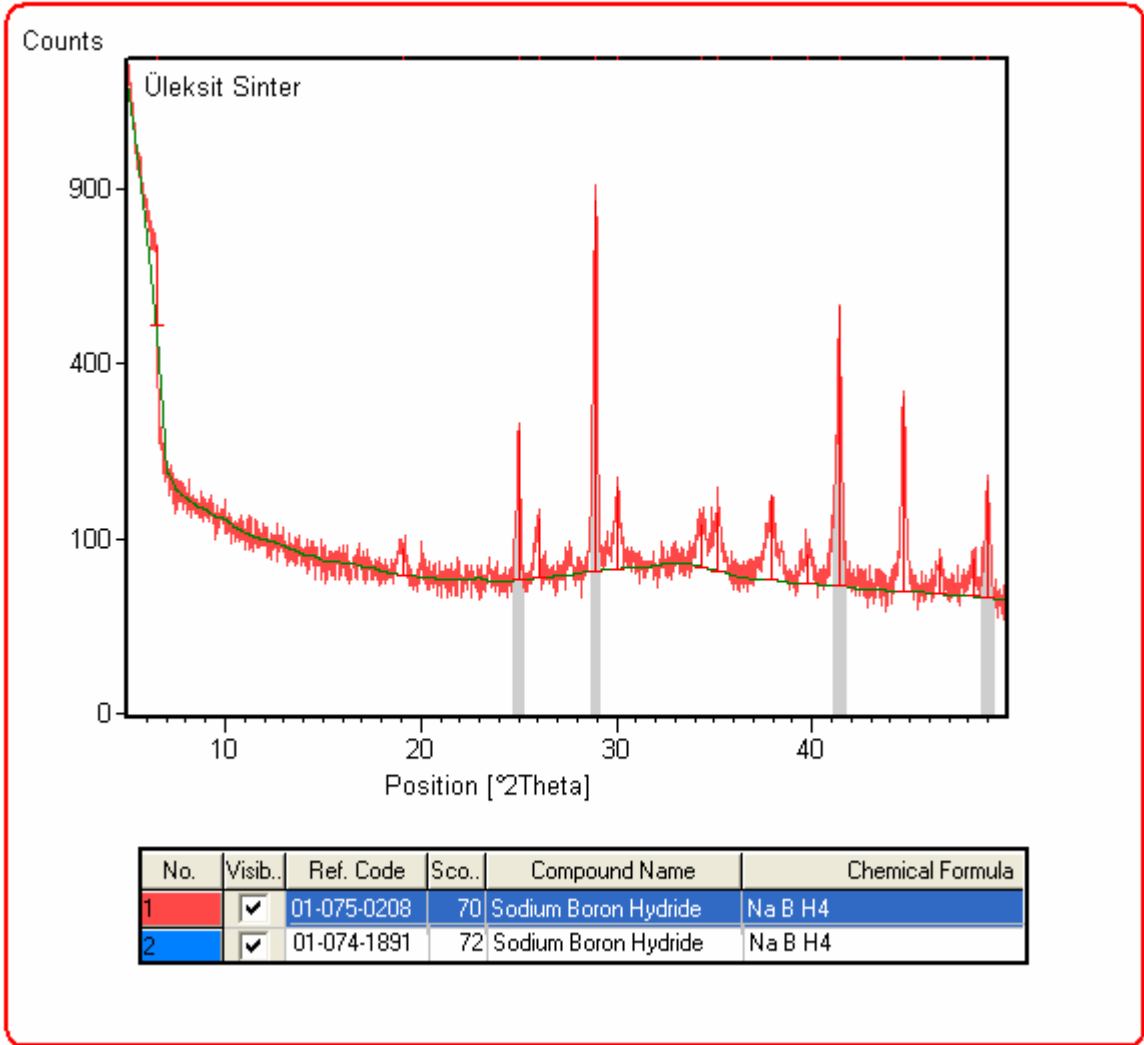
6.5.1.1 Üleksit ve kuvars'ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin XRD diyagramları



Şekil 7.8 Reaktörden alınan ürünlerin XRD diyagramı

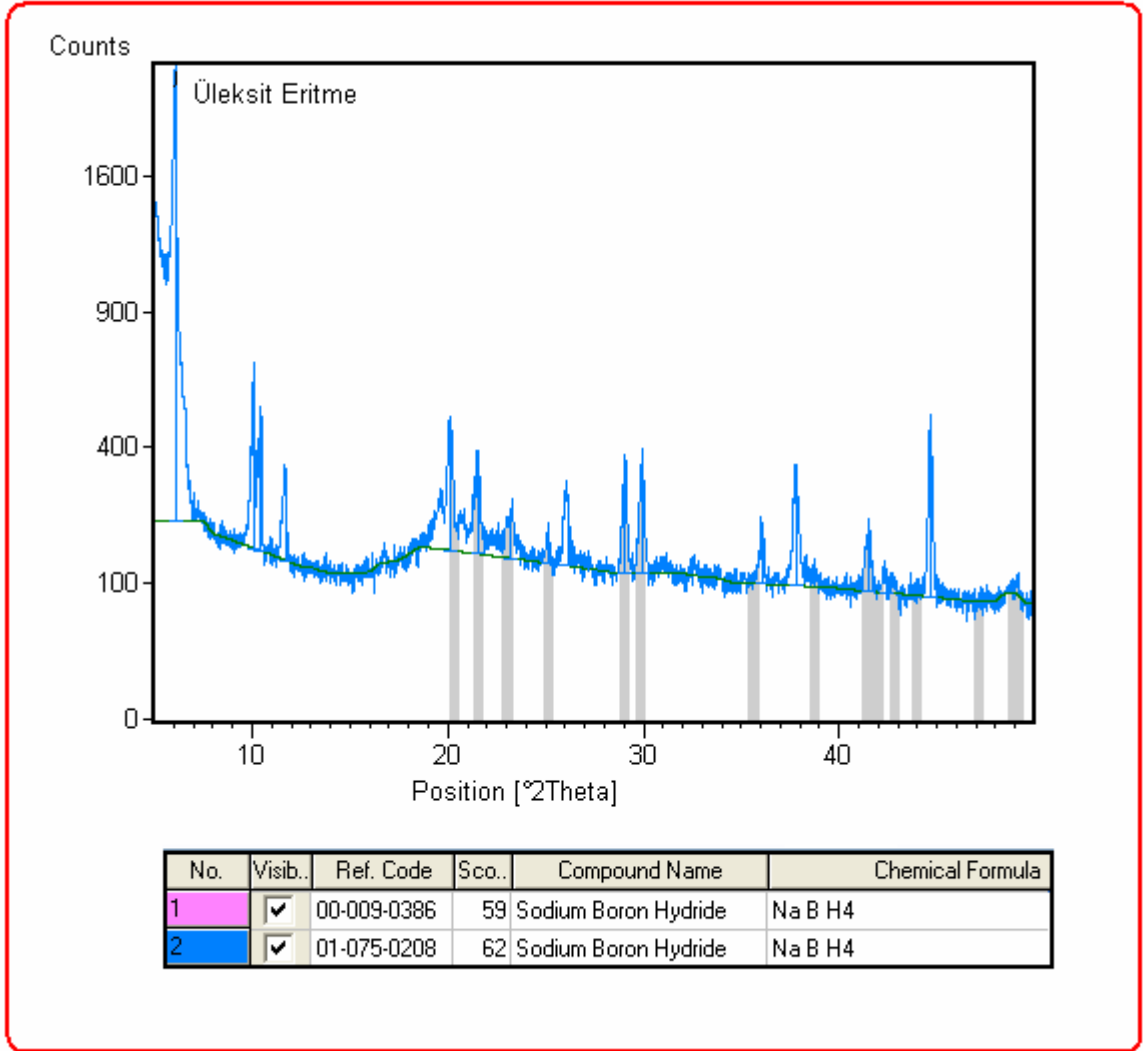


Şekil 7.9 Reaktörden alınan ürünlerin ve referans olarak kullanılan NaBH₄' ün iki ve üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramları

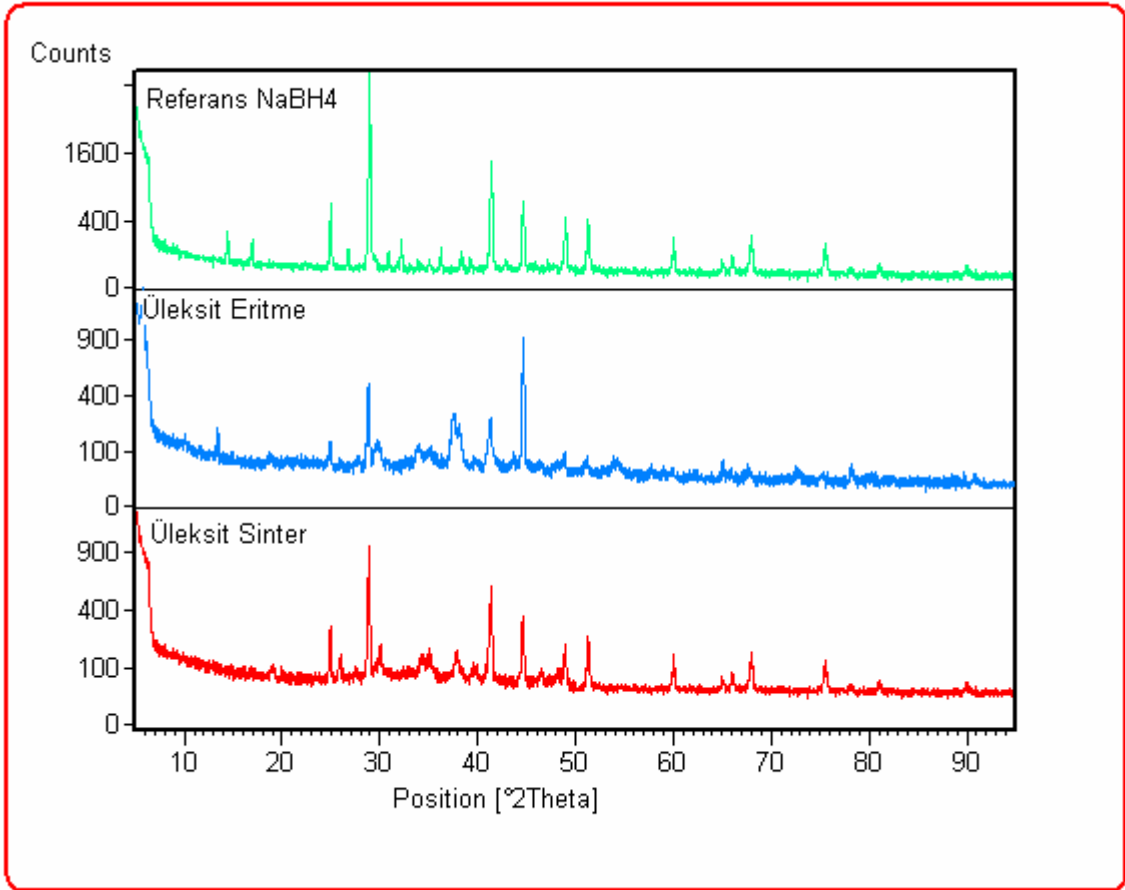


Şekil 7.10 Saflaştırma işleminden sonra elde edilen NaBH_4 ' ün XRD diyagramı

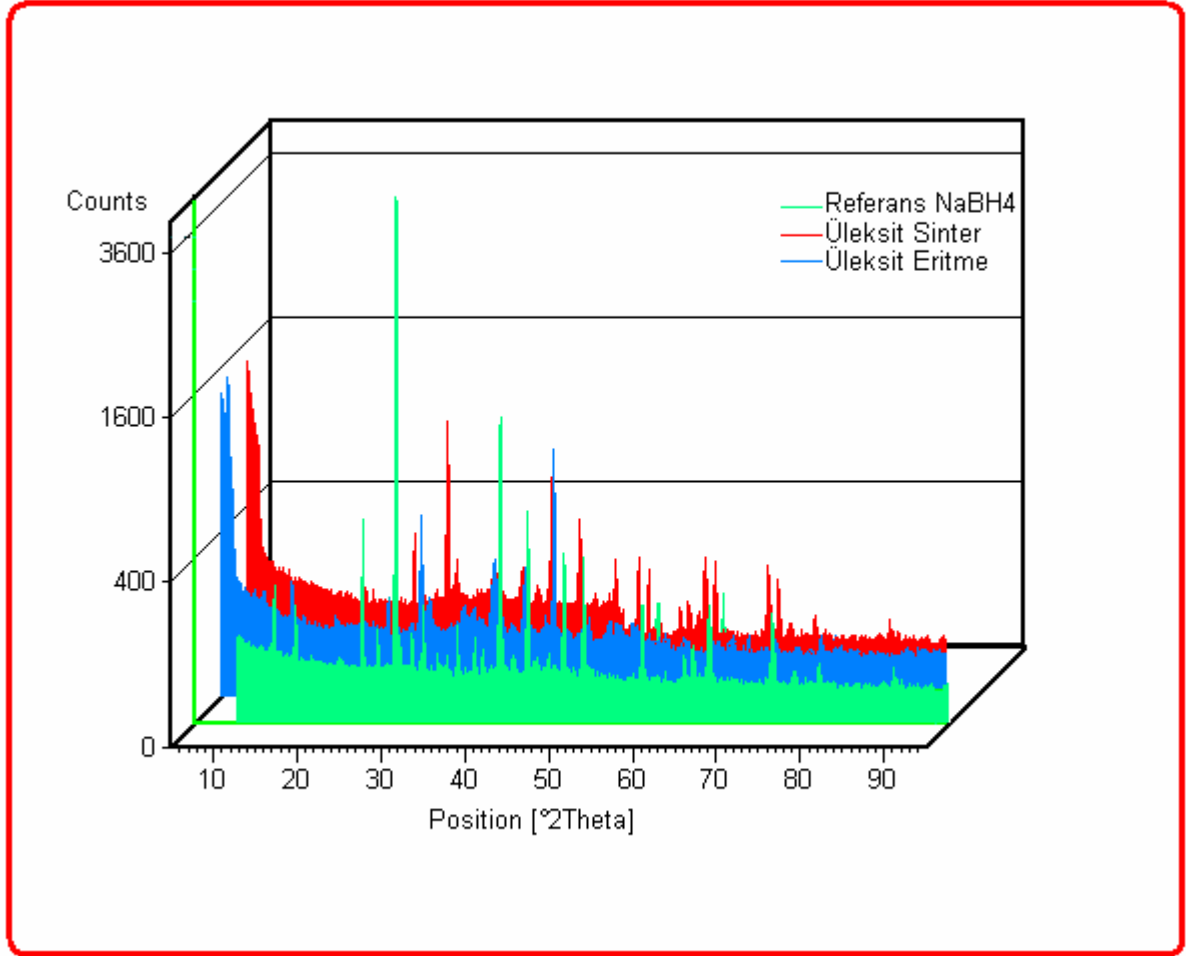
6.5.1.2 Üleksit ve kuvars' ın eritilmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin XRD diyagramları



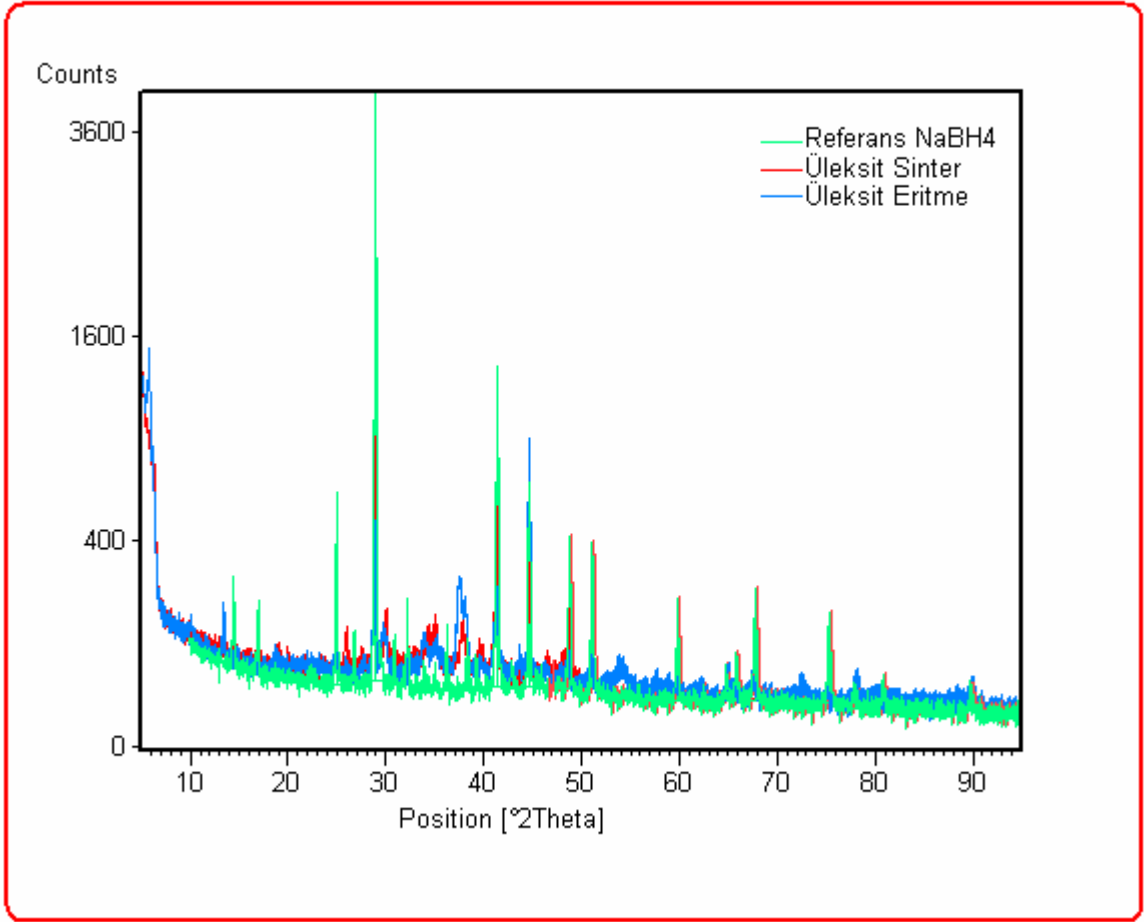
Şekil 7.11 Saflaştırma işleminden sonra elde edilen NaBH₄' ün XRD diyagramı



Şekil 7.12 Eritme ve sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH₄ ile referans NaBH₄' ün XRD iki boyutlu karşılaştırmalı diyagramı.

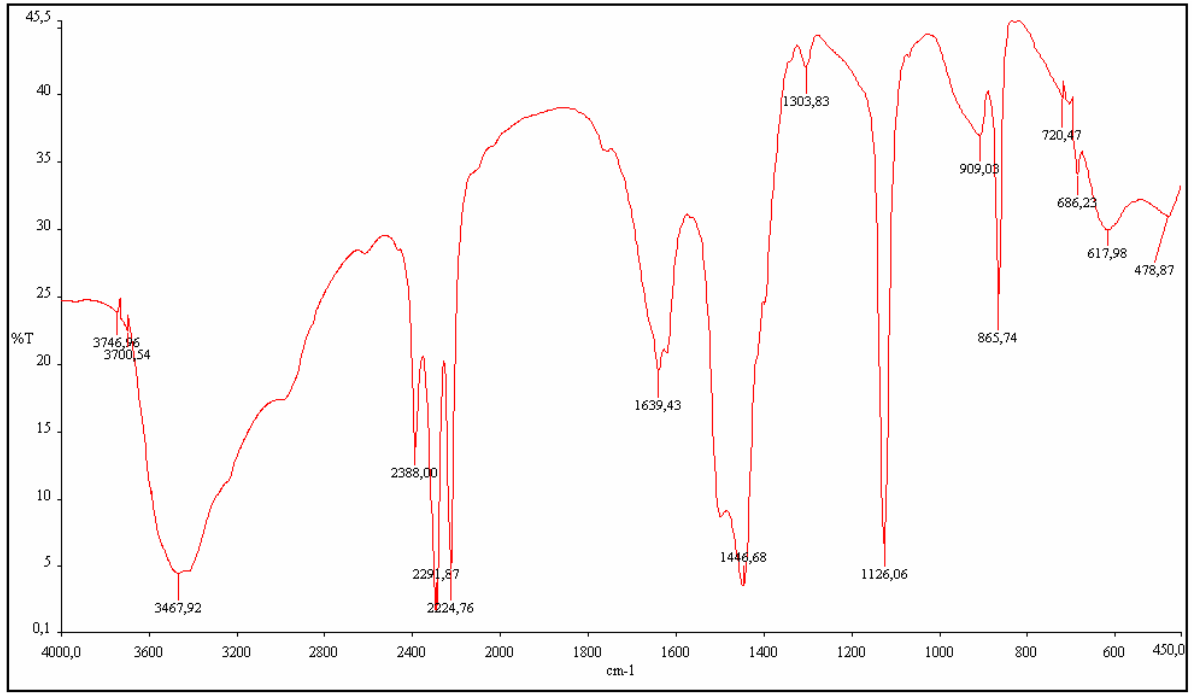


Şekil 7.13 Eritme ve sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH₄ ile referans NaBH₄' ün XRD üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramı.



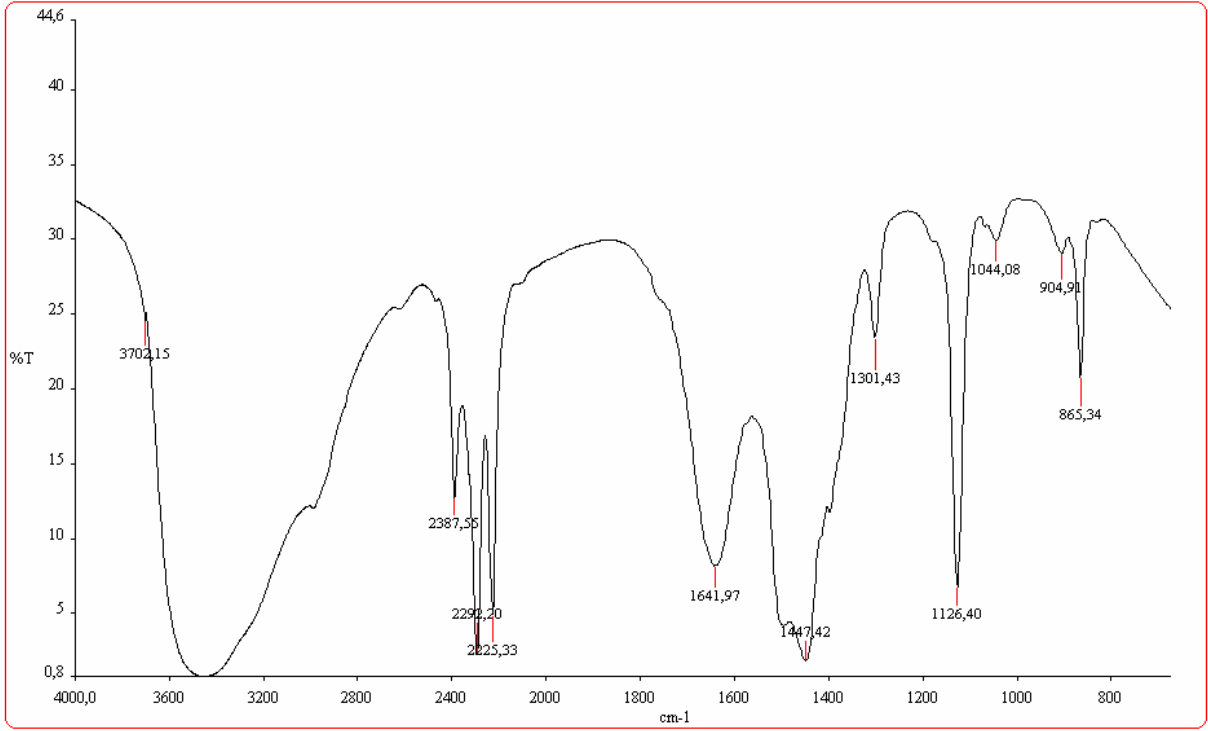
Şekil 7.14 Eritme ve sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD karşılaştırmalı diyagramı.

6.5.1.3 Üleksit ve kuvars' ın sinterlenmesi ve eritilmesi yöntemleriyle elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları



Şekil 7.15 Üleksit cevheri kullanılarak sinterleme yöntemiyle üretilen NaBH₄' ün FTIR spektrumu

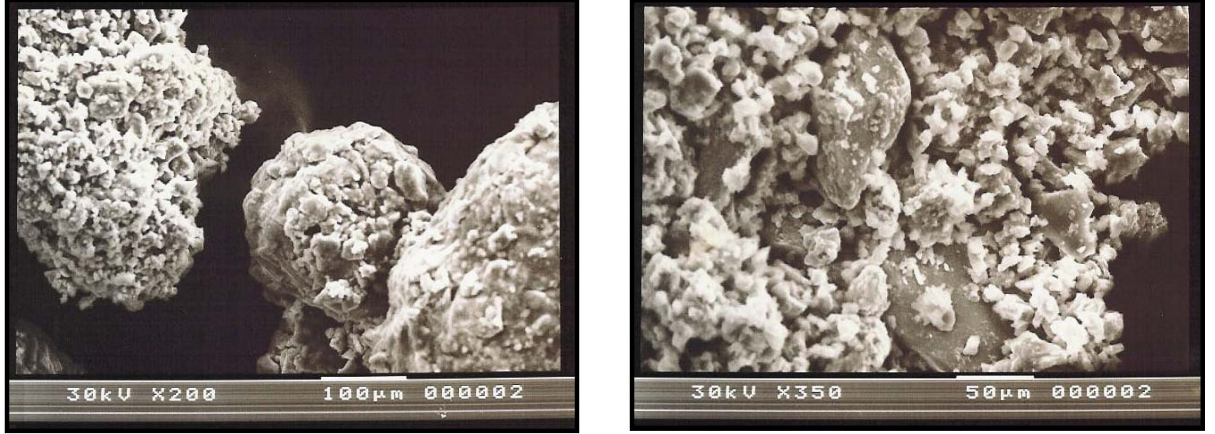
Üleksit cevherinin kullanıldığı sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH₄'ün FTIR spektrum sonuçlarına göre 3750-2800 cm⁻¹ aralığında O-H bağlarından ve 2590-2000 cm⁻¹ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik, 1992).



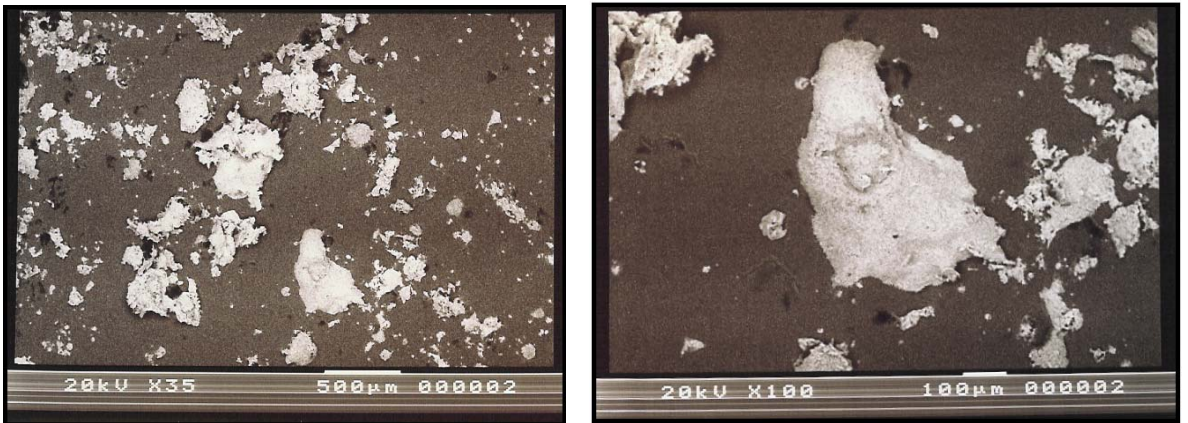
Şekil 7.16 Üleksit cevheri kullanılarak eritme yöntemiyle üretilen NaBH₄'ün FTIR spektrumu

Üleksit cevherinin kullanıldığı eritme yöntemiyle elde edilen NaBH₄'ün FTIR spektrum sonuçlarına göre 3750-2800 cm⁻¹ aralığında O-H bağlarından ve 2590-2000 cm⁻¹ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik, 1992).

6.5.1.4 Üleksit ve kuvars' ın sinterlenmesi ve eritilmesi yöntemleriyle elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri



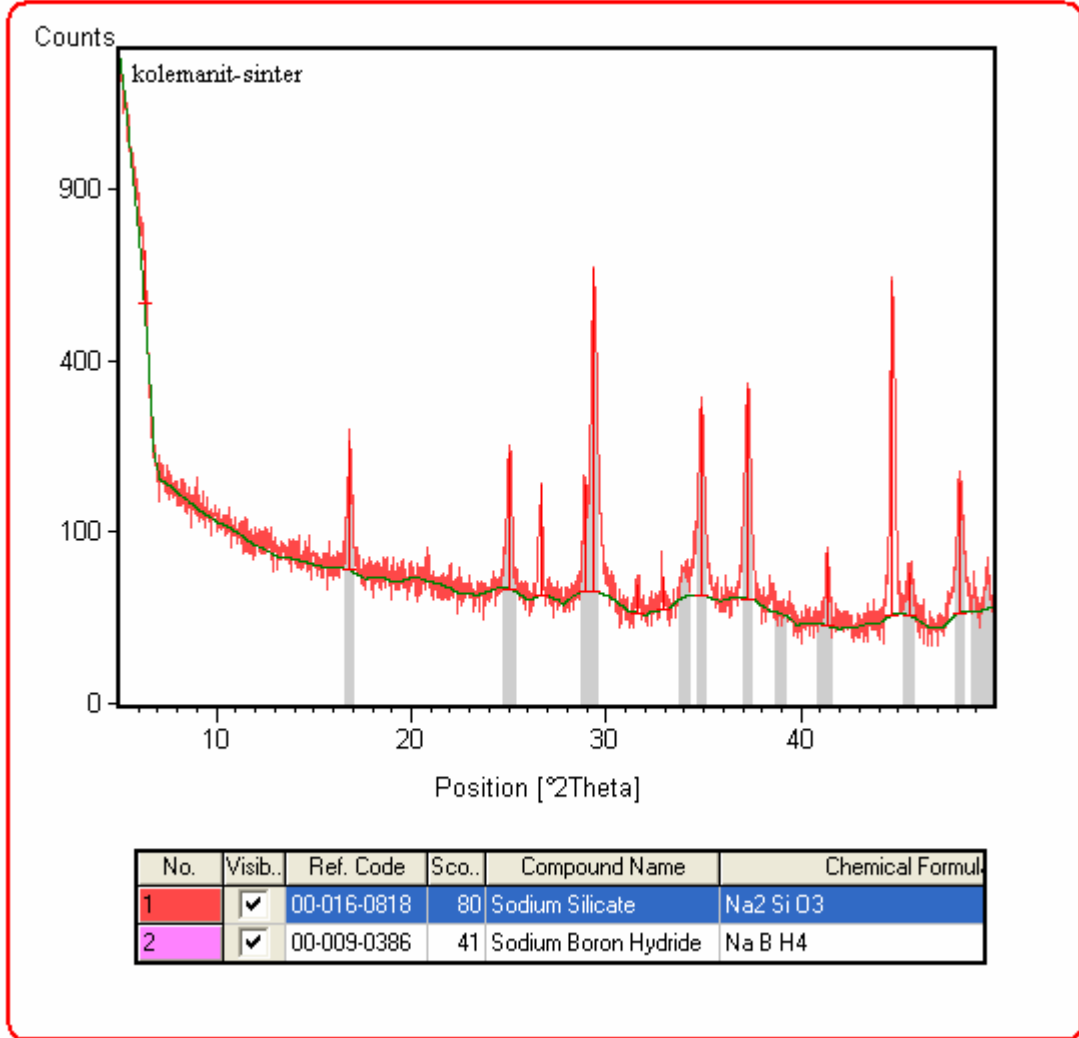
Şekil 7.17 Üleksit cevherinin kullanıldığı sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH₄' ün SEM görüntüleri



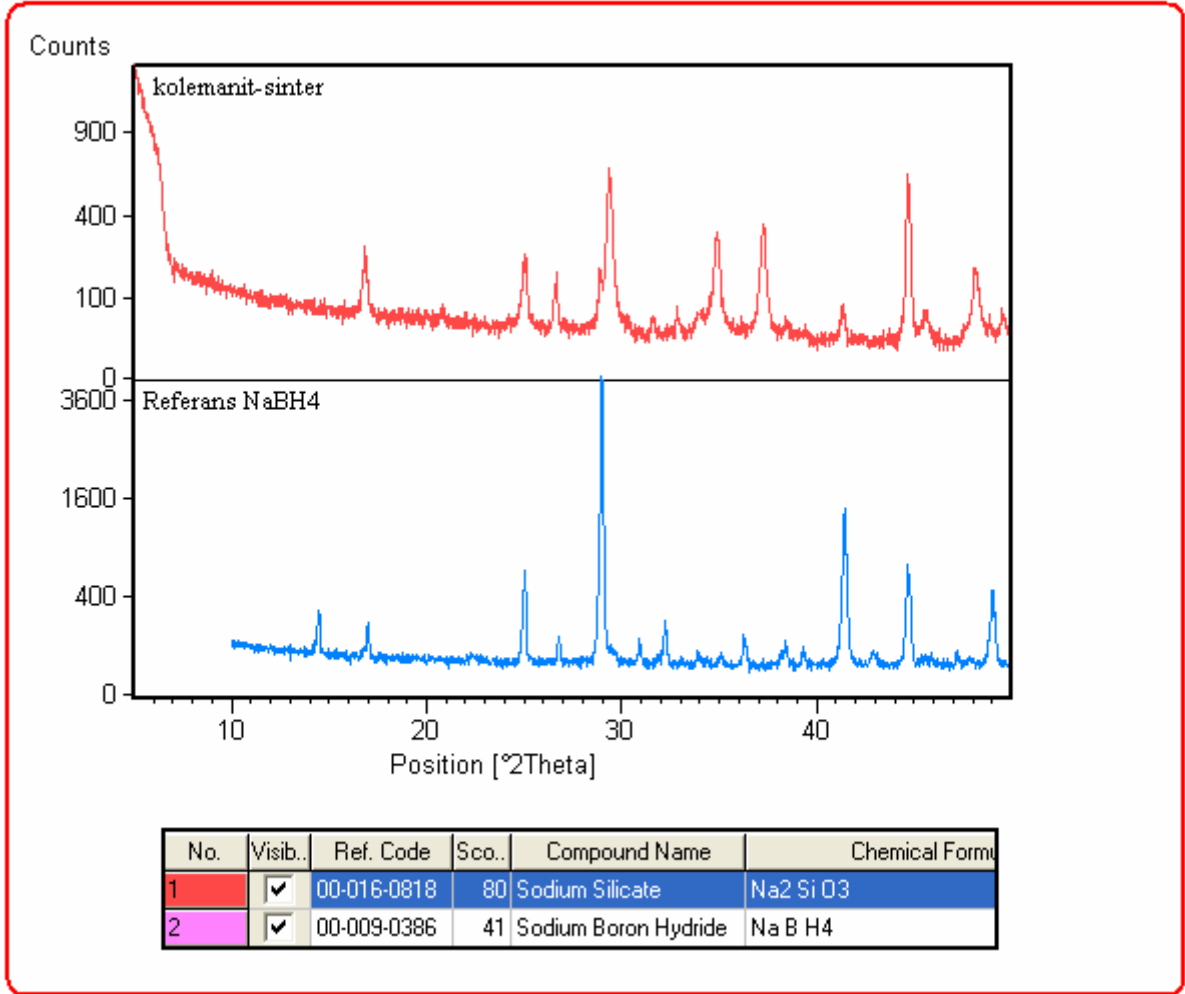
Şekil 7.18 Üleksit cevherinin kullanıldığı eritme yöntemiyle elde edilen NaBH₄' ün SEM görüntüleri

6.5.2 Kolemanit cevherinin kullanıldığı üretim yöntemiyle elde edilen ürünlerin analiz sonuçları

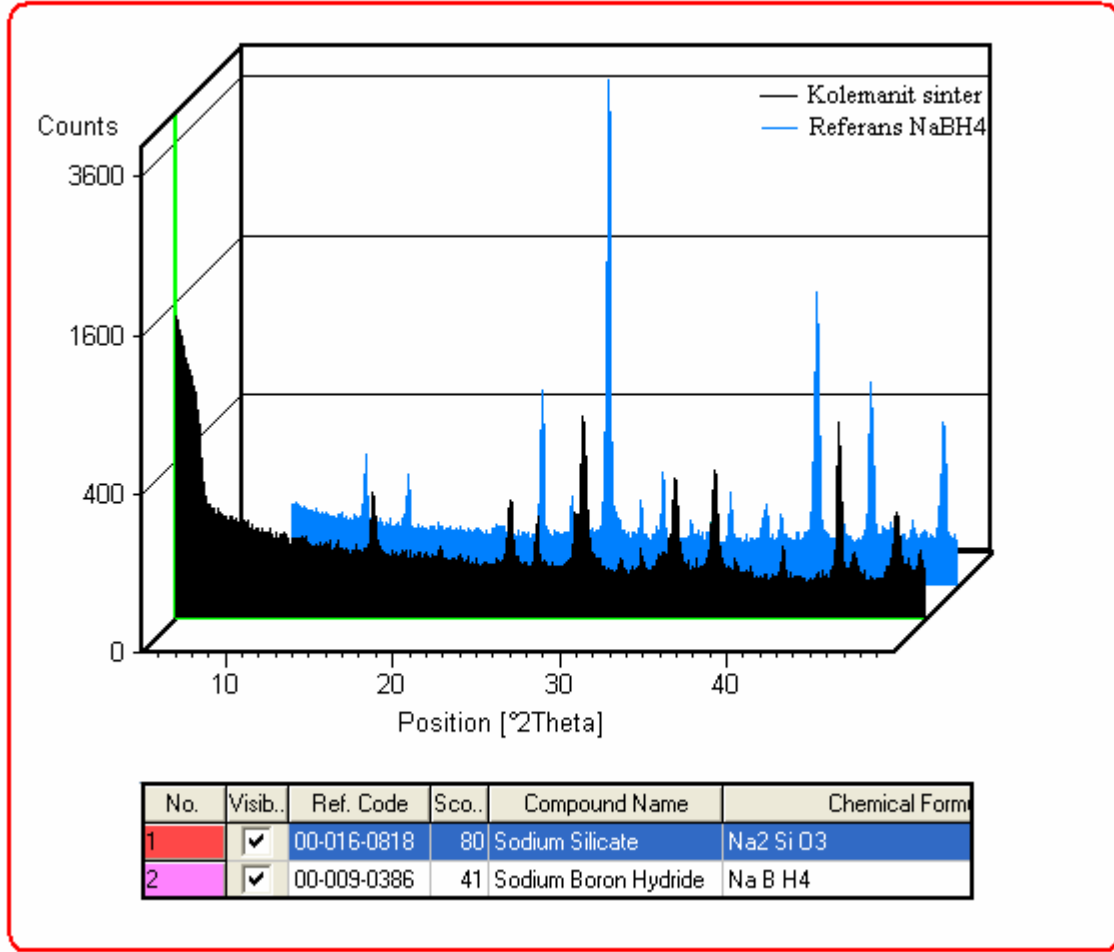
6.5.2.1 Kolemanit ve kuvars'ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin XRD diyagramları



Şekil 7.19 Reaktörden alınan ürünlerin XRD diyagramı

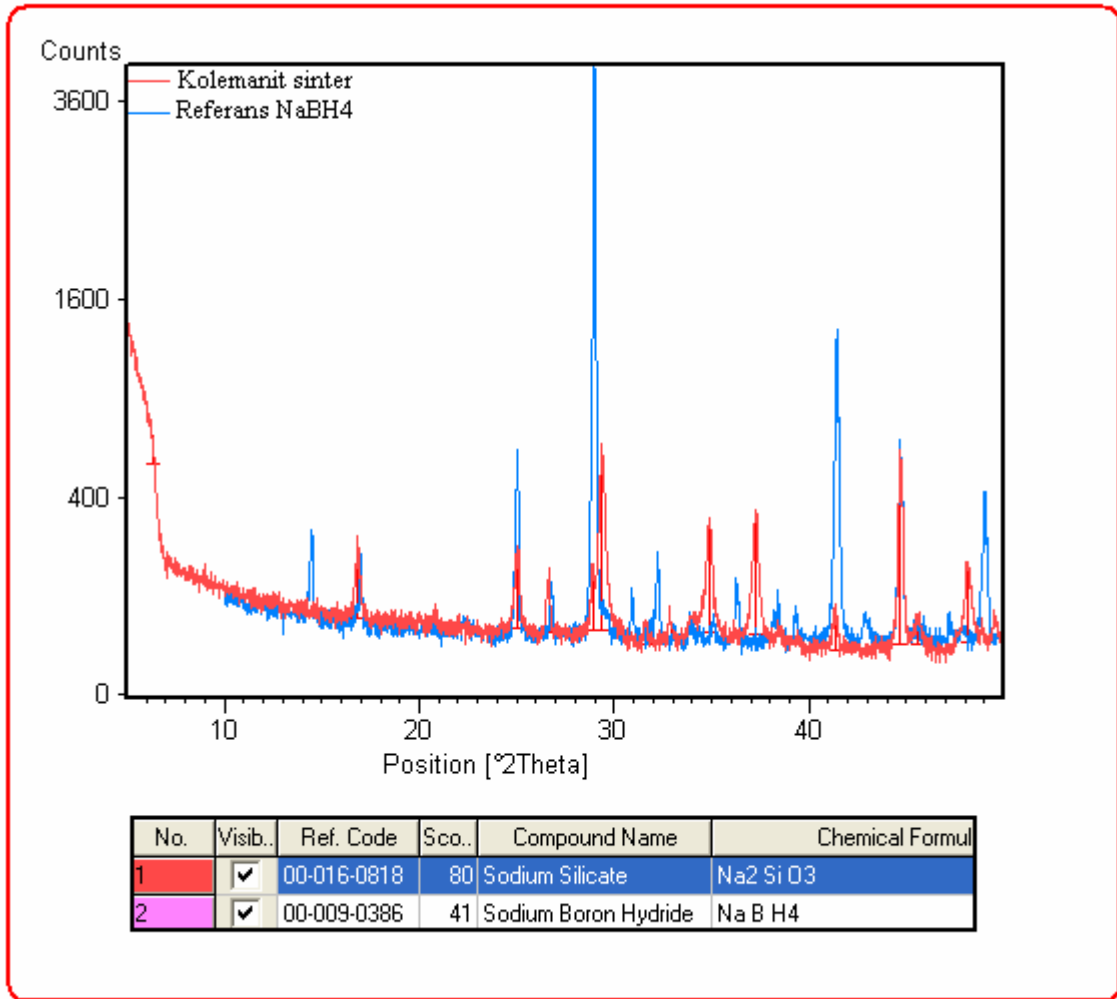


Şekil 7.20 Sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH₄ ile referans NaBH₄' ün XRD iki boyutlu karşılaştırmalı diyagramı

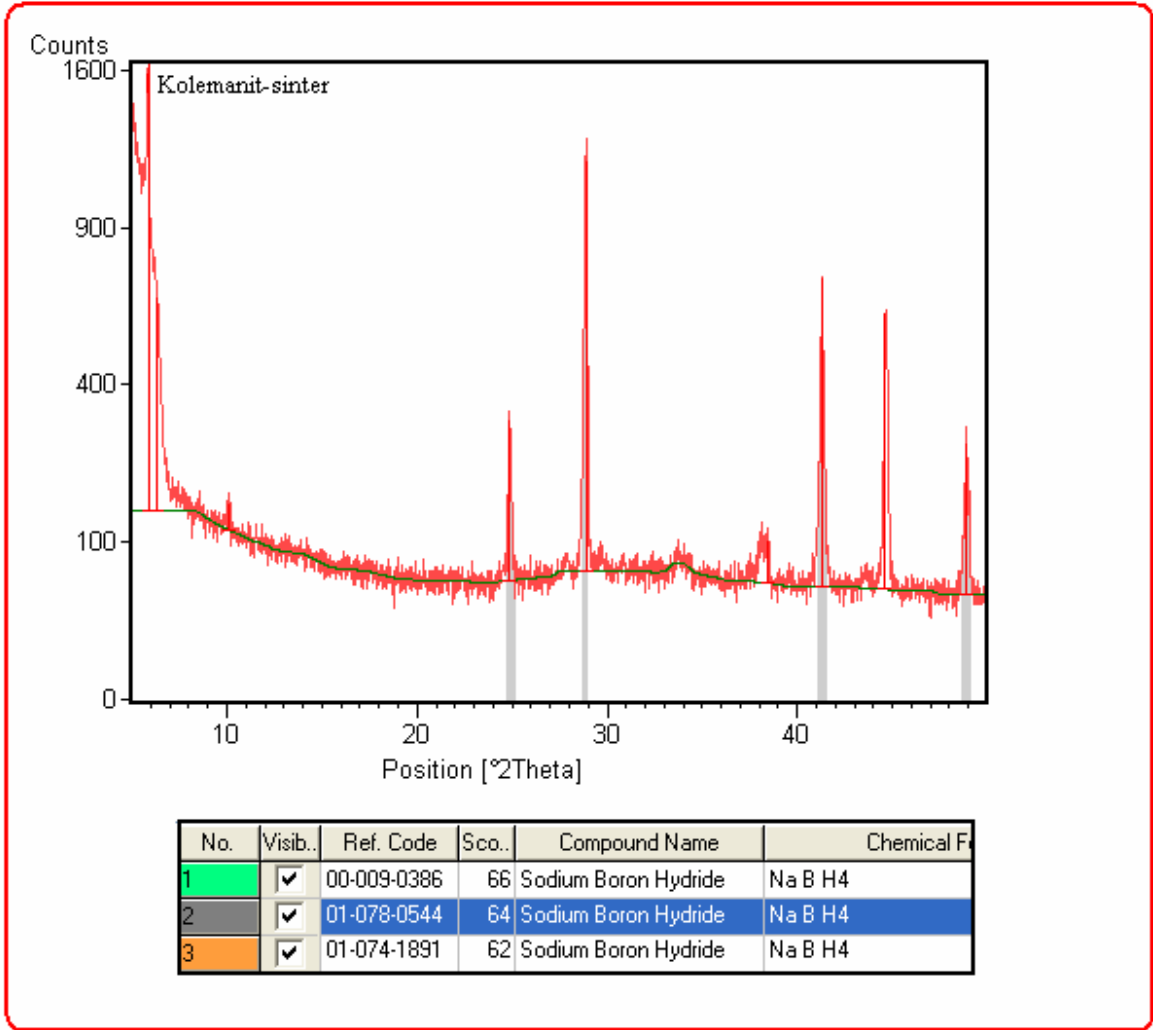


Şekil 7.21 Sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH₄ ile referans NaBH₄' ün XRD

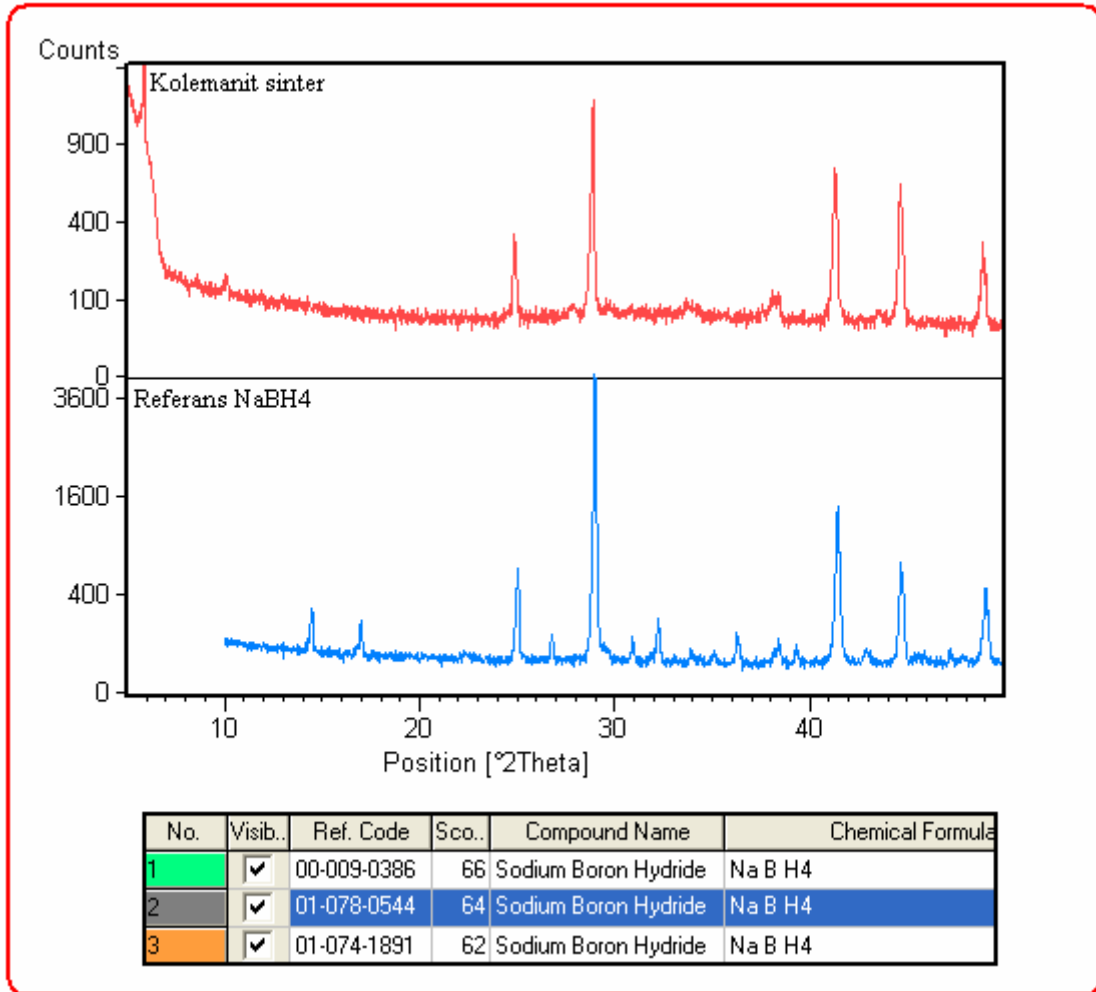
üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramı.



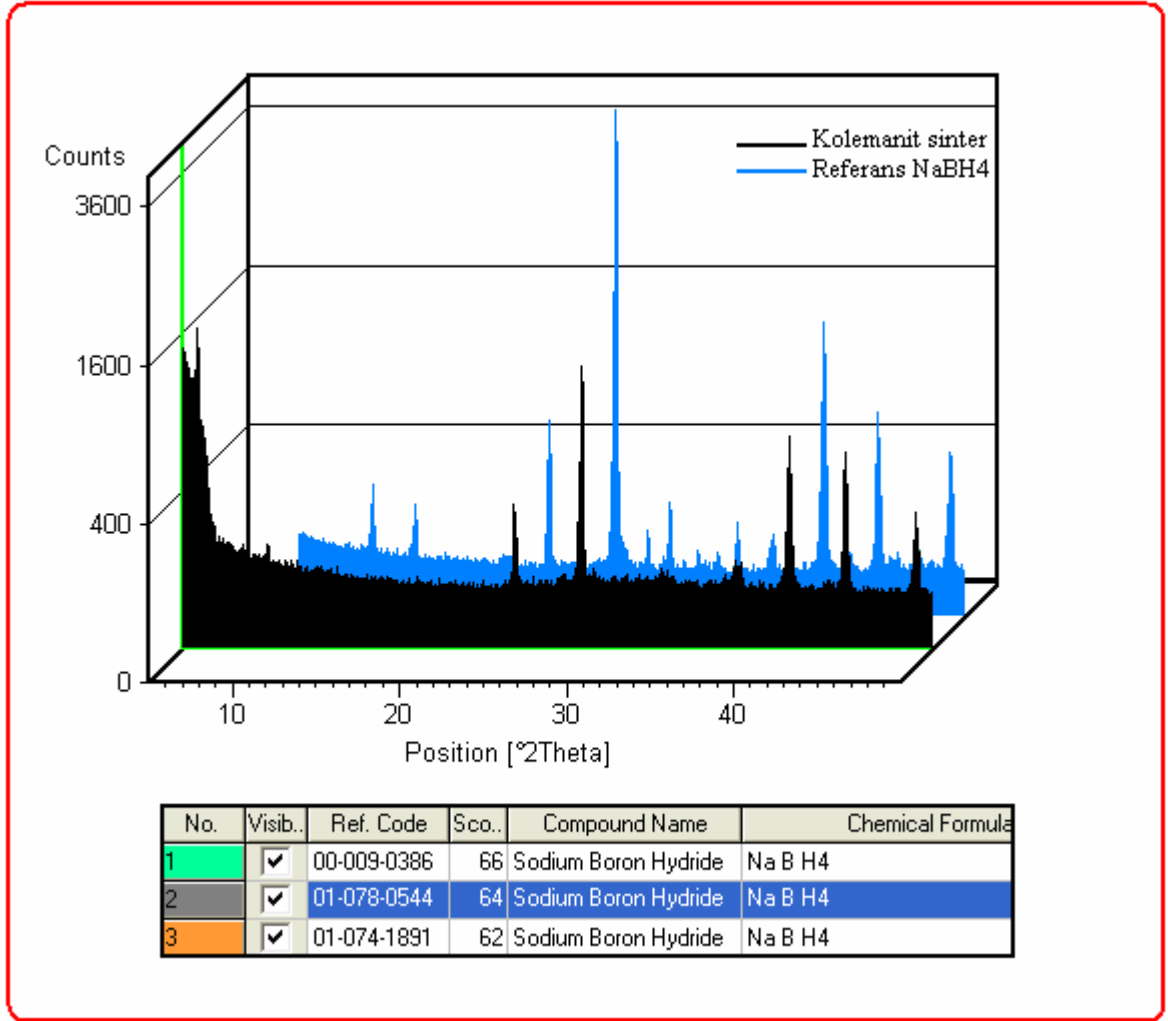
Şekil 7.22 Sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH₄ ile referans NaBH₄' ün XRD karşılaştırmalı diyagramı.



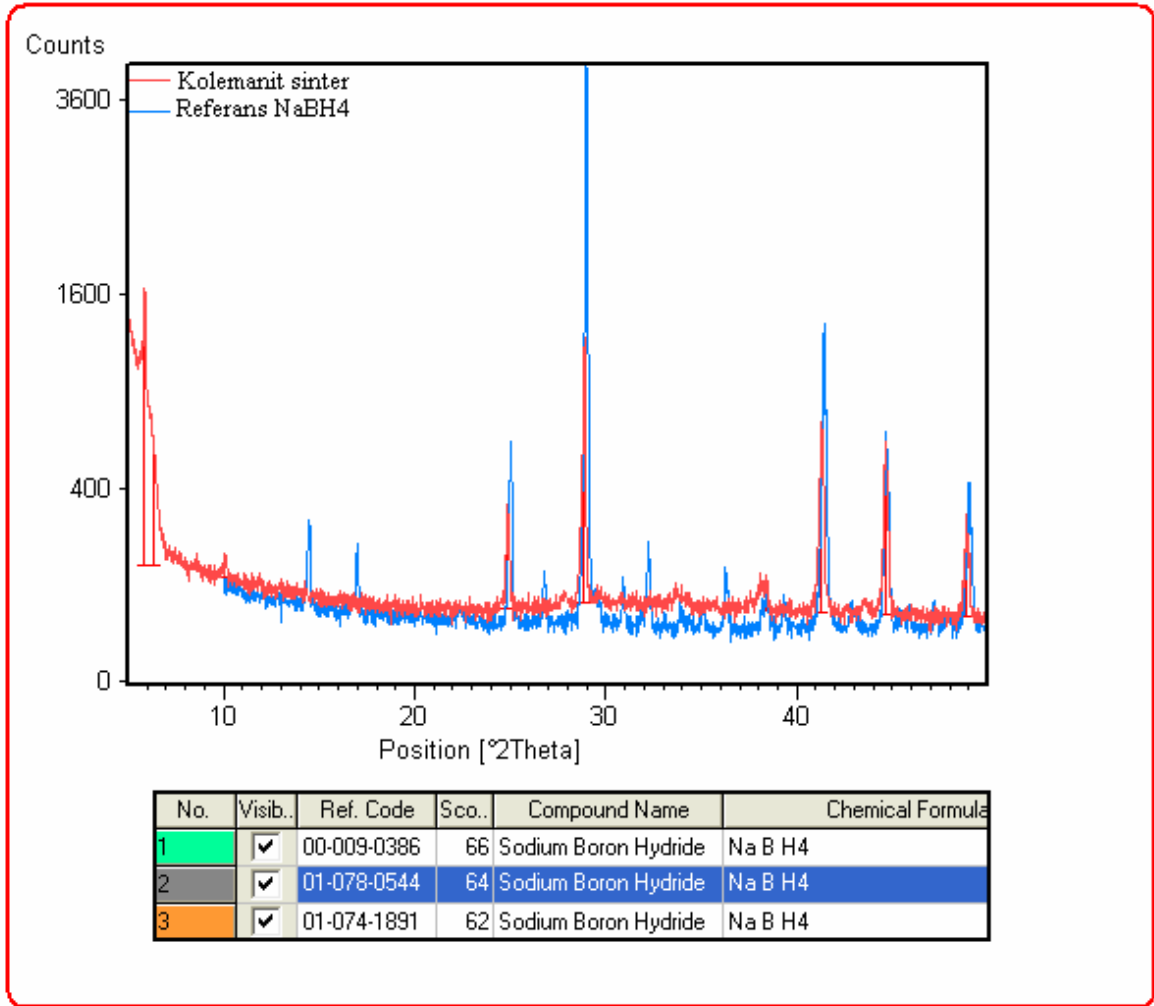
Şekil 7.23 Saflaştırma işleminden sonra elde edilen NaBH_4 ' ün XRD diyagramı



Şekil 7.24 Sinterleme yöntemleriyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD iki boyutlu karşılaştırmalı diyagramı

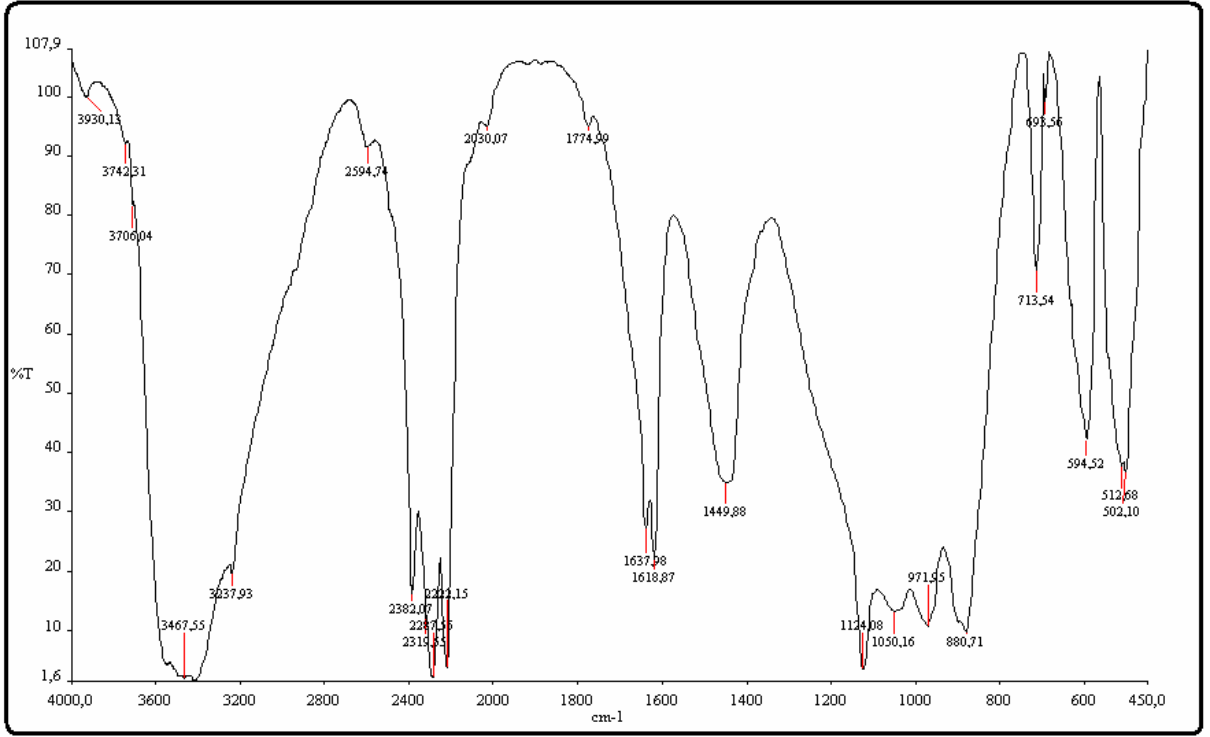


7.25 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD üç boyutlu karşılaştırmalı diyagramı.



Şekil 2.26 Sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ile referans NaBH_4 ' ün XRD karşılaştırmalı diyagramı.

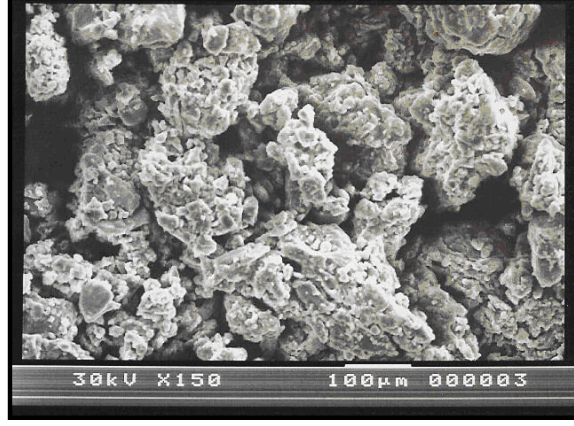
6.5.2.2 Kolemanit ve kuvars' ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu



Şekil 7.27 Kolemanit kullanılarak üretilen NaBH₄' ün FTIR spektrumu

Kolemanit cevherinin kullanıldığı sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH₄' ün FTIR spektrum sonuçlarına göre 3750-2800 cm⁻¹ aralığında O-H bağlarından ve 2590-2000 cm⁻¹ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik, 1992).

6.5.2.3 Kolemanit ve kuvars' ın sinterlenmesi yöntemiyle elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri



Şekil 7.28 Kolemanit cevherinin kullanıldığı sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH_4 ' ün SEM görüntüleri.

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde enerji gereksiniminin %80' i fosil yakıtlardan (petrol, doğalgaz ve kömür) karşılanmaktadır. Ancak fosil yakıtların giderek artan miktarlarda kullanımı yerel, bölgesel ve küresel ölçeklerde çevre kirliliğine neden olmaktadır. Fosil yakıtlar çıkarılmalarından taşınmalarına, işlenmelerine ve son kullanımlarına kadar geçen tüm süreçlerde çevre üzerinde pek çok olumsuz etkiye sahiptir. En önemli etkiyse yanma şeklinde olan son kullanım sırasında görülmektedir. Bunlar yanma ürünü olan CO₂, SO₂, NO₂, hidrokarbonlar, kül, katran vb. gibi bileşiklerdir. Ayrıca atmosferik tepkimelerle fotokimyasal oksidanlar, asit aerosolleri gibi ikincil kirleticilerin de oluşumuna neden olurlar. Diğer bir darboğaz da fosil yakıtların giderek azalıyor olmasıdır. Bu nedenlerle bol bulunan ve çevreye olumsuz etkileri daha az olan yeni enerji kaynaklarına yönelmek zorunlu hale gelmiştir. Yeni enerji kaynaklarına en uygun seçenek olarak hidrojen önerilmektedir. Enerji üretiminde son ürünün su olması ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretildiğinde çevreye herhangi bir emisyonunun olmayışı dolayısıyla çevre dostu olması gibi avantajlarının yanında, yaygın kullanım için yeterli üretim ve taşıma alt yapısının olmayışı, taşıma, depolama ve kullanımda emniyet sorunlarının olması, hidrojenin aşılması gereken dezavantajlarındanır.

Kuvvetli indirgen özelliğe sahip bir bor bileşiği olan sodyum borhidrür, günümüzde kağıt hamurunun ağartılması, çözeltilerden değerli metallerin geri kazanılması, atık sulardan ağır metallerin giderilmesi, bazı organik kimyasalların üretilmesi gibi pek çok alanda ticari olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında sodyum borhidrür, bir katalizör varlığında su ile tepkimeye girerek hidrojen gazı üretme özelliğine de sahiptir. Hidrojen üretiminde sodyum borhidrür kullanımının; sodyum borhidrür ve sodyum metaborat çözeltilerinin yanıcı olmaması, sodyum metaboratın tekrar sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir, tepkimenin kolayca kontrol edilebilir ve heterojen katalizörlerin pek çok kez kullanılabilir olması gibi avantajları bulunmaktadır.

Türkiye, dünya bor cevheri rezervinin %65' ine sahiptir ve bor için yaygın bir kullanım olanağı açan sodyum borhidrürün hidrojen taşıyıcı olarak kullanımı ülkemizin bu zenginliğini değerlendirmede yeni ufuklar açacaktır.

Bu tez çalışmasında, başlangıç materyali olarak kalsiyum içerikli faklı iki bor cevheri kullanılarak farklı iki yöntemle sodyum borhidrür üretilmiştir. Üretim prosesleri iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. İlk etapta borosilikat cam oluşturulmuştur, ikinci kademe de ise elde edilen borosilikat camlar yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe metalik sodyum ile

hidrojen atmosferi altında reaksiyon vererek sodyum borhidrür ve yan ürünlere dönüşmüştür. Deneysel çalışmalarda iki farklı yöntemle borosilikat cam oluşturulmuştur. Birinci yöntemde, seger formülünde belirtilen oranlara uygun olarak hazırlanan susuz bor cevheri ve kuvars karışımı yüksek sıcaklık fırınında 6 saat süreyle sinterlenmiştir. İkinci yöntemde ise karışım yaklaşık 1300°C' de ergiyik hale getirilerek borosilikat cam elde edilmiştir. Eritme yönteminde elde edilen cam ürün şoklama nedeniyle ilk yöntemde elde edilen cam üründen daha kırılabilir bir yapıya sahip olduğundan öğütme aşamasında kolaylık sağlanmıştır.

Ayrıca eritme yönteminde fırının 6 saat yüksek sıcaklıkta kalmasındansa 1300°C' ye gelir gelmez ergiyik malzemenin fırından hemen alınması da oldukça dikkate değer bir ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır ve eritme yönteminin sanayi uygulamaya daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akkaya, AV., Akkaya,E.K., Dağbaşı,A., (2002), “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Çevresel Açından Değerlendirilmesi”, 4. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, C-I, s:37-45.
- Albay, A.O., (1993), “Fakir Karışımli Benzin Motorlarında Hidrojen veya Doğal Gazın Ek Yakıt Olarak Kullanılması”, İTÜ Fen Bilimleri, Y.Lisans Tezi, İstanbul.
- Amendola, S., (1998), “Electroconversion Cell”, U.S. Pat. 5 804 329, 8 Eylül.
- Ashby E.C. ve Foster W.E., (1962), J. Am. Chem. Soc. 84, 3407.
- Ateş, A., (1985) “İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması ve Depolama Problemleri”, Selçuk Üniversitesi, Y.Lisans Tezi, Konya.
- Banus M. ve Gibbs T.P.R., (1951), U.S. Pat 2542 746, 20 Şubat.
- Becker L., (2001), “Hydrogen Storage”, www.csa.com
- Berner R.R., Berni R.P., Klatch S.J., (1960), U.S. Pat. 2 939 762, 7 Haziran.
- Bilici, M.S.U., (2004), “Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri”, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir
- Bor Raporu, (2002), TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Şubat
- Boron Properties, (1997), Handbook of Chemistry and Physics and ACM.
- Bozkır, S. M., (1995), “Bor Ekonomisi”, Roskill Information Services LTD. 2 Clampham Road London SW 9 Oja – England Nisan 1995 – Ekim 1995 syf. 145
- Bragdon R.W., (1959), U.S. Pat. 2 833 263, 21 Nisan.
- Bragdon R.W., (1960), U.S. Pat. 2 926 991, 1 Mart.
- Broja G. ve Scabacher W., (1959), Ger Pat. 1 108 670, 6 Ekim.
- Bronaugh H.J., (1958), U.S. Pat. 2 849 276, 26 Mart.
- Bronaugh H.J., (1959), U.S. Pat. 2880 058, 31 Mart.
- Brown H.C., (1962), “Hydroboration”, W.C. Benjamin. Inc. N.Y.
- Chamberlain D.L., (1962), U.S.Patent 3 029 128, 10 Nisan.
- Cooper B.H., (1971), U.S. Pat. 3 734 842, 5 Mayıs.
- Davis W., Mason L., Stegman G., (1949), J. Am. Chem. Soc. 71, 2775.
- Deutsche Gold and Silber (1957), Scheidenstalt Ger Pat 956 037, 10 Ocak.
- Dunks G.B., Hawthorne M.F., (1973), Acc.Chem.Res. 6, 124.
- Ediz. N. ve Özday H., (2001), “Bor Mineralleri ve Ekonomisi” D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı 2.
- Edwards L.J., (1962), U.S. Pat. 3 042 485, 3 Temmuz.
- Erarlan, K. ve Karakoç, F., (2002), “Borlu Yakıt Sistemleri-; Hidrojen Motorları ve Entegre Sistemleri”, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, DPÜ, Kütahya.

- Erarslan, K. ve Karakoç, F., (2002), "Borlu Yakıt Sistemleri-2; Bor Yakıtlı Motorlar", 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, DPÜ, Kütahya.
- Erdik, E., (1992), "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Kitabevi, Ankara.
- Erdoğan Y., Zeybek A., Şahin A., Demirbaş A., (1998), "Dehydration Kinetics of Howlite, Ulexite and Tunellite Using Thermogravimetric Data", *Thermochimica Acta* 326; 99-103.
- Farbenfabriken Bayer Akt. Ges., (1960), Brit Pat, 838 842, 22 Haziran.
- Garret, D.E., (1998), "Borates", San Diego, CA: Academic Press. A recent survey of the industry.
- Gibbs T.R.P.Jr., (1950), U.S. Pat. 2 615 788, 28 Ekim.
- Goerrig D., (1958), Ger Pat 1 078 098, 9 Ağustos.
- Goerrig D., Schabacher W., Schubert F., (1958), Ger. Pat 1 036 222, 14 Ağustos.
- Goubeau J. ve Bergman R., (1950), *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 263, 68.
- Gunn S.R. ve Gren L.G., (1955), *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6197.
- Hansley V.L. ve Pryde E.H., (1952), U.S. Pat 2 934 401, 24 Haziran.
- Henle W., (1958), Ger Pat 1 037 428, 28 Ağustos.
- Hough W.V. ve Edwards L.J., (1961), *Avdan. Chem. Ser.*32, 184-94.
- Jackson C.B., (1956), U.S. Pat 2 744 810, 8 Mayıs.
- Jenker H., (1957), Ger Pat. 1079 008, 2 Mart.
- Jenker H., (1959), Ger Pat 1 061 301, 16 Temmuz.
- Jensen E.H., (1954), "A Study on Sodium Borohydride", *Nyt, Nordist Forlag, Arnold Busck, Copenhagen.*
- Kocabaş, Ş., (2002), "Demirin İçindeki Güç" *Eğitim Bilim Dergisi*, Sayı 42, 5 Mart
- Köster R. ve Zeigler K., (1957), *Angew. Chem* 69, 94.
- Köster R., (1957), Ger Pat. 1018, 397, 31 Ekim, *Chem, Abst*, 54, 13580a.
- Köster R., (1958), Ger Pat 1 034 596, 24 Temmuz.
- Köster R., (1958), Ger Pat 1 035 109, 31 Temmuz.
- Kyllonen D., (1961), U.S. Pat. 2 969 274, 2 Haziran.
- Lyday , P.A., (2000) "Boron", USGS, minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/boron
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu: Kimya Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu: "Bor mineralleri, Trona, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Mineralleri, Tuz", 215 s. tab.(DPT.2414-ÖİK.474) ISBN: 975-19-1187-7, Ankara
- Millenium Cell, (2002), "Electroconversion Cell" U.S. Pat. 6 497 973 B1, 24 Aralık
- Millenium Cell, (2002), "High Energy Density Boride Batteries" U.S. Pat. 6 468 694 B1, 22 Ekim.

- Nöth H. ve Beyer H., (1960), Chem. Ber, 93, 928.
- Othmer K., (1978), Enc. of Chem.Technology V.4. Third Edition John Wiley and Sons.
- Özer, Ü., (1991), “Fosil Yakıtlar Yerine Solar, Hidrojen Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü”, 1. Ulusal Yanma Sempozyumu, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Özsoy A., (1991), “Çeliklerin Borlanması ve Bor Tabakası, Geçiş Zonu ve Anamatriksin Özelliklerinin İyileştirilmesi” Anadolu Üniversitesi FBE, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Pehlivan Y. ve Çetinkaya M., (2003) “Bor ve Temiz Enerji” Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı 14-16 Nisan, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
- Peterson W.D., (1961), U.S. Pat. 2 974 015, 7 Mart.
- Pişkin S., (1983), “Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri”, Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi
- Pryde E.H., (1954), U.S. Pat 2 684 888, 27 Temmuz.
- Pryde E.H., (1955), U.S. Pat 2715 057, 9 Ağustos.
- Redman H.E., (1959), U.S. Pat. 2885 314, 5 Mayıs.
- Schechter W.H., Jackson C.B., Adams R., (1954), “Boron Hydrides and Related Compunds” Callery Chemical Co., Mayıs.
- Schlesinger H.I. ve Brown H.C., (1950), U.S. Pat. 2 534 533, 19 Aralık.
- Schlesinger H.I. ve Brown H.C., (1953), J.Am.Chem.Soc. 75,219.
- Schlesinger H.I., (1944), University of Chicago, Signal Corps Contract, W. 3434-sc-174, Final Report.
- Schlesinger H.I., (1944-1945), Univ. Of Chicago, Navy Contract N 173 s, 9820 Final Report.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., (1953), J. Am. Chem Soc. 75, 205.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K., (1953), J.Am.Chem. Soc. 75, 215.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Hoekstra H.R., Rappa L.R., (1953), J.Am.Chem Soc. 75,199.
- Schlesinger H.I., Sanderson R.T., Burg A.B., (1940), J.Am.Chem.Soc. 62, 3421.
- Schubert F. ve Lang K., (1960), Angew. Chem 72, 994.
- Schubert F. ve Lang K., (1962), Ger Pat 1 129 935, 24 Mayıs.
- Schubert F., Lang K., Burger A., (1960), Ger Pat 1 088 930, 15 Eylül.
- Schubert F., Lang K., Burger A., (1963), U.S. Pat 3 077 376, 12 Şubat.
- Schubert F., Lang K., Schabacher W., (1959), Ger Pat. 1 067 005, 15 Ekim.
- Schubert F., Lang K., Schabacher W., Goerrig D., (1959), Ger Pat. 1 053 746, 26 Mart.
- Stock A.E., Kurzen F., Laudenklos H., (1935), Z.Anorg Allgem, Chem 225, 243.
- Stockmayer W.H., Rice D.W., Stephenson C.C., (1955), J. Am. Chem. Soc. 77, 1980.

- Stout, B.A., (1984), "Energy Use and Management in Agriculture", Breton Publishers, Massachusetts, USA.
- Sekizinci 5 Yıllık Kalkınma Planı (2001): Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu: "Endüstriyel Hammaddeler II (Bor Tuzları, Kaya Tuzu, Sodyum Sülfat, Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu": 172 s. Tab. (DPT.2608-ÖİK.619), ISBN: 975-19-2822-2, Ankara.
- Şener S., Özbayoğlu G., Demirci, Ş., (2000), "Changes in the Structure of Ulexite on Heating", *Thermochimica Acta* 362; 107-112.
- Taşçı, A., (1993), "Borlanmış Çeliklerin Aşınma ve Korozyon Dayanımları" İ.Ü. F.B.E. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Tekin, M. ve Çevik, İ., (1997), "Hidrojenin İçten Yanmalı Motorlarda Kullanımı", 5. Otomotiv Yan Sanayi Sempozyumu, Bursa, MMO Yayınları, No.198.
- Ullman Encyclopadie der Technischen Chemie, (1974), "Bor und Borverbindungen", 8:666.
- Ullmans Encyklopadie der Technischen Chemie, (1977), 4th. Edn, V. 13, 121, Verlag Chemie.
- Uyarel, A.Y., (1995), "Alternatif Yakıt Raporu: Hidrojenle Çalışan Miata", *Teknik Gelişim Dergisi*, Yıl 3, Sayı 10.
- Ültanır, M.Ö., (1996), "21. Yüzyılın Yakıtı Hidrojen", *Bilim ve Teknik Dergisi*, Temmuz.
- Ültanır, M.Ö., (1997), "Temiz Enerji Olarak Hidrojen Yakıtı ve Teknolojisi", *Türkiye 7. Enerji Kongresi*, Ankara, *Teknik Oturum Tebliğleri*, Cilt 3.
- Vetrano J.B. ve Bragdon R.W., (1958), U.S. Pat 2 856 260, 14 Ekim.
- Veziroğlu, N., (1998), "Uçaklar, Trenler, Otomobiller ve Gemiler", *Ekoloji Çevre Magazin Dergisi*, Yıl 7, Sayı 26.
- Veziroğlu, N., (2000), "Quarter Cencury of Hydrogen Movement 1974-2000", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 1143-1150.
- Vita G., (1959), Ital, Pat 584 522, 30 Ekim.
- Vorst, W. ve Finegold, J.G., (1975), "Automotive Hydrogen Engines and Onboard Storage Methods", *Hydrogen Fundamentals*, Miami Beach, Florida, USA.
- Walbridge M.G. H., (1970), *Prog. Inorg. Chem.* 11,99.
- Wiberg E., Nöth H., Hartwimmer R., (1955), *Z. Naturforsch* 10b, 292.
- Yazıcıoğlu, M.T., (1995), "Taşıtlarda Alternatif Tahrik ve Yakıt Tiplerinin Etüdü", İTÜ Fen Bilimleri, Y.Lisans Tezi, İstanbul.
- Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (1996-2000): 1997 yılı programı, Ankara: DPT, 1996.
- Yılmaz, A., (2002), "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", *Bilim Teknik*, Sayı 414.
- Yildiz Ö., (2004), "The effect of Heat Treatment on Colemanite Processing: a Ceramics Application", *Powder Technology* 142; 7-12
- Zange E., (1960), *Chem, Ber.*, 93, 652.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.mam.gov.tr
- [2] www.etiholding.gov.tr
- [3] www.webelements.com
- [4] www.bor.balikesir.edu.tr
- [5] www.mta.gov.tr
- [6] www.eie.gov.tr
- [7] www.etimaden.gov.tr

EK 1**Referans NaBH₄' ün "d" değerleri**

2Theta	d-spacing	Icalc.	Iobs.
10.193	867.159	0	1
12.047	734.081	0	1
12.988	681.085	0	2
13.730	644.438	0	2
14.502	610.288	0	39
15.336	577.284	0	1
16.444	538.625	0	1
17.029	520.274	0	22
17.650	502.098	0	3
22.408	396.445	0	7
23.737	374.545	0	1
25.040	355.341	0	122
26.794	332.462	0	14
28.990	307.752	0	1000
30.912	289.042	0	8
31.883	280.459	0	4
32.226	277.549	0	26
33.129	270.191	0	2
33.933	263.970	0	8
35.104	255.426	0	7
36.264	247.520	0	14
38.407	234.186	0	13
39.294	229.100	0	9
40.301	223.605	0	2
41.438	217.731	0	273
42.870	210.783	0	10
44.666	202.717	0	193
45.918	197.476	0	4
47.181	192.481	0	9
47.917	189.696	0	8
49.019	185.683	0	96
50.311	181.213	0	2
51.334	177.841	0	62
55.156	166.388	0	1
56.005	164.063	0	3
60.063	153.914	0	29
60.607	152.661	0	1
62.574	148.327	0	1
62.710	148.037	0	1
65.044	143.278	0	12
66.077	141.287	0	12
67.999	137.753	0	69
68.782	136.375	0	2
69.136	135.763	0	1
71.783	131.394	0	2
75.548	125.753	0	40

78.112	122.254	0	6
81.045	118.554	0	9
90.004	108.933	0	9

EK 2**Üleksit cevheri kullanılarak sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH₄' ün "d" değerleri**

2Theta	d-spacing	Icalc.	Iobs.
6.475	1.364.025	0	97
7.256	1.217.280	0	4
7.986	1.106.200	0	9
8.165	1.081.966	0	10
9.971	886.399	0	3
10.262	861.332	0	8
11.525	767.164	0	10
12.714	695.700	0	16
14.470	611.660	0	19
16.829	526.397	0	11
19.157	462.934	0	88
20.003	443.536	0	18
24.988	356.068	0	182
26.011	342.290	0	66
27.585	323.098	0	25
28.955	308.125	0	1000
30.070	296.940	0	89
34.389	260.576	0	137
35.204	254.723	0	98
37.977	236.738	0	60
38.412	234.159	0	28
39.829	226.149	0	56
41.399	217.926	0	307
44.647	202.799	0	214
46.600	194.744	0	35
48.282	188.345	0	42
48.969	185.863	0	144

EK 3**Üleksit cevheri kullanılarak eritme yöntemiyle elde edilen NaBH₄' ün "d" değerleri**

2Theta	d-spacing	Icalc.	Iobs.
5.979	1.476.996	0	1000
6.463	1.366.485	0	53
9.971	886.355	0	73
10.312	857.117	0	34
11.534	766.623	0	27
16.660	531.714	0	10
19.395	457.286	0	38
19.951	444.685	0	56
20.508	432.720	0	10
21.360	415.645	0	28
23.055	385.458	0	41
25.002	355.864	0	39
25.839	344.521	0	24
26.619	334.601	0	9
28.978	307.884	0	125
29.848	299.100	0	162
30.947	288.724	0	20
32.414	275.989	0	7
35.984	249.380	0	48
37.717	238.314	0	67
38.488	233.712	0	21
41.349	218.178	0	41
42.182	214.059	0	13
44.688	202.622	0	202
48.587	187.235	0	17
49.014	185.700	0	23
50.759	179.720	0	16
51.369	177.728	0	28
54.093	169.403	0	13
55.267	166.079	0	8
60.079	153.876	0	12
63.101	147.214	0	7
65.059	143.249	0	8
65.884	141.654	0	10
67.979	37.789	0	22

EK 4

Kolemanit cevheri kullanılarak sinterleme yöntemiyle elde edilen NaBH₄' ün "d" değerleri

2Theta	d-spacing	Icalc.	Iobs.
5.055	1.746.712	0	28
5.586	1.580.791	0	71
5.878	1.502.449	0	453
6.214	1.421.249	0	114
6.368	1.386.794	0	58
6.901	1.279.940	0	5
7.183	1.229.724	0	7
7.714	1.145.168	0	33
8.614	1.025.663	0	16
9.210	959.486	0	9
10.177	868.504	0	18
14.254	620.870	0	5
20.373	435.567	0	9
21.782	407.699	0	6
24.815	358.513	0	219
24.915	357.084	0	120
27.843	320.172	0	32
28.880	308.906	0	1000
29.679	300.763	0	23
30.807	290.009	0	18
33.707	265.686	0	39
38.127	235.844	0	66
38.410	234.167	0	56
41.308	218.383	0	898
42.715	211.511	0	17
43.582	207.502	0	25
44.626	202.889	0	631
48.905	186.092	0	142

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 16.05.1976

Doğum yeri Dicle

Lise 1991-1994 İsmail Safa Özler Anadolu Lisesi

Lisans 1997-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2003- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

1997-1998 Uçar Kumaş Sanayi Tic. Ltd. Şti.

2003-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi