

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KERNİT MİNERALİNDEN SODYUM BORHİDRÜR
(NaBH₄) ÜRETİMİ ve ÜRETİM MEKANİZMASININ
İNCELENMESİ**

Kimya Müh. Müge SARI

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr.Sabriye PİŞKİN

İSTANBUL, 2008

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

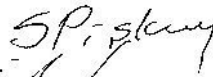
**KERNİT MİNERALİNDEN SODYUM BORHİDRÜR
(NaBH₄) ÜRETİMİ ve ÜRETİM MEKANİZMASININ
İNCELENMESİ**

Kimya Müh. Müge SARI

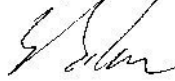
**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

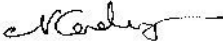
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN



Tez Jürisi : Prof. Dr. Ülker BEKER



Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (M.Ü.)



İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| SİMGE LİSTESİ..... | vi |
| KISALTMA LİSTESİ..... | vii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | viii |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | x |
| ÖNSÖZ..... | xi |
| ÖZET..... | xii |
| ABSTRACT..... | xiii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİ..... | 2 |
| 2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri..... | 2 |
| 2.1.1 Bor elementinin atomik yapısı..... | 3 |
| 2.1.2 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... | 4 |
| 2.2 Bor Mineralleri..... | 4 |
| 2.2.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)..... | 5 |
| 2.2.2 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)..... | 5 |
| 2.2.3 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)..... | 6 |
| 2.2.4 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)..... | 7 |
| 2.2.5 Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)..... | 8 |
| 2.2.6 Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)..... | 9 |
| 2.2.7 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)..... | 10 |
| 2.3 Borat Yataklarının Oluşumu..... | 11 |
| 2.4 Bor Ürünleri..... | 13 |
| 2.4.1 Ham bor ürünleri..... | 14 |
| 2.4.2 Rafine bor ürünleri..... | 14 |
| 2.4.2.1 Boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)..... | 15 |
| 2.4.2.2 Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)..... | 15 |
| 2.4.2.3 Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)..... | 16 |
| 2.4.2.4 Borik asit ($\text{B}(\text{OH})_3$)..... | 16 |
| 2.4.2.5 Susuz borik asit (B_2O_3)..... | 17 |
| 2.4.2.6 Sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)..... | 18 |
| 2.4.2.7 Sodyum metaborat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)..... | 18 |
| 2.4.2.8 Disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)..... | 19 |
| 2.4.3 Uç ürünler..... | 19 |
| 2.4.3.1 Amorf bor..... | 19 |
| 2.4.3.2 Kristalin bor..... | 19 |
| 2.4.3.3 Bor fiberleri (Cam elyaflar)..... | 19 |
| 2.4.3.4 Bor karbür (B_4C)..... | 20 |
| 2.4.3.5 Bor nitrür (BN)..... | 20 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.4.3.6 | Fluoborik asit (HBF ₄)..... | 20 |
| 2.4.3.7 | Sodyum borhidrür (NaBH ₄)..... | 21 |
| 2.4.3.8 | Ferrobör..... | 21 |
| 2.4.3.9 | Çinko borat (2ZnO.3B ₂ O ₃ .7/2H ₂ O)..... | 21 |
| 2.4.3.10 | Magnezyum diborit (MgB ₂)..... | 21 |
| 2.4.3.11 | Boranlar..... | 22 |
| 2.5 | Bör Bileşiklerinin Kullanım Alanları..... | 22 |
| 2.5.1 | Cam ve cam elyafı sanayii..... | 24 |
| 2.5.2 | Seramik sanayi (emaye, frit ve sır)..... | 24 |
| 2.5.3 | Temizleme ve beyazlatma sanayii..... | 25 |
| 2.5.4 | Tekstil sanayii..... | 25 |
| 2.5.5 | Metalurji sanayii..... | 25 |
| 2.5.6 | Tarım sektörü..... | 25 |
| 2.5.7 | Nükleer sanayii..... | 25 |
| 2.5.8 | Sağlık sektörü..... | 26 |
| 2.5.9 | Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler..... | 26 |
| 2.5.10 | Enerji depolama..... | 26 |
| 3. | SODYUM BORHİDRÜR (NaBH ₄)'ün GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ..... | 27 |
| 3.1 | NaBH ₄ 'ün Genel Özellikleri..... | 27 |
| 3.2 | NaBH ₄ 'ün Üretim Yöntemleri..... | 30 |
| 3.2.1 | Schlesinger prosesi..... | 30 |
| 3.2.2 | Bayer prosesi..... | 31 |
| 3.2.3 | Bör-hidrojen bileşiklerinden NaBH ₄ üretim yöntemleri..... | 32 |
| 3.2.3.1 | Börhalojenürlerden NaBH ₄ üretimi..... | 32 |
| 3.2.3.2 | Diborandan NaBH ₄ üretimi..... | 32 |
| 3.2.3.3 | Alkoksibör bileşiklerinin ve bör trimetil esterlerin kullanıldığı NaBH ₄ üretimi.. | 33 |
| 3.2.3.4 | Bör kaynağı olarak boksit ve bör minerallerinin kullanıldığı yöntemler..... | 34 |
| 3.2.4 | Diğer NaBH ₄ üretim prosesleri..... | 36 |
| 3.2.4.1 | Elektrokimyasal yöntem..... | 36 |
| 3.2.4.2 | Mekanik –kimyasal yöntem..... | 36 |
| 3.2.4.3 | Börsilikat camların kullanıldığı yöntemler..... | 37 |
| 4. | HİDROJEN ENERJİSİ..... | 38 |
| 4.1 | Hidrojenin Genel Özellikleri..... | 38 |
| 4.2 | Hidrojenin Depolanması..... | 39 |
| 4.2.1 | Basıncılı gaz olarak depolanması..... | 40 |
| 4.2.2 | Sıvı olarak depolanması..... | 41 |
| 4.2.3 | Hidrokarbonlarda depolanması..... | 41 |
| 4.2.4 | Cam mikrokürelerde depolanması..... | 41 |
| 4.2.5 | Karbon nanotüpler ile depolanması..... | 42 |
| 4.2.6 | Hidrürlerde depolanması..... | 42 |
| 4.2.6.1 | Metal hidrürde depolanması..... | 42 |
| 4.2.6.2 | Sodyum borhidrürde depolanması..... | 42 |
| 5. | DENEYSSEL ÇALIŞMALAR..... | 45 |
| 5.1 | Deneyde Kullanılan Cihazlar, Deneysel Sistem, Kimyasal Maddeler ve Hammaddeler..... | 45 |

| | | |
|---------|--|----|
| 5.1.1 | Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar | 45 |
| 5.1.1.1 | X-ışınları difraktometresi cihazı (XRD)..... | 45 |
| 5.1.1.2 | Fourier transform infrared spektrometre cihazı (FT-IR)..... | 45 |
| 5.1.1.3 | Diferansiyel termal analiz/termogravimetri cihazı (DTA/TG)..... | 45 |
| 5.1.1.4 | Taramalı elektron mikroskobu cihazı (SEM)..... | 45 |
| 5.1.1.5 | X-ışını floresans spektrometre cihazı (XRF)..... | 46 |
| 5.1.1.6 | İndüktif eşleşmiş plazmalı optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)..... | 46 |
| 5.1.2 | Deneysel sistem | 46 |
| 5.1.2.1 | Otoklav | 46 |
| 5.1.2.2 | Hidrojen jeneratörü ve tüpü..... | 47 |
| 5.1.2.3 | Kül fırını | 47 |
| 5.1.2.4 | Bilyalı öğütücü | 47 |
| 5.1.2.5 | Döner buharlaştırıcı | 47 |
| 5.1.3 | Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler | 48 |
| 5.1.3.1 | Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)..... | 48 |
| 5.1.3.2 | Kuvars (SiO_2) | 48 |
| 5.1.3.3 | Metalik sodyum (Na)..... | 48 |
| 5.1.3.4 | Ticari sodyum borhidrür (NaBH_4)..... | 49 |
| 5.2 | Deneysel Yöntem | 49 |
| 5.2.1 | Kernit-borsilikat cam üretimi | 49 |
| 5.2.2 | NaBH_4 üretimi | 50 |
| 5.2.2.1 | Sürekli besleme ile NaBH_4 üretimi..... | 50 |
| 5.2.2.2 | Kesikli H_2 sistemli NaBH_4 üretimi | 50 |
| 6. | DENEYSEL SONUÇLAR..... | 52 |
| 6.1 | Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kernit Mineralinin Karakterizasyonu..... | 52 |
| 6.1.1 | Kernit mineralinin XRD diyagramı | 52 |
| 6.1.2 | Kernit mineralinin DTA/TG grafiği | 53 |
| 6.1.3 | Kernit mineralinin XRF sonuçları | 54 |
| 6.1.4 | Kernit mineralinin SEM görüntüleri | 54 |
| 6.1.5 | Kernit mineralinin FT-IR spektrumu | 55 |
| 6.2 | Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Referans NaBH_4 'ün Karakterizasyonu..... | 56 |
| 6.2.1 | Referans NaBH_4 'ün XRD diyagramı | 56 |
| 6.2.2 | Referans NaBH_4 'ün FTIR spektrumu | 57 |
| 6.2.3 | Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri..... | 58 |
| 6.3 | KBC Karakterizasyonu..... | 59 |
| 6.3.1 | XRF ve ICP-OES sonuçları..... | 59 |
| 6.3.2 | FT-IR spektrumu | 60 |
| 6.3.3 | SEM görüntüleri | 60 |
| 6.4 | Sürekli H_2 -Sistemli NaBH_4 Üretim Prosesi..... | 61 |
| 6.4.1 | Reaksiyon mekanizması | 62 |
| 6.4.2 | Reaksiyon ürününün (NaBH_4 - Na_2SiO_3) XRD diyagramı | 63 |
| 6.4.3 | Ana ürünün (NaBH_4) XRD diyagramı | 64 |
| 6.4.4 | Yan ürününün (Na_2SiO_3 - $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) XRD diyagramı | 64 |
| 6.5 | Kesikli H_2 -Sistemli NaBH_4 Üretim Prosesi | 67 |
| 6.5.1 | Sıcaklık değişim grafikleri | 67 |
| 6.5.2 | Reaksiyon ürününün (NaBH_4 - Na_2SiO_3) XRD diyagramı | 68 |
| 6.5.3 | Ana ürünün (NaBH_4) XRD diyagramı | 69 |
| 6.5.4 | Yan ürününün (Na_2SiO_3 - $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) XRD diyagramı | 69 |

| | | |
|----|---|----|
| 7. | SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... | 72 |
| | KAYNAKLAR..... | 74 |
| | EKLER | 78 |
| | Ek 1 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon ürününün (NaBH ₄ – Na ₂ SiO ₃) PDF kartları | 78 |
| | Ek 2 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon yan ürünün (Na ₂ SiO ₃ - Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O) PDF kartları | 83 |
| | Ek 3 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon ürünün (NaBH ₄ -Na ₂ SiO ₃) PDF kartları | 86 |
| | Ek 4 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon yan ürünün (Na ₂ SiO ₃ - Na ₂ SiO ₃ .6H ₂ O) PDF kartları | 91 |
| | ÖZGEÇMİŞ | 95 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|------------------|--------------------------------------|
| Å | Angström |
| d | Kristal düzlemler arasındaki mesafe |
| 2θ | Difraksiyon açısı |
| I | Şiddet |
| $\frac{NmI}{dk}$ | 760 mm-Hg basınçta ve 0°C'deki ml/dk |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---------|---|
| ABD | Amerika Birleşik Devletleri |
| Ar-Ge | Araştırma-Geliştirme |
| BDT | Bağımsız Devletler Topluluğu |
| BNCT | Boron Neutron Capture Therapy |
| DTA | Diferansiyel Termal Analiz |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spektrometresi |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| ICP-OES | İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Optik Emisyon Spektrometresi |
| ICSD | Inorganic Crystal Structure Database |
| IEA | Internatioanal Energy Agency |
| KBC | Kernit-Borsilikat Cam |
| PDF | Power Diffraction Files |
| PEM | Proton Exchange Membran |
| R | Alkil Grubu |
| TG | Termogravimetri |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| THF | Tetrahidrofuran |
| XRD | X-Işını Difraktometresi |
| XRF | X-Işını Floresans Spektrometresi |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Bor elementi | 2 |
| Şekil 2.2 Boraks mineralinin görüntüsü | 5 |
| Şekil 2.3 Üleksit mineralinin görüntüsü | 6 |
| Şekil 2.4 Kolemanit mineralinin görüntüsü | 7 |
| Şekil 2.5 Kernit mineralinin görüntüsü | 8 |
| Şekil 2.6 Pandermit mineralinin görüntüsü | 9 |
| Şekil 2.7 Hidroborasit mineralinin görüntüsü | 10 |
| Şekil 2.8 Probertit mineralinin görüntüsü | 11 |
| Şekil 2.9 Bor bileşikleri ve kullanım alanları | 23 |
| Şekil 3.1 NaBH ₄ üretim prosesi | 31 |
| Şekil 4.1 Hidrojen enerji sistemi | 38 |
| Şekil 4.2 Hidrojen üretim kaynakları | 39 |
| Şekil 4.3 Depolama yöntemlerine göre elde edilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri | 40 |
| Şekil 4.4 Otomotiv ve benzer uygulamalar için sıvı esaslı sodyum borhidrür sistemi | 44 |
| Şekil 5.1 Yüksek basınç otoklav sistemi | 46 |
| Şekil 5.2 Ergitme potası | 47 |
| Şekil 5.3 Tungsten karbür öğütme kabı ve bilyalar | 47 |
| Şekil 5.4 Metalik Na | 49 |
| Şekil 5.5 KBC görüntüsü | 50 |
| Şekil 6.1 Kernitin XRD diyagramı | 52 |
| Şekil 6.2 Kernitin DTA/TG eğrisi | 54 |
| Şekil 6.3 Kernit mineralinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri | 55 |
| Şekil 6.4 Kernitin FT-IR spektrumu | 56 |
| Şekil 6.5 Referans NaBH ₄ 'ün XRD diyagramı | 57 |
| Şekil 6.6 Referans NaBH ₄ 'ün FTIR spektrumu | 58 |
| Şekil 6.7 Referans NaBH ₄ 'ün SEM görüntüleri | 59 |
| Şekil 6.8 KBC'nin FT-IR spektrumu | 60 |
| Şekil 6.9 KBC'nin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri | 61 |
| Şekil 6.10 Sürekli H ₂ -sistemli üretim prosesi parametrelerinin sıcaklık değişim grafikleri | 62 |
| Şekil 6.11 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon ürününün XRD diyagramı | 63 |
| Şekil 6.12 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon ana ürününün XRD diyagramı | 64 |
| Şekil 6.13 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon yan ürününün XRD diyagramı | 65 |

| | |
|---|----|
| Şekil 6.14 Sürekli H ₂ -sistemli proses ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları..... | 66 |
| Şekil 6.15 Kesikli H ₂ -sistemli üretim prosesi parametrelerinin sıcaklık değişim grafikleri.... | 67 |
| Şekil 6.16 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon ürününe ait XRD diyagramı..... | 68 |
| Şekil 6.17 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon ana ürününe ait XRD diyagramı | 69 |
| Şekil 6.18 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon yan ürününe ait XRD diyagramı..... | 70 |
| Şekil 6.19 Kesikli H ₂ -sistemli proses ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları..... | 71 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Bor elementinin atomik yapı özellikleri..... | 3 |
| Çizelge 2.2 Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri | 4 |
| Çizelge 2.3 Boraks mineralinin özellikleri..... | 5 |
| Çizelge 2.4 Üleksit mineralinin özellikleri..... | 6 |
| Çizelge 2.5 Kolemanit mineralinin özellikleri | 7 |
| Çizelge 2.6 Kernit mineralinin özellikleri..... | 8 |
| Çizelge 2.7 Pandermit mineralinin özellikleri..... | 9 |
| Çizelge 2.8 Hidroborasit mineralinin özellikleri | 10 |
| Çizelge 2.9 Ticari önemi olan bor mineralleri | 12 |
| Çizelge 2.10 Dünya bor rezervlerinin dağılımı | 13 |
| Çizelge 2.11 Ham bor ürünleri | 14 |
| Çizelge 2.12 Rafine bor ürünleri ve %B ₂ O ₃ içerikleri | 15 |
| Çizelge 2.13 Ortoborik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri | 16 |
| Çizelge 2.14 Diğer bor bileşikleri ve kullanım alanları | 24 |
| Çizelge 3.1 NaBH ₄ 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri..... | 27 |
| Çizelge 3.2 Sodyum borhidrürün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü | 29 |
| Çizelge 5.1 SiO ₂ 'nin kimyasal analiz sonuçları | 48 |
| Çizelge 5.2 Metalik Na'un kimyasal analizi | 48 |
| Çizelge 6.1 Kernitin kristal parametreleri | 53 |
| Çizelge 6.2 Kernit mineralinin iz element analiz sonuçları | 54 |
| Çizelge 6.3 Kernitin kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri | 55 |
| Çizelge 6.4 Referans NaBH ₄ 'ün pik listesi | 57 |
| Çizelge 6.5 Referans NaBH ₄ 'ün kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri..... | 58 |
| Çizelge 6.6 KBC'nin XRF ve ICP-OES sonuçları..... | 59 |
| Çizelge 6.7 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon ürününün pik listesi..... | 63 |
| Çizelge 6.8 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon ana ürününün pik listesi | 64 |
| Çizelge 6.9 Sürekli H ₂ -sistemli reaksiyon yan ürününün pik listesi | 65 |
| Çizelge 6.10 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon ürününün pik listesi..... | 68 |
| Çizelge 6.11 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon ana ürününün pik listesi | 69 |
| Çizelge 6.12 Kesikli H ₂ -sistemli reaksiyon yan ürününün pik listesi | 70 |

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında kernit mineralinin bor kaynağı olarak kullanıldığı sürekli ve kesikli H₂ sistemli olmak üzere iki farklı yöntemle sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir.

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.

Tez çalışmalarımın her aşamasında büyük emekleri geçen, hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr. Emek Moröydor Derun, Yrd.Doç.Dr. Nurcan Tuğrul, çalışma arkadaşlarım Arş.Gör. Aysel Kantürk, Arş.Gör. Eren Figen, Arş.Gör. Özgül Dere, Tekniker Nükhet Taşçı ve Teknisyen Cem Çakmak'a çok teşekkür ederim.

Deneylemin bir kısmını yaptığım Remsan Refrakter Malzeme Sanayi A.Ş. personeline ve özellikle laboratuvar ve Ar-Ge şefi Fehmi Kula'ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Beni bugünlere getiren, bana her zaman güvenen ve inanan, sevgilerini ve anlayışlarını benden esirgemeyen, hayatım boyunca her konuda destek olan çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Dünyadaki fosil yakıtların giderek azalması ve enerji üretiminde kullanılmalarının neden olduğu olumsuz çevresel etkiler, yeni ve temiz enerji üretim kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Hidrojen, bugün kullanılan sistemler ile maliyet, çevresel etkiler ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında 21. yüzyılın sonunda fosil yakıt sistemlerinin yerini alacak en önemli alternatif enerji taşıyıcısı olarak dikkat çekmektedir.

Hidrojenin en önemli özelliği depolanabilir olmasıdır. Hem sabit hem de taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin, kolay ve güvenilir bir şekilde depolanabilmesi gerekmektedir. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir.

Son yıllarda yapılan araştırmaların çoğu hidrojenin kimyasal hidrürlerde özellikle de sodyum bor hidrürde (NaBH_4) depolanması üzerinde yoğunlaşmaktadır. NaBH_4 , benzer amaçlı diğer bileşiklere oranla daha fazla hidrojen depolayabilmesi ve kolay kontrol edilebilir bir hidroliz reaksiyonu ile saf hidrojen vermesi nedeniyle diğer hidrojen taşıma yöntemlerine göre daha avantajlıdır.

Bu çalışmada kernit mineralinin bor kaynağı olarak kullanıldığı sürekli ve kesikli H_2 -beslemeli iki farklı yöntemle NaBH_4 üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, NaBH_4 üretim proseslerinde bor kaynağı olarak boraksa alternatif kernit mineralinin de kullanılabileceği görülmüştür.

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

ABSTRACT

Continues decrease in quantity of the fossil fuel and undesired environmental effects by their usage in energy production made it compulsory going towards to newer and clearer energy production resources. When hydrogen was compared to the recent systems in aspects of cost, environmental effects and efficiency, it pays attention as an alternative energy carrier instead of the fossil fuel systems at the end of Century 21st.

The most essential property of the hydrogen is that it is storable. Hydrogen must be stored in an effective, easy and reliable way for both stable and portable applications. Hydrogen can both be stored as pure liquid or gas and also stored physically in carbon nanotubes or chemically as hydrides.

Recent researches focus on storage of hydrogen in chemical hydrides especially in sodium borohydride (NaBH_4). NaBH_4 has more advantages to the other hydrogen carrying ways since it has much hydrogen storage capacity compared to other similar purpose compounds and it gives pure hydrogen by an easily controlled hydrolysis reaction.

In this study, two different continue and batch H_2 -fed NaBH_4 production methods, in which kernite mineral was used as a boron resource, was performed. As a result of the experimental studies, it seen that kernite mineral can be used as alternative mineral to borax in the NaBH_4 production processes as boron resource.

Keywords: Sodium borohydride, hydrogen energy, boron minerals, fuel cells.

1. GİRİŞ

Dünya enerji gereksiniminin büyük bir çoğunluğunu karşılayan fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz, kömür), artan nüfus ve hızlı sanayileşmeden kaynaklanan enerji ihtiyacının artmasıyla çok hızlı bir şekilde tükenmektedir. Ayrıca, bu tür yakıtların tüketilmesi sonucunda sera etkisi yaratan gazların atmosfere salınması; ozon tabakasının incelmeye başlaması, sera gazı etkisi, asit yağmurları ve çevre kirliliği gibi küresel sorunların oluşması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme zorunluluğu ortaya çıkmaktadır (Veziroğlu, 2003).

21. yüzyılın alternatif enerji kaynağı ve özellikle yakıt pili sistemlerinde temiz bir enerji yakıtı olarak karşımıza hidrojen çıkmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar, fosil yakıtların kullanıldığı her yerde hidrojenin de kullanılabileceğini göstermiştir. Günümüz koşullarında hidrojen enerjisi diğer yakıtlardan daha pahalıdır ve hidrojenin yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımı; hidrojenin üretimi, depolanması ve dağıtımındaki maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlıdır.

Hidrojen, enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahip olması nedeniyle geleceğin alternatif ve çevre-dostu enerjisi olarak dikkat çekmektedir. Hidrojenin doğada saf olarak bulunamayışı, mevcut kaynaklardan üretimini gerektirmektedir. Bu kaynaklar arasında sodyum borhidür (NaBH_4), yüksek hidrojen içermesi (ağırlıkça %10.6) ve yapısındaki hidrojeni kolayca açığa çıkarması nedeniyle hidrojen depolama ortamı olarak kullanılmaktadır. NaBH_4 hidrojenin güvenli bir şekilde depolanması, taşınması ve enerji tüketen sistemlerde kullanılabilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Çeşitli üretim yöntemlerine sahip NaBH_4 'ün özellikle enerji alanında yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel üretim maliyetidir. Üretim maliyetini düşürmek amacıyla dünyadaki iki büyük bor üreticisinden birisi olan ve dünya bor rezervlerinin yaklaşık %72'sini topraklarında bulduran ülkemizde, bor minerallerinin kullanıldığı yöntemlerle NaBH_4 üretimi ile ilgili çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu çalışma kapsamında, bor kaynağı olarak kernit mineralinin kullanıldığı sürekli ve kesikli H_2 -sistemli üretim prosesi olarak adlandırılan iki farklı yöntemle NaBH_4 üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda boraks mineraline alternatif olarak kernit mineralinin de NaBH_4 üretiminde bor kaynağı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

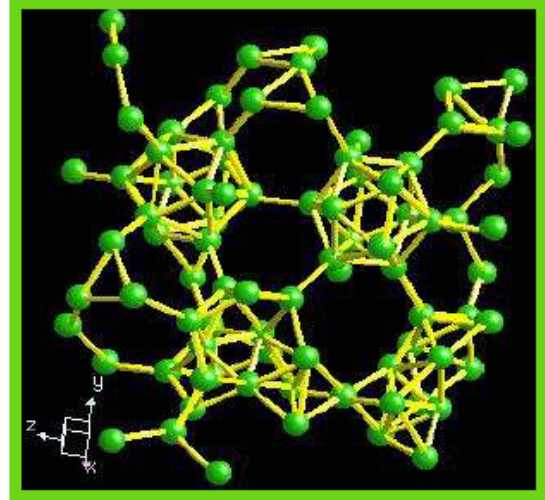
2. BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİ

2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri

Ametal sınıfında B harfi ile gösterilen bir kimyasal element olan bor, periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Doğada tek başına bulunmayan bor her zaman oksijen ile bileşik halindedir [1].



(a)



(b)

Şekil 2.1 Bor elementi a) Elementel borun görünüşü [2] b) Kristal yapısı [3]

Bor ilk defa 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ve İngiliz kimyacı Sir Davy tarafından bor oksidin (B_2O_3) potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir [4]. Daha sonra Henri Moissan boroksitin magnezyum ile indirgenmesiyle %86 saflıkta bor üretmiştir. 1909 yılında Weintraub bor klorürün (BCl_3) elektrik arkında bozunması ile %99 saflıkta bor elde etmiştir [1].

Bor doğada ortalama olarak karasal sularda 0.1 ppm, yerkabuğunda 3 ppm ve deniz suyunda 4.6 ppm oranlarında bulunan ender bir elementtir. Bor elementinin yerkabuğundaki genel dağılımı az olmasına karşın, belli ortamlardaki bor konsantrasyonlarının çok fazla olması ekonomik bor yataklarının oluşumunu sağlamaktadır (Helvacı, 2004). Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Ediz ve Özday, 2001).

2.1.1 Bor elementinin atomik yapısı

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere çeşitli allotropik formlarda bulunmaktadır. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflardır. Alfa rombohedral içyapısı 1200°C'nin üzerinde bozunur ve 1500°C'de beta rombohedral formu oluşmaktadır. Amorf form yaklaşık 1000°C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşmekte ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşmektedir [5]. Çizelge 2.1'de bor elementinin atomik yapı özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.1 Bor elementinin atomik yapı özellikleri [6]

| Özellik | Değer |
|--------------------------|--|
| Atomik çapı | 1.17 Å |
| İyonik çapı | 0.23 Å |
| Atomik hacmi | 4.6 cm ³ /mol |
| Elektron konfigürasyonu | 1s ² 2s ² p ¹ |
| Elektron sayısı (yüksüz) | 5 |
| Nötron sayısı | 6 |
| Proton sayısı | 5 |
| Valans elektronları | 2s ² p ¹ |

Rombohedral birim hücre $a_0=5.057$ Å, $\alpha=58.06^\circ$ parametrelerine 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 ($a_0=10.145$ Å, $\alpha=65.28^\circ$). Temel hücre merkezdeki ikozahedron B₁₂'nin ikozahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir. İlk olarak hazırlanmış kristal polimorf B, a-tetragonal bor olarak adlandırılmış ve birim hücrede (4B₁₂+2B) 50 bor atomuna sahip olduğu bulunmuştur.

Bununla beraber yapılan son çalışmalar, bu fazın azot ve karbon yokluğunda oluşamayacağını ve hazırlama koşullarına bağlı olarak, B₅₀C₂ veya B₅₀N₂ 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 (Saralioğlu, 2005).

2.1.2 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki 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 [7].

Katı halde bor çok sert olup kırılğan yapıdadır. Şekil 2.1 (a)'da gösterildiği gibi, donuk bir metalik parlaklığa sahiptir, fakat elektriği iyi iletmez. Bor elementinin kristal yapısı Şekil 2.1 (b)'de gösterilmektedir [5]. Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor, kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ediz ve Özday, 2001)

| | |
|---------------------------|------------------------|
| 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 |
| Buharlaşma ısısı | 128 Kcal/g atom |
| Kristal yapısı | Hekzagonal |

2.2 Bor Mineralleri

Bor elementi, doğada 250'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren minerallerdir.

Dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki %B₂O₃ ile ölçülmekte ve

yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir (DPT, 2001).

2.2.1 Boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarında bulunan boraks mineralleri, tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşmuştur. Karbonatlar, sülfatlar ve halit gibi diğer evaporasyon mineralleri ile birlikte bulunur [8]. Boraks (tinkal) suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur [3].



Şekil 2.2 Boraks mineralinin görüntüsü [8]

Çizelge 2.3 Boraks mineralinin özellikleri [3]

| | |
|--------------------------------------|--|
| Kimyasal Formülü | $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$ |
| % B_2O_3 içeriği | 36.6 |
| Kristal Sistemi | Monoklinik |
| Kristal Biçimi | Kısa prizmatik kristalli, bazen levhamsı |
| Sertlik | 2 – 2.5 Mohs |
| Özgül Ağırlık | 1.715 g/cm^3 |
| Renk ve Şeffaflık | Renksiz; beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi; şeffaf-yarı şeffaf |
| Parlaklık | Camsı, bazen toprağımsı |
| Ayırıcı Özellikleri | Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünübilirliği |

2.2.2 Üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$)

%42.95 B_2O_3 içeriğine sahip olan üleksit minerali, Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikincil cevher olarak bulunmaktadır. Üleksit minerali masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünüm

sergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonitle, kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur [3].



Şekil 2.3 Üleksit mineralinin görüntüsü [8]

Çizelge 2.4 Üleksit mineralinin özellikleri [3]

| | |
|--|--|
| Kimyasal Formülü | $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| % B_2O_3 içeriği | 42.95 |
| Kristal Sistemi | Triklinik |
| Kristal Biçimi | Genellikle iğnemsli kristalli; merceksi ya da nodüler, ışınsal, pamuk yumağı şekilli |
| Sertlik | 2.5 Mohs |
| Özgül Ağırlık | 1.955 g/cm^3 |
| Renk ve Şeffaflık | Beyaz, renksiz, ipeksi, şeffaf |
| Parlaklık | Camsı |
| Ayırıcı Özellikleri | Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi |

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

Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşan kolemanit minerali, %27.28 CaO , %50.81 B_2O_3 ve %21.91 H_2O kimyasal bileşimine sahiptir.

Kolemanit minerali Türkiye’de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır, borat yataklarında yaygın olarak bulunmaktadır. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir [3].



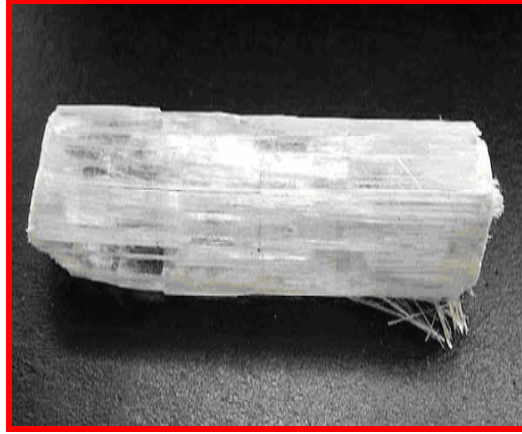
Şekil 2.4 Kolemanit mineralinin görüntüsü [3]

Çizelge 2.5 Kolemanit mineralinin özellikleri [3]

| | |
|--|--|
| Kimyasal Formülü | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| % B_2O_3 içeriği | 50.81 |
| Kristal Sistemi | Monoklinik |
| Kristal Biçimi | Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli |
| Sertlik | 4.5 Mohs |
| Özgül Ağırlık | 2.42 g/cm^3 |
| Renk ve Şeffaflık | Renksiz, beyaz; şeffaf - yarı şeffaf |
| Parlaklık | Camsı |
| Ayırıcı Özellikleri | Mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması, üfleç alevinde çatırdaması, kıvrılması, sinterleşmesi ve erimesi. |

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

Türkiye’de Kırka boraks yataklarında Na-borat kütesinin derin kısımlarında oluşmuştur. %22.66 Na_2O , %51.02 B_2O_3 ve %26.32 H_2O kimyasal bileşimine sahip kernit minerali, atmosferik koşullarda tinkalkonite dönüşür [7].



Şekil 2.5 Kernit mineralinin görüntüsü [9]

Çizelge 2.6 Kernit mineralinin özellikleri [3]

| | |
|--|--|
| Kimyasal Formülü | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| % B_2O_3 içeriği | 51.02 |
| Kristal Sistemi | Monoklinik |
| Kristal Biçimi | Uzunlamasına iğne şeklinde küme kristalli |
| Sertlik | 3 Mohs |
| Özgül Ağırlık | 1.95 g/cm^3 |
| Renk ve Şeffaflık | Renksiz, saydam beyaz |
| Ayırıcı Özellikleri | Üfleç alevinde kabarıp kolayca eriyerek beyaz karnibahar biçiminde bir kitle bırakması, soğuk suda yavaşça çözünmesi, sıcak suda ve asitlerde hemen çözünmesi. |

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

Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşan pandermit minerali %32.11 CaO, %49.84 B_2O_3 , %18.05 H_2O kimyasal bileşime sahiptir. Türkiye’de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur.

Pandermit minerali, kil ve jips yataklarında nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka’da ise Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir [3].



Şekil 2.6 Pandermite mineralinin görüntüsü [3]

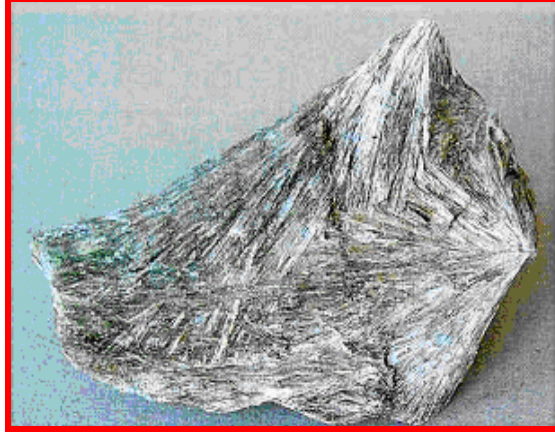
Çizelge 2.7 Pandermite mineralinin özellikleri [3]

| | |
|--|---|
| Kimyasal Formülü | $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| % B_2O_3 içeriği | 49.84 |
| Kristal Sistemi | Triklinik |
| Kristal Biçimi | Nodüler ya da düzensiz kütleler halinde; yumuşak-sert tebeşirimsi ve kompakt |
| Sertlik | 3 – 3.5 Mohs |
| Özgül Ağırlık | 2.42 g/cm ³ |
| Renk ve Şeffaflık | Beyaz |
| Parlaklık | Toprağimsi |
| Ayrılcı Özellikleri | Şekli, mükemmel dilinimi, akkor ateşte erimesi, suda çözünmemesi, asitlerde kolayca çözünmesi |

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

%50.60 B_2O_3 , %13.56 CaO, %9.69 MgO, %26.15 H_2O kimyasal bileşime sahip hidroborasit minerali, bir merkezden ışınsal iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur.

Hidroborasit minerali 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 ışınsal dokulu yumrular ve bunların rasgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir [3].



Şekil 2.7 Hidroborasit mineralinin görüntüsü [8]

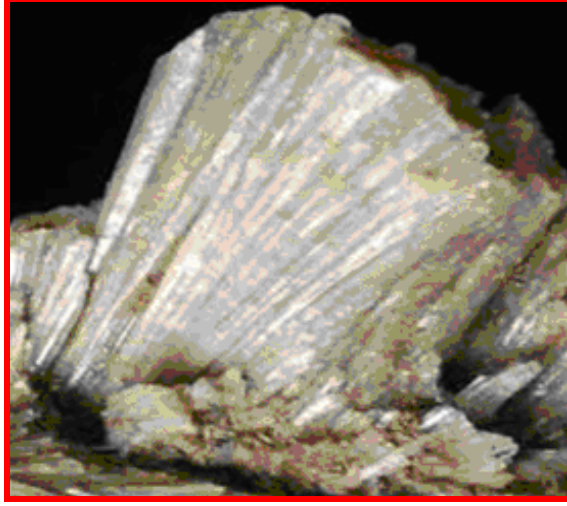
Çizelge 2.8 Hidroborasit mineralinin özellikleri [8]

| | |
|--|--|
| Kimyasal Formülü | $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| % B_2O_3 içeriği | 50.53 |
| Kristal Sistemi | Monoklinik |
| Kristal Biçimi | Uzun, prizmatik kristalli, iğnemsisi; c-ekseni boyunca uzamış; masif, kompakt ve ince taneli; lamelli, lifsi |
| Sertlik | 2–3 Mohs |
| Özgül Ağırlık | 2.167 g/cm^3 |
| Renk ve Şeffaflık | Saf renksiz-beyaz, şeffaf |
| Parlaklık | Cam, telsel kitlelerde ipek |
| Ayrırcı Özellikleri | Kristal formu, dilinimi |

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

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49.6'dır.

Probertit minerali, Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tek düze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (DPT, 2001).



Şekil 2.8 Probertit mineralinin görüntüsü [10]

2.3 Borat Yataklarının Oluşumu

Bor elementi yer kabuğunda ender bulunan ve düzensiz bir şekilde dağılmış olan elementlerden biri olmasına karşın, bazı sınırlı alanlarda ekonomik değere sahip rezervler mevcuttur. Borat mineralleri, çeşitli ortamlarda ve farklı koşullarda oluşmaktadır. En büyük bor yatakları kimyasal çökeltme sonucu kil taşları, çamurtaşı, tuf, kireçtaşı ve benzer gösel tortullarda meydana gelmektedir. Volkanik etkinlik ile ilişkili termal kaynaklar ve hidrotermal çözeltiler borun olası kaynağıdır. Borat oluşumu gösel ortamlar dışında denizel ortamlarda oluşan tuz yatakları içinde de görülmektedir. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar sadece Avrupa'da ekonomik miktarda bulunmaktadır. Magmatik kaynaklardan oluşan bor minerallerinin oluşumu ise granit magmasının kristalleşmesi ile ilgilidir. Bor mineralinin, magma kristalleşirken dışarı atılan su ile uzaklaştığı düşünülmektedir.

Ekonomik olarak en önemli yataklar, orojenik kuşaklardaki tersiyer volkanik aktiviteleriyle çok yakından ilgilidir. Söz konusu yataklar, yakınsayan levha kenarlarına yakın bölgelerde yer almaktadır. Belirtilen bu bölgeler andezitik-riyolitik volkanizma, kurak veya yarı kurak iklimler ve denizel olmayan evaporit ortamları ile karakterize edilmektedirler. Türkiye, ABD, Güney Amerika ve diğer birçok ekonomik borat yataklarının tümü volkanik aktivite ile birlikte bulunan denizel olmayan evaporitlerdir.

Dünya bor cevheri rezervlerinin %72'si 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).

Türkiye rezervlerinin %37'si Bigadiç, %34'ü Emet, %28'i Kırka ve %1'i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların kaya bileşimi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıltası, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur. Tüm bu borat bölgelerinin çevresinde gözlenen volkanik kayalar, borat oluşumu için volkanik faaliyetlerin gerekli olduğunu gösterir (Helvacı, 2003).

Çizelge 2.9 Ticari önemi olan bor mineralleri (Lyday, 2000)

| Mineral | Kimyasal Bileşim | %B ₂ O ₃ | Bulunduğu Yatak |
|------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|
| Kolemanit | Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O | 50.8 | Bigadiç, Emet; ABD |
| Pandemit | CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O | 49.8 | Bigadiç, Sultançayır |
| Üleksit | NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O | 43.0 | Kırka, Emet, Bigadiç; Arjantin |
| Probertit | NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O | 49.6 | Kestelek, Emet; ABD |
| Boraks (Tinkal) | Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O | 36.6 | Kırka, Emet, Bigadiç; ABD |
| Kernit (Razorit) | Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O | 51.0 | Kırka; ABD; Arjantin |
| Szaybelit | MgBO ₂ (OH) | 41.4 | Kazakistan; Çin |
| Borasit | Mg ₆ B ₁₄ O ₂₆ C ₁₂ | 62.2 | Almanya |
| Hidroborasit | CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O | 50.5 | Emet |
| Datolit | CaBSiO ₄ .OH | 24.9 | Kazakistan; Rusya |
| Sassolit | H ₃ BO ₃ | 56.3 | Toskana, İtalya |
| Tinkalkonit | Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O | 47.8 | Kaliforniya, ABD; Türkiye; Arjantin |

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde başta Türkiye olmak üzere ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yoğun olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır (Kılıç, 2004). Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.10 Dünya bor rezervlerinin dağılımı (Kalafatoğlu vd., 2003)

| Ülke | Görünür milyon ton | % | Muhtemel milyon ton | Toplam milyon ton | % |
|------------|-----------------------|-------|------------------------|----------------------|-------|
| Türkiye | 375 | 66.30 | 483 | 858 | 58.20 |
| ABD | 60 | 10.60 | 149 | 209 | 14.20 |
| Kazakistan | 54 | 9.50 | 82 | 136 | 9.20 |
| Rusya | 28 | 5.00 | 112 | 140 | 9.50 |
| Çin | 27 | 4.80 | 9 | 36 | 2.40 |
| İran | 1 | 0.18 | 1 | 2 | 0.14 |
| Sırbistan | 3 | 0.53 | 0 | 3 | 0.20 |
| Şili | 8 | 1.41 | 33 | 41 | 2.80 |
| Bolivya | 4 | 0.71 | 15 | 19 | 1.30 |
| Peru | 4 | 0.71 | 18 | 22 | 1.50 |
| Arjantin | 2 | 0.35 | 7 | 9 | 0.61 |
| Toplam | 566 | 100 | 909 | 1475 | 100 |

2.4 Bor Ürünleri

Bor, teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda daima çeşitli bileşikler şeklinde olup, bileşikler ve bor kimyasalları olarak kullanılmaktadır. Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksek olduğundan, pek çok değişik oksijen bileşiği oluşturmaktadır. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler. Basitten karmaşığa sonsuz sayıda, değişik molekül yapılarına sahip olabilen, bor oksijen bileşimlerine "borat" denir (Yılmaz, 2002).

Bor bileşikleri üç değişik tipte, camsı, bileşik (kil, kum gibi başka malzemelerle karışık) ve tabakalı (çoğunlukla kil tabakalarıyla ardalanmalı) yapıda bulunmaktadır. Endüstriyel amaç için üretilen bor minerallerinin %10'u doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan %90'lık kısmı ise bor cevherlerinden üretilen bor ürünleri ve bileşikleri (rafine ürün) elde etmek için kullanılmaktadır (DPT, 2001).

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).

Bu ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren yöntemler ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan özel bor kimyasalları mevcuttur. Birçok sektörde son ürün olarak kullanılan bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları; elementer bor, bor elyaf, bor karbür, bor halojenür, fluoborik asit, bor nitrür ve sodyum borhidrür olarak sıralanabilir (Kalafatoğlu vd., 2003).

Endüstride kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları göz önünde bulundurularak ham, bor, rafine bor ürünleri ve uç ürünleri olarak 3 şekilde incelenmektedir (Acarkan, 2002).

2.4.1 Ham bor ürünleri

Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça ya da öğütülmüş konsantre halinde pazarlanır ve kullanılır. Bu tür ürünler ham bor ürünleri olarak adlandırılır. Ham bor ürünlerinin mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 2.11’de verilmektedir (Acarkan, 2002).

Çizelge 2.11 Ham bor ürünleri (Acarkan, 2002)

| Ürün Adı | Formülü | Üretildiği Yer |
|------------------------|--|------------------------------|
| Tinkal konsantre | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Türkiye, ABD, Arjantin |
| Üleksit konsantre | $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Türkiye, ABD, Arjantin |
| Kolemanit konsantre | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Türkiye, ABD, Arjantin, Şili |
| Hidroborasit konsantre | $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Türkiye, Arjantin |
| Szaybelit konsantre | $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ | Kazakistan, Çin |

Ham bor ürünlerinin %90’lık kısmı borik asit, boraks pentahidrat ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadırlar (Güyağüler, 2001). Ayrıca, cam elyafı, borosilikat cam, nükleer uygulamalar ve metalurjide de kullanılmaktadırlar (Acarkan, 2002).

2.4.2 Rafine bor ürünleri

Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevlerini oluşturmaktadır. Rafine bor ürünleri başlıca cam, cam elyafı, sabun, deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, tarım, nükleer uygulamalar, metalurji, ilaç, kozmetik, elektronik ve bilgisayar gibi sanayi dallarında kullanılmaktadır.

Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri ve %B₂O₃ içerikleri Çizelge 2.12’de verilmiştir (Kılıç, 2004).

Çizelge 2.12 Rafine bor ürünleri ve %B₂O₃ içerikleri (Acarkan, 2002)

| Ürün Adı | Formülü | % B ₂ O ₃ |
|--------------------|---|---------------------------------|
| Boraks pentahidrat | Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O | 47.8 |
| Boraks dekahidrat | Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O | 36.5 |
| Susuz boraks | Na ₂ B ₄ O ₇ | 69.3 |
| Borik asit | H ₃ BO ₃ | 56.5 |
| Susuz borik asit | B ₂ O ₃ | 100.0 |
| Sodyum perborat | NaBO ₃ .4H ₂ O | 22.0 |
| Sodyum metaborat | NaBO ₂ | 64.2 |
| Sodyum oktaborat | Na ₂ B ₈ O ₁₃ | 81.8 |

2.4.2.1 Boraks dekahidrat (Na₂B₄O₇.10H₂O)

Tinkal olarak da isimlendirilen ve sodyum tetraborat dekahidrat bileşiminde olan boraks, endüstride çok kullanılan bir bor ürünü olduğu gibi tabiatta büyük rezervler halinde bulunan bir bor mineralidir. Rafine boraks, doğal olarak bulunan boraks mineralinden, kernitten, kolemanit, üleksit ve pandermite gibi kalsiyum boratlardan veya boraks içeren göl sularından elde edilir [11]. Boraks, Bandırma Boraks Üretim Tesisi’nde tinkal mineralinin rafinasyonu sonucu üretilmektedir. Tesis tinkal çözme, flokülasyon, pelet, filtre, kristalizatör, santrifüj, kurutucu ve torbalama bölümlerinden oluşmaktadır. Tinkal konsantresi bir nakil bandı vasıtasıyla pelet flokülasyon ünitesine beslenir. Ünite tinkal konsantresinin sıcak ana çözeltide çözülmesi, çözünmeyen katıların elenerek ayrılması, çözelti içindeki killerin polietilen oksit ve flokulant ilavesiyle çöktürülerek peletlenmesi, oluşturulan peletlerin helezonda ayrılması ve ayrılan peletlerin sıkılarak katı halde atılması şeklindedir. Çözülen şarj çözeltisinin berrak kısmı filtreden geçirilir, kristallendirme işlemi için kristalizatöre gönderilir. Kristal boraks ana çözeltiden santrifüjlenerek ayrılır. Nemli kristaller kurutucuda kurutulduktan sonra torbalara konularak satışa hazır hale getirilir (DPT, 2001).

2.4.2.2 Boraks pentahidrat (Na₂B₄O₇.5H₂O)

Boraks pentahidrat veya sodyum tetraborat pentahidrat bazik yapıda rombohedral kristalli tinkalkonit olarak da adlandırılan bir bor bileşimidir. Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat,

boraksın dehidrasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur. Boraks üretiminin kristalleşme safhasında, ortamın şartları değiştirilerek sodyum tetraborat pentahidrat elde edilebilir. Doymuş boraks çözeltisi 60-65°C'nin üstünde tutularak karıştırılırsa pentahidrat kristalleri elde edilir. Kristaller aynı sıcaklıkta dekantasyon veya santrifüj yoluyla ayrılır ve kurutulur. Ana çözelti ise tekrar devreye sokulur. Pentahidrat genellikle buharlaştırma metodu ile boraks üretiminde bir yan ürün olarak alınır. Konsantre edilmiş ve 5-6 molekül suyu uçurulmuş boraks cevheri veya konsantre kernit cevheri de ham pentahidrat olarak "Razorit 46" adıyla pazarlanmaktadır [11].

2.4.2.3 Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Susuz sodyum tetraborat, boraksın kademeli olarak ısıtılıp kristal suyunun uçurulması yoluyla elde edilir. Boraks öğütüldükten sonra iki kademede 370°C'ye kadar ısıtılır. Bu kavurma işlemi döner fırınlarda yapılır. Birinci kademede boraks 4-5 molekül, ikinci kademede ise 2-3 molekül kristal suyunu kaybeder. Kavrulduktan sonra daha 2-4 molekül kristal suyu ihtiva eden boraks üstten brülörlerle ısıtılan özel potalarda ergitilir. Ergimiş tetraborat çok tahrip edici bir madde olduğu için işlem ergitildikten sonra katı hale getirilmiş bir tetraborat tabakası üstünde yüzeye direkt alev gönderilerek yapılır. Ergimiş ürün potalara alınıp soğutulduktan sonra kırılır ve işlem sonunda karışmış olabilecek demir manyetik ayırıcılarla ayrılır [11].

2.4.2.4 Borik asit ($\text{B}(\text{OH})_3$)

Borik asit, borik oksidin hidrate yapıları olarak; ortoborik asit ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ veya H_3BO_3) ve metaborik asit ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya HBO_2) şeklinde incelenebilir. Sanayide en çok kullanılan ve ticari önemi bulunan borik asidin kimyasal adı ortoborik asittir ve doğada sasolit minerali olarak da bulunabilir (Ullman, 1974). Çizelge 2.13'de ortoborik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

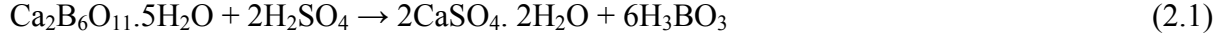
Çizelge 2.13 Ortoborik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ullman, 1974).

| | | | |
|------------------------|------------------------|--------------------------|---|
| Formül ağırlığı | 61.83 g/mol | Çözünme ısısı | +22.2 kJ/mol |
| Erime noktası | 169°C | Kimyasal bileşimi | %56.3 B_2O_3 , %43.7 H_2O |
| Özgül ağırlığı | 1.44 g/cm ³ | Oluşum ısısı | -1089 kJ/mol |

Borik asit endüstride en çok kullanılan bor ürünlerinden biridir. Doğada bulunan herhangi bir bor cevherinin, mineral asitlerden biri ile reaksiyonuyla üretilir ve granüle veya kristalize

olarak pazarlanır.

Kolemanitten borik asit üretim yönteminde, kolemanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sülfürik asit (H_2SO_4) eklenerek (2.1) denklemine göre H_3BO_3 ve jips ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) elde edilmektedir (DPT, 2001).



Kolemanit cevheri kavrulduktan ve öğütüldükten sonra aside dayanıklı tanklar içinde H_2SO_4 ile işlem görür. Ortamın sıcaklığı 90°C 'de tutulur. Meydana gelen CaSO_4 'ün kolemanit taneleri etrafında toplanıp reaksiyona engel olmaması için karıştırmanın hızlı olması gerekir. Karışıma asit fazlasını nötralize etmek için kireç, demiri okside etmek için permanganat, berraklaştırıcı olarak da aktif karbon ilâve edilir. Sıcaklığı muhafaza edilerek karışım basınçlı filtrelerden süzülür. Süzüntü kristalizatörlere alınarak ham borik asit kristallendirilir. Çözme ve kristallendirme işlemleri tekrarlanıp ürün saflaştırılır. Çözeltideki borik asit konsantrasyonu değiştirilmek suretiyle istenen tane iriliğinde kristaller elde edilir. Diğer kalsiyum boratlardan borik asit üretimi de benzer metodlarla yapılır [11].

Boraks ve kernitten borik asit üretim yönteminde ise cevher kırıldıktan sonra bir ön zenginleştirmeye tabi tutulur ve gang minerallerinin büyük bir kısmından temizlenir. Konsantre cevher suda çözüldükten sonra sürekli olarak karıştırılmak suretiyle %78'lik H_2SO_4 ile muamele edilir. Ortamdaki demir, kalsiyum klorür veya hipokloritle oksitlenir ve asit fazlası kireçle nötralize edilir. Çözelti konsantre edilerek vakum kristalizatörlerinde borik asit kristalleştirilir. Çözme ve kristallendirme işlemleri tekrarlanarak ürün saflaştırılarak kurutulur ve daha sonra ambalajlanır. Ana çözültiden ise buharlaştırma yoluyla Na_2SO_4 üretilir [11].

2.4.2.5 Susuz borik asit (B_2O_3)

Ticari bor oksit, susuz borik asittir ve %1 su içerir. Borik asidin önce suyunu kaybederek metaborik asite dönüşmesiyle ve daha sonra metaborik asidin dehidrasyona uğramasıyla bor oksit üretilmektedir. Bor oksit en derişik bor kaynağı olarak, birçok özel bor kimyasallarının üretiminde ağırlık olarak %56.28 B_2O_3 içeren H_3BO_3 yerine proses sırasında ürünün kalitesini etkileyen su buharı çıkmaması nedeniyle kullanılmaktadır (TMMOB, 2003).

Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca pek çok organik reaksiyonun katalizörü ve pek çok bor bileşiginde başlangıç maddesidir (Evcin, 2007).

2.4.2.6 Sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Sodyum perborat; tetrahidrat, trihidrat, monohidrat ve anhidrat olarak sodyum oksoborat veya sodyum perborat ticari adı ile pazarlanmaktadır. Sodyum perborat genellikle tetrahidrat yapısındadır. Sodyum perborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), $0.65\text{-}0.9 \text{ g/cm}^3$ dökme yoğunluğunda ve $0.1\text{-}1.0 \text{ mm}$ tane boyutunda beyaz toz halindedir. Soğuk ve kuru ortamda depolandığında aktif oksijenin yıllık azalma hızı %1'dir. Bozunma yüksek sıcaklık ve yüksek nemli ortamda hızlanmaktadır. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun uygun olmayan koşullarda depolanması sonucu trihidrata ($\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dönüşür. Sodyum perborat tetrahidrat ve trihidrat ancak 15°C 'nin altındaki sıcaklıklarda bozunmadan depolanabilmektedir. Sodyum perborat tetrahidrat ve monohidrat, aktif oksijen kaynağı olarak ağartıcılarda, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca, tekstil endüstrisinde, diş hekimliği uygulamalarında, mum, reçine, tutkal ve sünger sanayisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Koroğlu vd., 2003).

2.4.2.7 Sodyum metaborat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Sodyum metaborat, tetrahidrat, dihidrat ve susuz olmak üzere üç sınıfta incelenebilir (Perry, 1995). Sodyum metaborat tetrahidrat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kristalleri triklinikdir ve özgül ağırlığı 1.743 g/cm^3 'dür. $\text{B}(\text{OH})_4^-$ iyonları içeren $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülü X-ışını çalışmalarına göre bağ yapısını en iyi temsil eden formüldür. Sodyum metaborat tetrahidrat ticari olarak, boraks ve sodyum hidroksit içeren bir çözeltinin 30°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kristallenmesi ile elde edilmektedir.

Sodyum metaborat dihidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalleri triklinikdir ve özgül ağırlığı 1.909 g/cm^3 'tür. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $53.6\text{-}105^\circ\text{C}$ arasında metaboratın sulu çözeltilerinden kristallendirilir. Çözelti hızlı bir şekilde soğutulduğunda süzmesi çok güç olan küçük iğne şekilli kristaller oluşur. Büyük kristaller $54\text{-}80^\circ\text{C}$ 'de yavaş kristallendirme ile yaklaşık birkaç günde oluşur. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oda sıcaklığında yavaşça suyunu kaybeder ve ısıtıldığında yapışkan hale gelir. Susuz sodyum metaborat ise $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun 350°C 'ye ısıtılması ile oluşur (Ullmann, 1974).

Sodyum metaborat (NaBO_2), sodyum perborat tetrahidratın ticari olarak üretiminde, fotografik ve tekstil kimyasallarında, deterjan, temizleyici ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Garret, 1998). Ayrıca hidrojen depolama ortamı olan sodyum borhidrürün üretiminde bor kaynağı olarak kullanılmaktadır (Goerring vd., 1964; Cooper, 1973; Hale vd., 1990; Li vd., 2003; Kojima vd., 2003).

2.4.2.8 Disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Disodyum oktaborat tetrahidrat, $\text{Na}_2 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, uygulama alanlarına göre farklı ticari isimlerle pazarlanmaktadır. Bunlar; borlu gübre olarak kullanılan Solubor, kereste korunmasında böcek ve mantar öldürücü olarak kullanılan Timbor ve alev önleyici malzeme olarak kullanılan Polybor adını alırlar. İnce pudra şeklinde piyasaya sürülen Solubor, borlu gübre olarak toprakta direkt olarak kullanılır. Solubor, su içerisinde hızlı çözüldüğü ve çözelti halinde uygulanabildiği için kullanım kolaylığı açısından daha çok tercih edilir. Borun çözünebilirliği yüksek olduğu için, yağmur suyuyla topraktaki bor yıkanır ve bu nedenle toprakta bor eksikliği doğar. Solubor; kumlu, gevşek yapılı veya bor azlığı olan topraklarda kullanılmaktadır (TMMOB, 2003).

2.4.3 Uç ürünler

Bor uç ürünleri ham ve rafine ürünlerden ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle üretilmektedirler. Ham ve rafine bor ürünlerine göre üretilen uç ürün sayısı daha fazla sayıdadır. Belli başlı uç ürünleri arasında elementer bor, bor karbür, bor nitrür ve bor alaşımları (demirli, nikelli ve kobaltlı) sayılabilir (Addemir, 2002; Güyagüler 2001).

2.4.3.1 Amorf bor

Günümüzde askeri amaçlı olarak karakteristik yeşil renkli hedef aydınlatma malzemesi ve roketlerde ateşleyici olarak kullanılmaktadır. Amorf bor, bor karbürün KBF_4 ile beraber ergimiş tuz rafinasyon elektrolizi ile elde edilmektedir (Addemir, 2002).

2.4.3.2 Kristalin bor

Oda sıcaklığında yarı iletken bir malzeme olan kristalin bor, wolfram filament üzerinde bor triklorürün hidrojen gazı altında ayrıştırılması ile üretilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise metal gibi elektriği iyi iletir ve 2180°C 'de ergirken 3650°C 'de kaynamaktadır. Metal borülerin hazırlanmasında, lazer teknolojisinde ve yarı iletken malzemelerde dapont element olarak kullanılmaktadır (Addemir, 2002).

2.4.3.3 Bor fiberleri (Cam elyaflar)

Bor fiberleri borun kimyasal buharının çok ince bir tungsten, karbon veya titanyum teli üzerinde yoğunlaştırılması ile üretilmektedir. Çok sağlam ve dayanıklı bir takviye malzemesi olmasına rağmen, yüksek yoğunluğu ve yüksek maliyeti kullanımını sınırlandırmaktadır [12].

Günümüzde cam elyafın tekstil, izolasyon ve optik tipi olmak üzere üç çeşit üretimi mevcuttur. Tekstil tipi cam elyaf; yüksek çekme ve çarpma direncine sahip, ateşe karşı dayanıklı, ağırlıkça hafif, kimyasal reaksiyonlara karşı dirençli ve ucuza mal edilebilen bir malzemedir. Hem dokuma amaçlı olarak, hem de cam elyaf (kompozit) oluşturmak için kullanılabilir. Otomotiv sanayinde, elektronik ve inşaat sektöründe, deniz ulaşım araçlarında, sıhhi tesisatlarda, duvar kaplamalarında, alev geciktirici örtülerde, yüzme havuzlarında yayalar için köprülerde, kapı imalatında, boru yapımında yakıt tanklarında, kimyasal depolarda, tarımsal aletlerde, endüstriyel makinalarda ve takviyeli polyester üretiminde kullanılmaktadırlar. İzolasyon tipi cam elyaf ise ısı yalıtıcı olarak binaların çatı, tavan ve duvarlarına döşenir; zeminlerin altındaki ve tavanların üstündeki boşluklarda, odalar arasındaki bölme duvarlarda akustik izolasyon olarak; boru, kazan, tank kaplamalarında ve otomobillerin izolasyon panellerinde kullanılır (TMMOB, 2003).

2.4.3.4 Bor karbür (B₄C)

Borun en stratejik ve ara hammaddesi niteliğinde olan bu malzemenin en önemli özelliği, elmastan sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ile diğer bor ürünlerinin üretiminde ara hammadde olarak kullanılabilir. Ayrıca nötron absorpsiyon kabiliyeti de vardır. Ark ocağında veya rezistanlı fırınlarda borik asidin veya B₂O₃'ün karbonla reaksiyonu sonucunda üretilmektedir (Addemir, 2002; Acarkan, 2002).

2.4.3.5 Bor nitrür (BN)

Beyaz grafit olarak da tanımlanan bor nitrür, borik asit ve amonyağın yüksek sıcaklık altında reaksiyonu ile üretilir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı ve oksidasyon direnci yüksek bir malzeme olan bor nitrür, hegzagonal ve kübik sistemde kristalleşebilen bir bor bileşiğidir. Hegzagonal bor nitrür yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür ise elmas sertliğinde bir üründür ve suni elmas olarak da adlandırılmaktadır. Hegzagonal bor nitrürün yüksek sıcaklık ve basınçta preslenmesi ile üretilmektedir (Addemir, 2002; Acarkan, 2002).

2.4.3.6 Fluoborik asit (HBF₄)

Fluoroborik asit genellikle hidroflorik asit ve borik asidin (2.2) ekzotermik reaksiyonuna göre üretilmektedir.



Yaygın olarak kullanılan fluoborat tuzlarının çoğu metal oksitlerin, hidroksitlerin veya karbonatların flourobolik asit ile reaksiyonuyla elde edilmektedir. Ayrıca fluoborat tuzları, BF_3 ile HF , BrF_3 veya SO_2 gibi inert çözücülerle reaksiyonuyla da üretilebilmektedir. Flourobolik asit öncelikle fluoborat tuzların üretiminde ve kaplama banyolarında kullanılmaktadır (Ullmann, 1974).

2.4.3.7 Sodyum borhidrür (NaBH_4)

Özel bor kimyasalları içinde önemli bir potansiyele sahip olan NaBH_4 çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. NaBH_4 , çeşitli organik ve inorganik prosesler için indirgeyici olarak, selüloz ağartmada ve metal yüzeylerin temizlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, NaBH_4 fazla miktarda yoğunlaştırılmış hidrojenin güvenli olarak taşınmasında ve depolanmasında kullanılan önemli bir bor bileşiğidir (Bilici, 2004).

2.4.3.8 Ferrobor

Ferrobor, çeliği bor ile alaşımlandırmada ve trafo çekirdeklerinde amorf malzeme olarak kullanılmaktadır. Nikelli ve kobaltlı bor alaşımları da yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde kullanılmaktadır. Bu alaşımlardan üretilen teller, EKG gibi cihazların sensörlerinin üretiminde tercih edilmektedir (Addemir, 2002; Acarkan, 2002).

2.4.3.9 Çinko borat ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$)

Borik asit ve çinko oksidin sıcaklık altında belli bir karıştırma hızıyla reaksiyona girmesiyle üretilen çinko borat, alev geciktirici olarak kullanılan kristal yapıda bir bor bileşiğidir. Ayrıca, alümina trihidrat, magnezyum hidroksit, kalay oksit ve melaminlerde performans geliştirici olarak da kullanılmaktadır. Birden fazla kimyasal formülle formülüne edilebilen çinko boratın ticari olarak en yaygın kullanılan çeşidi $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahiptir (Tokmak, 2004).

2.4.3.10 Magnezyum Diborit (MgB_2)

Bor ve magnezyum elementlerinden sentezlenen magnezyum diborit, tane sınırları boyunca mükemmel bir iletkenlik gösterir. Basit stokiometrik bir bileşik olup sentez edilmesi çok kolay ve ucuzdur. MgB_2 sentezleme yöntemleri; amorf bor tozuna Mg buharı nüfuz etmesi, tüp içinde toz yöntemi, ince film metodu, fiziksel ve kimyasal çökeltme ile metal alt tabaka üzerine daldırma kaplama ile bileşik oluşturmaktır. Süper iletken MgB_2 magnetik enerji depolama sistemleri, motorlar, jeneratörler, transformatörler, bilgisayar parçaları, hızlı trenler,

çok hassas magnetik alan, akım ve voltaj ölçmede kullanılmaktadır (Kaya vd., 2006).

2.4.3.11 Boranlar

Enerji hammaddesi olarak ve buna dayalı teknolojilerde kullanılan borun bileşiklerinden olan boranlar, B_nH_{n+4} yapısındaki bor hidrürlerin genel adıdır. En önemlileri; B_2H_6 diboran (Tellür (Te)-65.5°C, Terbiyum (Tb)-92.5°C), B_5H_9 pentaboran (Te-45.8°C, Tb-58.5°C) ve $B_{10}H_{14}$ dekaborandır (Te 98.8°C, Tb 213°C). Boranlar çeşitli yöntemlerle üretilebilirler. Bunlar;

- 1) $NaBH_4$ 'ün bor florür ile reaksiyonu
- 2) $NaBH_4$ 'ün asitlerle (H_2SO_4) etkileşimi
- 3) Bor halidin (BCl_3), H_2 ile 450°C'de Cu-Al katalizator üzerinde hidrürleşmesi
- 4) Boroksidin H_2 ortamında Al/ $AlCl_3$ yardımı ile doğrudan redüksiyonudur.

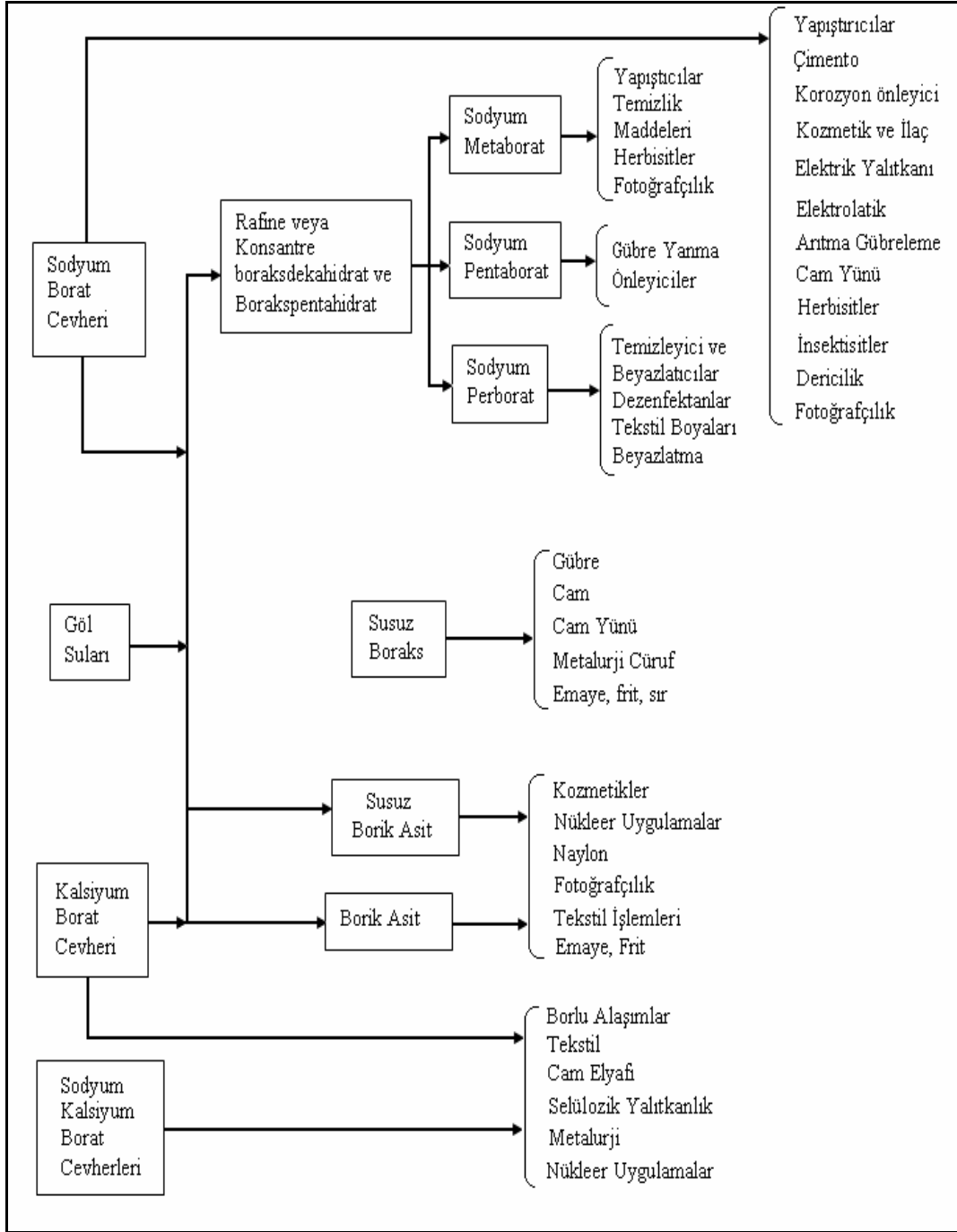
Termal stabilitesi yüksek boranlar ise; diboranların 120–240°C sıcaklıkları arasında H_2 vererek pirolizi ile üretilmektedirler (TMMOB, 2003).

2.5 Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve ürünleri endüstrinin değişik kesimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok fazla kullanım alanına sahip olması, borun ham ve rafine edilmiş ürünlerinin üretiminin son yıllarda hızlı bir biçimde artmasına neden olmuştur (Helvacı, 2004). Bor bileşikleri ve diğer bor bileşiklerinin kullanım alanları sırasıyla Şekil 2.9 ve Çizelge 2.14'de verilmektedir.

2.5.1 Cam ve cam elyafı sanayii

Günümüzde üretilen borun %40'ı cam ve fiberglas sanayinde tüketilmektedir. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır. Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Her türlü yalıtımdan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılan cam elyafının temel hammaddelerinden birini bor oluşturur. Cam elyafına bor katıldığında liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini arttırır. Böylece cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Çeşitli metaller ile giydirilmiş fiberglas türleri; mikroçiplerde, fiber optik kablolarda ve buna benzer birçok elektronik parçanın üretiminde kullanılmaktadır (Acarkan, 2004).



Şekil 2.9 Bor bileşikleri ve kullanım alanları (Sümer, 2004)

Çizelge 2.14 Diğer bor bileşikleri ve kullanım alanları (Sümer, 2004)

| Bor Bileşikleri | Kullanım Alanları |
|---|--|
| İNORGANİK BORATLAR | |
| Alüminyum Borat ($Al_4B_4O_{12} \cdot 3H_2O$) Amonyum Pentaborat ($(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$) Amonyum tetraborat ($(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) Disodyum Oktaborat ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$) | - Cam ve seramik endüstrileri - Bor kimyasallarında ara ürün, elektrolitik yoğunlaştırıcı, kağıt kaplama - Üre-formaldehit reçine üretimi, yanmaz eşya üretimi - Kereste ve diğer selülozik maddelerde yanma önleyici, püskürtme ekin gübresi, kerestelerin korunması |
| BOR HALOJENLERİ | |
| Bor triflorür (BF_3) Bor tribromür (BBr_3) | - Katalizör - Geliştirme, araştırma ve elektronik endüstrisi |
| REFRAKTER BOR BİLEŞİKLERİ | |
| Bor Karbür (B_4C) Bor Nitrür (BN) Bor fosfür (BP) | - Araştırma, nükleer zırh, aşındırıcı, kimyasal maddeler ve takviye edici - Geliştirme-aşındırıcı olarak - Araştırma |
| BOR | |
| Elementel Bor (B) Bor-10 izotopu | - Araştırma, piroteknikler - Nükleer savunma |
| BOR ALAŞIMLARI | |
| Ferrobör (Fe-B) | - Dökümhanelerde ve çelik yapımında katkı maddesi pik demir, yumuşak demir yapımında |
| BOR HİDRÜRLER | |
| Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$) Lityum Borhidrür ($LiBH_4$) Potasyum Borhidrür (KBH_4) | - Hidrojen depolama ortamı olarak, metal kaplama polimerizasyon katalizörü, plastik ve lastik için köpürtücü, çeşitli organik ve inorganik prosesler için indirgeyici - Roket yakıtı, organik reaksiyonlarda katalizör organik indirgeyici, hidrojen kaynağı ve araştırma -Araştırma, hidrojen kaynağı, organik indirgeyici. |
| BORANLAR | |
| Amin Boranlar Diboran (B_2H_6) | - İndirgeyici, fotoğrafçılık, ilaç ve kaplama endüstrileri - Bor karbür ve borhidrür yapımında ilk madde, jet ve roket yapımı için katalizör |

2.5.2 Seramik sanayi (emaye, frit ve sır)

Sırın kıvamlılığını ve yüzey gerilimini düşürmesi, parlaklığını ve saydamlığını arttırması nedeniyle bor bileşikleri, seramiklerin sırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, bazı bor bileşikleri emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltmaktadır (Acarkan, 2004).

2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayii

Dünya bor tüketiminin yaklaşık %20'si sabun ve deterjan gibi temizlik ürünlerinin üretimine yöneliktir. Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10–20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Bu sanayide kullanılan bor bileşikleri güçlü beyazlatıcı, etkili bir ağartıcı ve antibakteriyel özelliktedirler (DPT, 2001).

2.5.4 Tekstil sanayii

Tekstil yıkamalarında, boya ve temizlenmesinde, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde olarak, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, kumaş boyalarını koruduğu için kumaş boylarında ve apre işleminde kullanılmaktadır [3].

2.5.5 Metalurji sanayi

Bor ve bileşikleri metalik malzemelerde kullanıldıklarında yüksek ısıya dayanım, yüksek mukavemet, yüksek manyetik geçirgenlik, yüksek elastiklik, yüksek yüzey koruma, yüksek kronojik sıcaklığa dayanım, yüksek iletkenlik, yüksek aşınma ve korozyona dayanım, yüksek ısı transferi, yüksek soğurma, yüksek yapışma ve tutunma gibi özellikleri malzemeye kazandırmaktadırlar (Çalık, 2004).

2.5.6 Tarım sektörü

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesine yardımcı olmak veya gelişimini önlemek amacıyla kullanılmaktadırlar. Bitkiler için genelde düşük konsantrasyonlarda gereklidir ve bu konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptir. Bor eksikliği görülen bitkilerde çeşitli dokuların meydana geliş ve gelişmelerinin normal olarak gerçekleşmesi engellenmekte, ürün kalitesi ve verimi azalmaktadır. Bitkilerin su düzeni bozulmakta ve karbonhidrat iletimi zorlaşmaktadır. Ayrıca, bor yabancı otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (Uygan vd., 2004).

2.5.7 Nükleer sanayii

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürleri ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık olarak herbir bor atomu bir

nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleriyle soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında B_{10} kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (DPT, 2001).

2.5.8 Sağlık sektörü

BNCT yöntemi kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Bu yöntemin esası borun ilaç formu olan p-bronofenilalanin tümörlü dokuya verildikten sonra, hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine dayanmaktadır ve sağlıklı dokuya zarar vermemektedir. Böylelikle çok tehlikeli ve riskli olduğu bilinen ameliyatların riskini ortadan kaldırır (Ornat vd., 2004).

2.5.9 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar, selülozik maddelere ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ayrıca çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gibi bor bileşikleri de plastik malzemelerde yanmayı önleyici olarak kullanılmaktadırlar [3].

2.5.10 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 (DPT, 2001). Ayrıca son günlerde, özellikli bir bor bileşiği olan $NaBH_4$ hidrojen depolama ortamı olarak büyük bir önem kazanmıştır. $NaBH_4$ 'ün yapısında bulunan hidrojen katalitik olarak elde edilip yakıt pilinde kullanılarak enerjiye dönüştürülebilir.

3. SODYUM BORHİDRÜR (NaBH₄)'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler içerisinde en çok bilineni, ticari öneme sahip NaBH₄'dür (Bilici, 2004).

NaBH₄, birçok organik maddenin sentezlenmesinde, ilaç üretim proseslerinde, atık su arıtımında ve kağıt hamurunun ağartılmasında kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak, NaBH₄ hidroliz reaksiyonu ile hidrojenin üretilmesinde ve depolanmasında kullanılmaktadır (Wu vd., 2004).

3.1 NaBH₄'ün Genel Özellikleri

NaBH₄ kuru havada kararlı bir alkali metal borhidrür iken nemli havada çok yavaş reaksiyon verir. Vakum altında 400°C'nin üstündeki sıcaklıklara ısıtıldığında yapısında fark edilir derecede bir bozunma gözlenmez. Yüksek sıcaklıklara ısıtılmadığı sürece havada yanmaz ve suda oldukça iyi çözünür. Su ile reaksiyona girdiğinde yapısında bulunan hidrojeni serbest bırakır. Suyun sıcaklığı, oda sıcaklığında veya oda sıcaklığının daha da altındaki bir sıcaklıkta ise hidrojenin serbest bırakılması yavaştır (Schlesinger vd., 1950). NaBH₄'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 NaBH₄'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004)

| | |
|---|---------------------------------|
| Kimyasal Formülü | NaBH ₄ |
| Molekül ağırlığı, (g/mol) | 37.84 |
| Teorik H₂ içeriği, (%ağırlıkça) | 10.6 |
| Entropi, (J.mol⁻¹.K⁻¹) | 101.3 |
| Isı kapasitesi (25°C), (J.K⁻¹.h) | 86.8 |
| Kristal yapısı | Yüzey merkezli kübik (a=6.15 Å) |
| Erime noktası (°C), (2-6 atm H₂ basıncında) | 500 |
| Bozunma sıcaklığı (°C), (vakum altında) | 400 |
| Oluşum entalpisi (25°C), (kJ.mol⁻¹) | -188.6 |
| Oluşum Gibbs enerjisi (25°C), (kJ.mol⁻¹) | -123.9 |

NaBH₄'ün farklı çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 3.2'de verilmiştir. NaBH₄ hidroksi veya amin grubu içeren son derece polar olan bileşiklerde çözünmektedir. Sulu ortamdaki

çözünürlüğü, çözeltinin alkalitesi arttıkça azalır ve pH=13 civarında sulu çözeltilerde hidroliz çok yavaştır. Dihidrat formundaki NaBH_4 , su içinde 36.4°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kristallenmekte ve bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda susuz hale gelmektedir [13].

NaBH_4 'ün çözünmediği durumlarda indirgemeyi etkilemek için organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilmektedir. Genel olarak NaBH_4 'ün her molü için iki mol su eklenmelidir. Bu yöntem çok yüksek molekül ağırlıklı alkolle etkili olduğunu kanıtlamaktadır. Ancak bazı durumlarda, tetraetilamonyum borhidrit gibi organik bor hidritler oldukça yüksek çözünürlükleri nedeniyle daha etkili olmaktadır [13].

NaBH_4 sıvı amonyak ve düşük alifatik aminlerde çözünmektedir. İzopropilaminin borhidrürün geri kristallendirilmesi ve ekstraksiyonu için uygun olduğu tespit edilmiştir. NaBH_4 , soğuk suda fazla bir miktar hidrojen oluşumu gözlenmeden çözünür ve dihidrat olarak ($\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak sulu çözeltilerden geri kazanılabilir. Ayrıca, vakum altında dihidrattan su uzaklaştırılarak yüksek saflıkta NaBH_4 elde edilebilir (Schlesinger vd^a., 1953).

Sıcaklık artışıyla NaBH_4 'ün sulu çözeltisindeki kararlılığı azalmaktadır. Bu durum daha fazla kostik ilave edilerek veya NaBH_4 konsantrasyonu artırılarak engellenebilmektedir. NaBH_4 asidik alkol ve metanol, etanol, etilen glikol gibi düşük molekül ağırlıklı birincil alkolde kararlı değilken isopropanol, t-butanol ve 2 etilhekzanol gibi ikincil ve üçüncül alkolde kararlıdır. Düşük alkoldeki kararsızlığı, sulu çözeltilerde olduğu gibi baz eklenerek ortadan kaldırılmaktadır [13].

NaBH_4 'ün suya karşı reaktifliği büyük ölçüde çözeltinin pH'ı ve sıcaklığına bağlıdır. Soğuk suda oldukça kararlı olan NaBH_4 çözeltisine asit eklenmesi teorik hidrojen miktarının hızlı bir şekilde serbest kalmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda ise hidrolizi asit eklemesi olmadan hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ayrıca NaBH_4 'ün hidrolizi belirli metal tuzlarının küçük miktarlarıyla katalizlenebilmektedir. Bunun için kobalt tuzları oldukça etkilidir (Schlesinger vd^a., 1953).



Havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayarak yavaşça bozunmakta ve hidrojen ile sodyum metaborata dönüşmektedir. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur.

Çizelge 3.2 NaBH₄'ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü [13]

| Çözücü | Sıcaklık (°C) | Çözünürlük (g/100 g solvent) |
|--|--------------------------|---|
| Su | 0 | 25 |
| | 25 | 55 |
| | 60 | 88.5 |
| Sıvı amonyak | -33.3 | 104 |
| Metilamin | -20 | 27.6 |
| Etilamin | 17 | 20.9 |
| n-Bütilamin | 28 | 4.9 |
| Piridin | 25 | 3.1 |
| Dimetilformamid | 20 | 18 |
| Etilendiamin | 75 | 22 |
| Asetonitril | 28 | 2 |
| Etanol | 20 | 4 |
| Etilen glikol mono etil eter | 25 | 16.7 |
| Dietilen glikol mono etil eter | 25 | 16.3 |
| Etilen glikol dimetil eter (monoglim) | 20 | 0.8 |
| Dietilen glikol dimetil eter (diglim) | 25 | 5.5 |
| | 45 | 8 |
| | 75 | 10 |
| Trimetilen glikol dimetil eter (triglim) | 25 | 8.7 |
| | 50 | 8.5 |
| | 100 | 6.7 |
| Tetrahidrofur | 20 | 0.1 |
| Dimetil sulfoksit | 25 | 5.8 |

3.2 NaBH₄'ün Üretim Yöntemleri

Borhidrür bileşikleri ilk kez 1930'lı yılların sonunda Chicago Üniversitesi çalışanları tarafından üretilmiştir. Devam edilen çalışmalarla savaşta kullanılmak üzere uranyum heksafloride alternatif olarak uranyum borhidrür üretilmiştir.



Daha sonraki çalışmalarda, bazı araştırmacılar roket motorlarında potansiyel itici ve sinyal balonlarında H₂ kaynağı olarak NaBH₄'ün kullanımını incelemiştir (Schlesinger vd., 1953).

NaBH₄ üretimi ile ilgili birçok yöntem bulunmasına rağmen Schlesinger Prosesi ve Alman Bayer AG Firması tarafından uygulanan yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedir (Amendola vd., 2002; Amendola vd., 2003).

3.2.1 Schlesinger prosesi

Schlesinger prosesinde borik asit (B(OH)₃), metanol (CH₃OH) ile reaksiyona sokularak trimetil borata (B(OCH₃)₃) dönüştürülmekte ve trimetil borat sodyum hidrür (NaH) ile indirgenerek NaBH₄ elde edilmektedir (Schlesinger vd.^b, 1953).

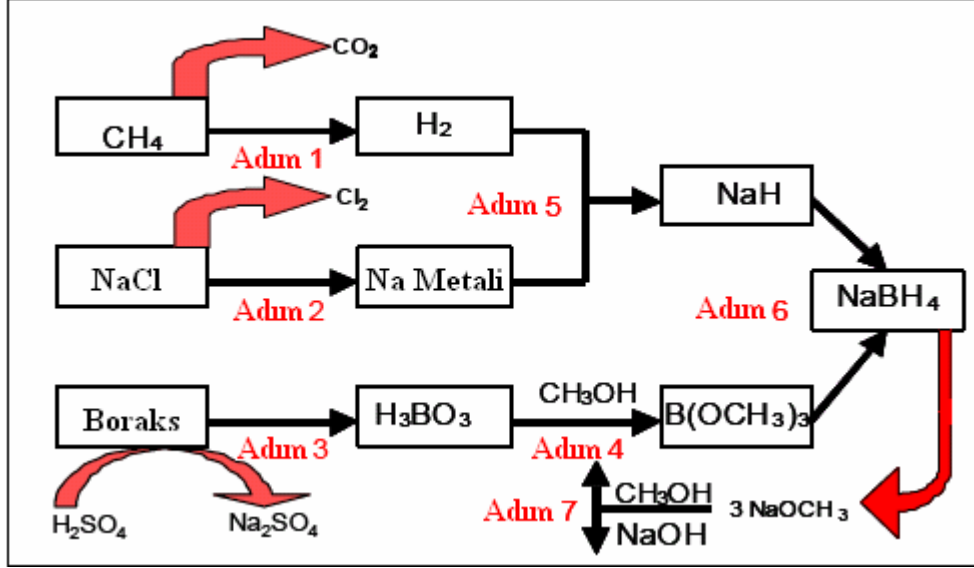


Tüm NaBH₄ üretim prosesi hammaddelerin üretimiyle birlikte aşağıda verilen 7 adımdan oluşmaktadır (Şekil 3.1).

1. H₂ oluşturmak için CH₃OH buharının geri kazanılması
2. Na metalini elde etmek için NaCl'nin elektrolizi
3. B(OH)₃ üretimi için boraksın saflaştırılması
4. B(OH)₃'ün metanollü B(OCH₃)₃ dönüştürülmesi
5. NaH üretimi için Na metalinin H₂ ile reaksiyonu
6. NaBH₄ üretimi için NaH ve B(OCH₃)₃ reaksiyonu
7. Yan ürün olan sodyum metoksidin (NaOCH₃) metanole geri dönüşümü

Bu proseste 1 mol NaBH₄ üretmek için 4 mol Na ihtiyaç duyulması, prosesin ekonomisini olumsuz yönde etkilemektedir. Stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün NaOCH₃'e dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini engellemektedir. Ayrıca, hem metalik Na hem de NaH'ın suyla hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı açığa çıkarmaları nedeniyle bu kimyasalların su ile temasları önlenmeli ve reaksiyonun mutlaka inert gaz ortamında

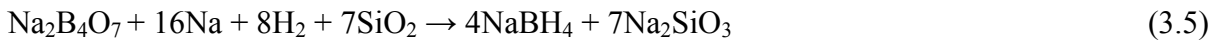
yapılması gerekmektedir. Su ve sodyum arasında patlayıcı olabilecek reaksiyonların önlenmesi için özel mühendislik ve güvenlik tedbirleri gerekmektedir (Wu vd., 2004).



Şekil 3.1 NaBH₄ üretim prosesi (Wu vd., 2004).

3.2.2 Bayer prosesi

Schlesinger prosesinin üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Bayer AG. Firması tarafından alternatif bir NaBH₄ üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde susuz boraks (Na₂B₄O₇), kuvars (SiO₂) ve metalik Na karışımı hidrojen atmosferi altında reaksiyona sokularak NaBH₄ üretimi gerçekleştirilmiştir.



Bu yöntemde de 1 mol NaBH₄ için 4 mol metalik Na'a ihtiyaç olduğundan Schlesinger yöntemine göre önemli bir avantajdan söz edilememektedir. Ayrıca, yan ürün olarak fazla miktarda Na₂SiO₃ oluşumu, NaBH₄'ün bozunma sıcaklığı üzerinde gerçekleşen reaksiyonlarda patlama riski gibi dezavantajları vardır (Wu vd., 2004).

Schlesinger ve Bayer proseslerinde karşılaşılan bu problemlerin çözümü için, iki proseste bazı düzenlemeler yapılmış ve farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak bu yeni üretim yöntemlerinin dezavantajları ortadan kaldırarak endüstriyel ölçekte ekonomik olarak NaBH₄ üretimini sağlayacak özelliklere sahip olduklarına dair kesin bilgiler bugün için mevcut değildir (Bilici, 2004).

3.2.3 Bor-hidrojen bileşiklerinden NaBH₄ üretim yöntemleri

3.2.3.1 Borhalojenürlerden NaBH₄ üretimi

a) NaBH₄ metalik Na'nın, H₂ ve bortriflorür (BF₃) içine atomize edilerek püskürtülmesi ile üretilmektedir (Jackson, 1956).



b) -70°C'de BF₃ dietil eter fazında NaH ile reaksiyonundan trifluorohidroborat (NaHBF₃) üretilmiştir.



Bu ara ürün oldukça saf elde edilebilmektedir ve 200°C'nin üstünde bozunmaktadır. BF₃ gaz fazda, 200°C civarında NaH ile şiddetli bir reaksiyon verse de 180-190°C'de bu reaksiyon kontrol altında tutulabilmektedir (Schlesinger vd^b, 1953).

İstenmeyen 3.7 reaksiyonu yerine;



İstenen 3.8 reaksiyonunun oluşması için sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, amino boran ve metil boranlar gibi sodyum hidrür aktifleştircileri kullanılmaktadır (Pryde, 1954-1955).

c) Bilyalı bir değirmene kekleşmeyi önleyici, NaH ve gaz halde BF₃ ilave edilerek meydana gelen reaksiyon sonucunda NaBH₄ üretilmektedir (Hansley, 1952).



d) NaBH₄ hazırlamak için trialkil amin bor halojenür kompleksleri bor kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Reaksiyon sonucu oluşan NaBH₄, sıvı amonyak aminler veya polietilen glikol metil eterlerle ekstrakte edilerek saflaştırılmaktadır (Bronaugh, 1959).

e) Bor halojenürleri, H₂ ve Na ile çok ince toz halinde öğütülmüş sodyum klorür (NaCl) ortamında reaksiyona sokularak NaBH₄ sentezlenmektedir (Peterson, 1961).

3.2.3.2 Diborandan NaBH₄ üretimi

a) Diboran (B₂H₆) ve sodyum amalgamın dietil eter içerisinde 24 saat sürekli reaksiyonuna göre NaBH₄ sentezlenmektedir (Bilici, 2004).



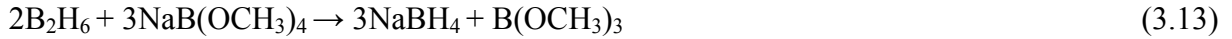
b) B_2H_6 ve sulu sodyum hidroksit ($NaOH$) çözeltisinden aşağıda verilen reaksiyona göre $NaBH_4$ ve sodyum metaborat dihidrat ($NaB(OH)_4$) elde edilmektedir (Kocakuşak vd., 1986).



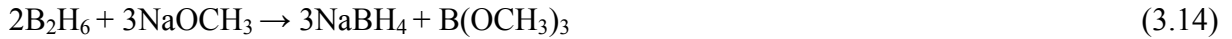
c) $NaBH_4$, diglimli ortamda NaH ve B_2H_6 üretilmiştir (Schlesinger vd^a., 1953, Brown vd., 1955).



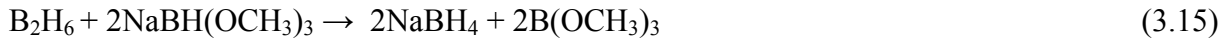
d) $NaBH_4$, B_2H_6 ile sodyum tetrametoksiboratın ($NaB(OCH_3)_4$) reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Schlesinger vd^a., 1953).



e) B_2H_6 ve tetrametoksiboratın ($NaOCH_3$) reaksiyonu sonucunda $NaBH_4$ elde edilmiştir (Schlesinger vd^a., 1953).



f) $NaBH_4$, B_2H_6 ve sodyum trimetoksihidroboratın ($NaBH(OCH_3)_3$) reaksiyonuyla üretilmiştir (Schlesinger vd^a., 1953).



3.2.3.3 Alkoxi bor bileşiklerinden ve bor trimetil esterlerin kullanıldığı $NaBH_4$ üretimi

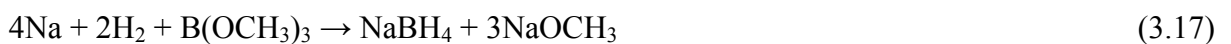
a) NaH ve metil veya etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile otoklavda solventsiz $NaBH_4$ ve sodyum alkoksit üretilmiştir (Schlesinger vd^b., 1953).



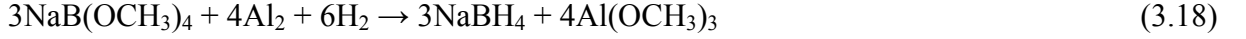
b) $NaBH_4$ üretiminde, sodyum alkoksit veya tetraalkoksiborat en önemli safsızlıktır. $NaBH_4$ sulu, izopropilaminli veya dietilen glikol, dimetil eterli ortamdan rekristalizasyon yöntemi ile saflaştırılabilir (Gibbs, 1950; Davis vd., 1949; Gunn ve Green, 1955).

Borhidrürlerin alkali boratlardan ve alkali metal hidrürlerden üretim yöntemlerinde genellikle metil borat ($B(OCH_3)_3$) kullanılmaktadır (Schlesinger ve Brown, 1950).

c) Hidrojen kullanılarak $NaBH_4$ üretimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirilmiş ve verimin çok düşük olduğu görülmüştür. Bu nedenle hidrürlerden üretim daha avantajlı kabul edilmektedir (Schlesinger vd^b., 1953).



d) NaBH_4 , $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ aktif alüminyum üzerinde H_2 ile indirgenmesi sonucunda elde edilebilmektedir (Ashby ve Foster, 1962).



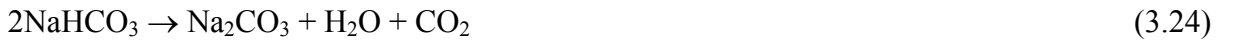
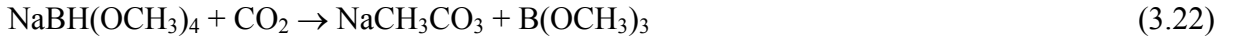
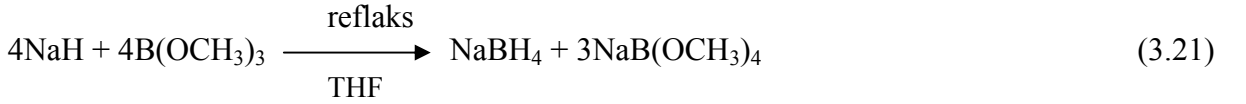
e) Başka bir yöntemde ise $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ 'ün 230°C 'de ayrışması sonucunda NaBH_4 ve $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ oluşmaktadır. Ürün sıvı amonyak ile ekstraksiyon içinde NaBH_4 'ün çözülmesi ve geri kristalizasyonu ile saflaştırılabilmektedir. (Schlesinger vd^b., 1953).



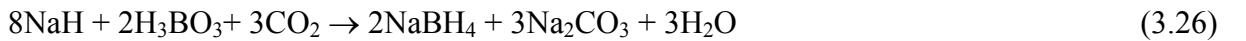
f) Tetrahidrofuran (THF) ve glimli ortamda aşağıdaki reaksiyona göre NaBH_4 üretilmiştir (Edwards, 1962).



g) NaBH_4 , THF fazında döngülü bir prosesle düşük sıcaklıkta hazırlanmaktadır (Kyllonen, 1961).



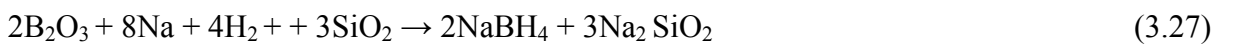
Toplam Reaksiyon:



olarak elde edilmektedir.

3.2.3.4 Bor kaynağı olarak boksit ve bor minerallerinin kullanıldığı yöntemler

a) Yüksek sıcaklık gerektiren başka bir yöntemde de reaksiyon, yaklaşık $350\text{--}450^\circ\text{C}$ arasında ve 4–100 atm hidrojen basıncı altında bir otoklav içerisinde karıştırılarak gerçekleştirilmektedir.



b) NaH ve boroksit (B_2O_3) $300\text{--}350^\circ\text{C}$ 'de, 20–48 saat süre ile bilyalı değirmende öğütülmekte ve aşağıdaki denkleme göre reaksiyona girerek NaBH_4 elde edilmektedir.

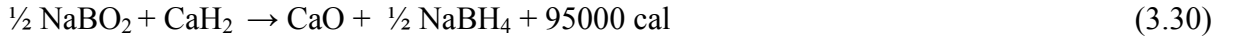


Yöntemin diğer dezavantajları ise reaksiyonun tamamen havadan arındırılmış bir ortamda yapılması ve yüksek sıcaklık gerektirmesidir (Schlesinger ve Brown, 1950).

c) Sodyumhidrür (NaH) ve borfosfat (BPO₄) kullanılarak sodyum borhidrür elde edilebilmektedir (Bronaugh, 1958).



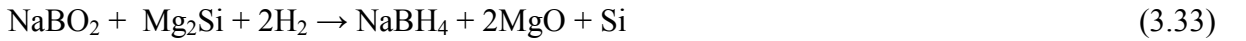
d) Toprak alkalihidrürlerin, sodyum metaborat (NaBO₂) veya boroksiti indirgemesi sonucunda, alkali metal oksitler ve borhidrür elde edilmektedir (Goerrig vd., 1964).



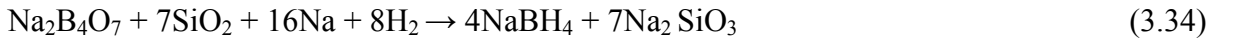
e) NaBO₂, 100 atm hidrojen basıncı altında alüminyum (Al) veya silisyum dioksit (SiO₂) ile birlikte sodyum (NaBH₄) borhidrüre indirgemiştir (Bilici, 2004).



f) NaBH₄, NaBO₂ magnezyum hidrür (MgH₂) veya magnezyum silisit (Mg₂Si) ile 350–750°C'de H₂ basıncı altında (0.1-7 MPa) 2–4 saat süre boyunca otoklavda ısıtılması sonucunda üretilmektedir. Ayrıca NaBO₂, kok veya metan kullanılarak NaBH₄'e geri dönüştürülebilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).

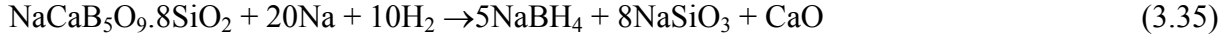


g) NaBH₄ metalik Na, H₂ ve SiO₂ kullanılarak 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda susuz borakstan (Na₂B₄O₇) üretilebilmektedir. NaBH₄ reaksiyon ürünlerinden sıvı amonyakla ekstrakte edilerek ayrılır. Amonyakın buharlaştırılmasıyla saf NaBH₄ elde edilmektedir (Schubert vd., 1963).



Bu reaksiyon iki adımda da yapılabilir. İlk adımda, Na ve B₂O₃ bir otoklav içerisinde 300°C'de 4 atm hidrojen basıncında 2.5 saat süre ile karıştırılarak, NaH-B₂O₃ karışımı elde edilmektedir. İkinci adımda ise bu karışım deniz kumu ile 450°C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süre ile bir otoklavda reaksiyona sokularak NaBH₄ elde edilmektedir (Bilici, 2004).

h) Diğer bir NaBH₄ üretim yönteminde ise susuz üleksit (NaCaB₅O₉) kuvarz tozu 1000°C'de sinterlenerek borsilikat camı elde edilmektedir. Borsilikat camı Na ile birlikte 450-500°C arasında 4 atm hidrojen basıncı altında, 4 saat süre ile bir otoklavda reaksiyona sokularak NaBH₄ üretilmiştir. Elde edilen NaBH₄ sıvı amonyakla ayrılmaktadır (Schubert vd., 1963).



3.2.4 Diğer NaBH₄ üretim prosesleri

3.2.4.1 Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntemde, alkali borhidrür içeren bir çözeltinin üretimi için katot ve anot bölümlerinin katyon seçici membran ile ayrıldığı bir elektroliz hücresi kullanılmaktadır. Borat iyonları içeren çözelti katot bölümünde, alkali metal katyonlarını içeren çözelti ise anot kısmında yer almaktadır. Katyonlar, membrandan geçerek borat anyonlarının borhidrür iyonlarına indirgendiği katot bölümüne doğru ilerlemektedirler.

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

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon:



Elektrokimyasal yöntemin en önemli özelliği, katot çözeltisi içindeki borat iyonlarının sulu NaBO₂ çözeltisinden, anot çözeltisi içindeki alkali metal katyonların ise sulu NaOH çözeltisinden sağlanmasıdır (Cooper, 1973).

3.2.4.2 Mekanik-kimyasal yöntem

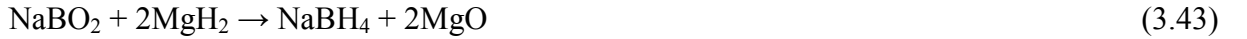
a) MgH₂ ve Na₂B₄O₇ oda sıcaklığında bilyalı öğütücüde gerçekleşen mekanik-kimyasal reaksiyonu ile NaBH₄ üretilmektedir. Reaksiyonda NaH'ın yerine indirgeyici olarak MgH₂ kullanıldığı zaman sodyum yetersizliğini giderebilmek ve Na₂B₄O₇'nin NaBH₄'e dönüşüm hızını arttırabilmek amacıyla karışıma Na₂CO₃ eklenmesi gerekmektedir.

NaBH₄, argon atmosferi altında %99 saflıktaki susuz etilendiamin ile ekstrakte edilerek

ayrılır. Katı ürün, oda sıcaklığında 0.05 MPa basınç altında ekstraksiyon çözeltisinin buharlaştırılması ile saf olarak elde edilir (Li vd^b, 2003).



b) NaBH₄, NaBO₂ ve MgH₂'nin oda sıcaklığında bilyalı değirmende gerçekleşen reaksiyonu ile üretilmektedir. NaBH₄, etilendiamin ekstraksiyonu ile karışımdan ayrılır ve ekstraksiyon çözeltisinin buharlaştırılmasıyla saf olarak elde edilmektedir (Li vd^a, 2003).



3.2.4.3 Borsilikat camların kullanıldığı yöntemler

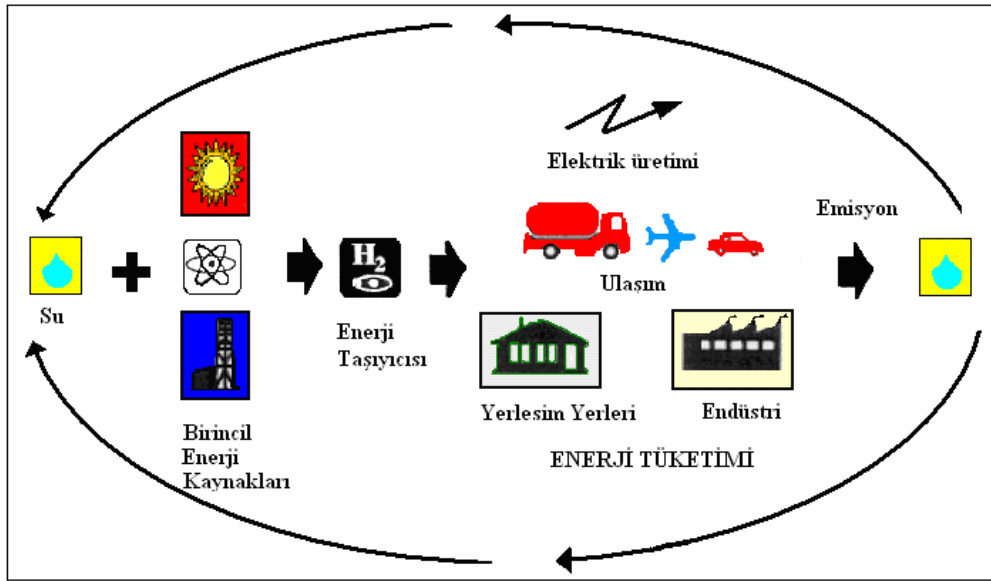
a) NaBH₄, üleksit ve kolemanit mineralleri kullanılarak sinterleme ve ergitme yöntemleriyle üretilmektedir. Üretim prosesleri iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. İlk etapta borsilikat cam oluşturulmuştur, ikinci kademe de ise elde edilen borsilikat camlar yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe metalik Na ile H₂ atmosferi altında reaksiyon vererek NaBH₄ ve yan ürünlere (Na₂SiO₃) dönüşmüştür (Sarıalioğlu, 2005).

b) Diğer bir yöntemde ise boraks minerali kullanılarak yüksek ve düşük basınç prosesleriyle NaBH₄ üretilmektedir. Elde edilen borsilikat camı metalik sodyum ile hem yüksek hem de düşük hidrojen atmosferi altında NaBH₄'e dönüştürülmüştür (Kantürk, 2007; Kantürk, 2006).

4. HİDROJEN ENERJİSİ

Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı petrol, doğalgaz, kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Hızla artan enerji talebiyle birlikte fosil yakıtlara dayalı enerji kaynakları hızla tükenmekte ve bu tür yakıtların tüketimiyle oluşan sera etkisi, ozon delikleri, asit yağmurları ve kirlilikler de küresel ısınmaya sebep olarak çevreyi tehdit etmektedirler. Son dönemde, bu klasik enerji kaynaklarına alternatif olarak yeni enerji türleri üzerine araştırmalar hızlandırılıp özellikle hidrojen enerji sistemi üzerinde yapılan çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

Hidrojen oldukça verimli olması ve çevreye zarar vermemesi nedeniyle mevcut fosil yakıt sistemlerine alternatif en önemli enerji kaynağıdır. Yanması ile sera gazları, ozon delikleri, asit yağmurları ve kirlilik gibi sorunlar doğurmayacaktır. Hidrojen enerji sisteminin bugünkü kullanılan sistem ile maliyet, çevre zararları ve kullanım verimliliği olarak karşılaştırıldığında 21. yüzyılın sonunda fosil yakıt sistemlerinin yerini alması gerektiği sonucu öngörülmektedir (Veziroğlu, 2003). Şekil 4.1’de hidrojen enerji sistemi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Hidrojen enerji sistemi (Veziroğlu ve Şahin, 2008).

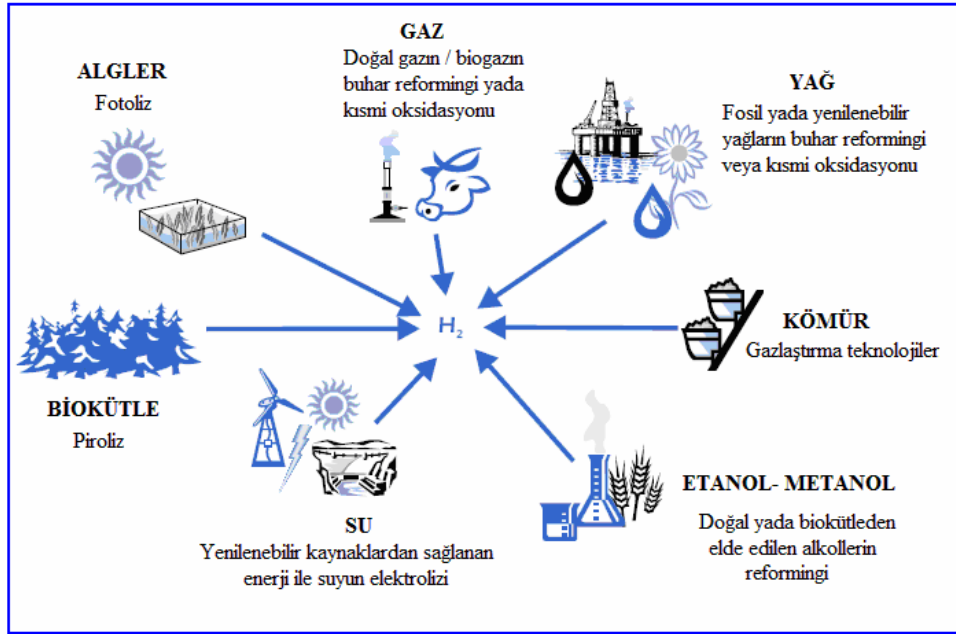
4.1 Hidrojenin Genel Özellikleri

Evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olan hidrojen renksiz, kokusuz, havadan 14.4 kez daha hafif, yüksek yanma ısısına sahip ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer reaksiyona vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır [14]. Atmosferde gaz olarak çok az bulunur ve çok hafif olması nedeniyle diğer gazlarla çarpıştığı zaman büyük bir hız kazanarak atmosferden dışarı fırlar. Hidrojen

yeryüzünde esas olarak oksijen ile su formunu oluşturmaktadır. Ayrıca canlı bitkiler, petrol, kömür gibi organik maddelerde ve okyanus, göl ile nehirlerde su formunda bol miktarda bulunmaktadır.

Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Bünyesinde depolanmış enerjinin birim üretiminde en ucuz sentetik yakıttır ve bütün sentetik yakıtlar içerisinde en az kirletici olanıdır (Noyan, 2003).

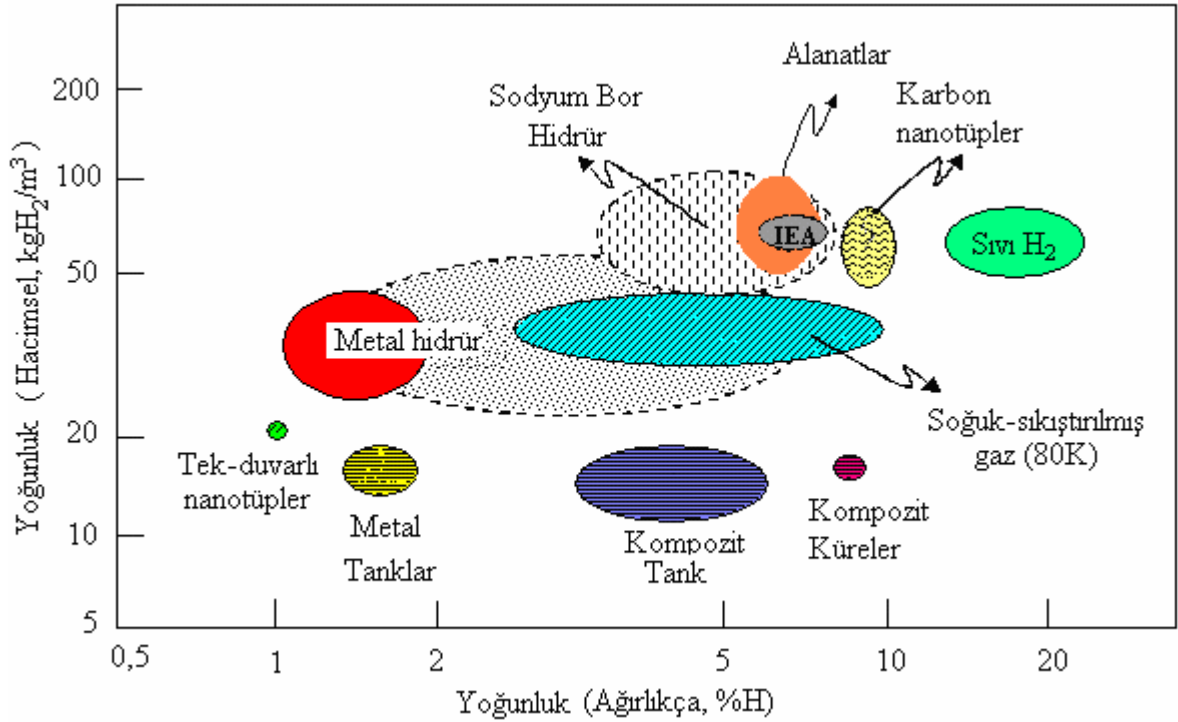
Hidrojen doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan; biokütle, su, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlar ile üretilmektedir. Şekil 4.2'de hidrojen üretim kaynaklarını temel alan üretim yöntemleri gösterilmektedir (Pişkin, 2007).



Şekil 4.2 Hidrojen üretim kaynakları (Pişkin, 2007)

4.2 Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin sabit ve taşınabilir uygulamalar için etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir. Taşınabilir uygulamalara ilave olarak hidrojenin depolanmasında hafiflik önem kazanmaktadır. Hidrojen tanklarda gaz veya sıvı olarak saf halde depolanacağı gibi, nanotüplerde fiziksel olarak veya kimyasal olarak da hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Farklı depolama yöntemleri için depolamada elde edilebilecek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluk değerleri Şekil 4.3'de verilmektedir (Güvendiren ve Öztürk, 2003).



Şekil 4.3 Depolama yöntemlerine göre elde edilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

Hidrojenin bazı metal alaşımlar ile reaksiyona girip bileşik oluşturması ilkesine dayanan metal hidrürde ve hidrojenin nano yapılarıdaki karbon tüp veya fiber ortamlarda depolanması yöntemleri son yıllarda gelişen iki teknolojidir. Ancak metal hidrürlerin çok ağır olması, belli bir şarj-deşarj süresinde alaşımın depolama özelliğinin azalması ve depolama özelliği için birçok alaşımın nadir elementlerden meydana gelmesi nedeniyle çok pahalı olması, son zamanlarda alkali ve toprak alkali kimyasal hidrürleri ön plana çıkarmıştır (Mat, 2003).

Depolanmış hidrojen; boru hatları ile gaz halinde, tankerlerle/raylı sistemlerle sıvılaştırılmış halde ve tüplerde sıkıştırılmış gaz halinde geleneksel metotlarla dağıtılmaktadır. Hidrojenin doğal gaz benzeri borularla taşınması pratik bir yöntem değildir. Ayrıca tankerlerle/raylı sistemlerle sıvılaştırılmış hidrojenin taşınması araba ev gibi yaygın kullanım alanlarında uygulanamamaktadır. Ayrıca sıvı hidrojenin araba ve evlerde tutulması ciddi güvenlik problemleri yaratacaktır (San vd., 2001).

4.2.1 Basınçlı gaz olarak depolanması

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak yüksek basınçlı çelik tanklarda depolanması en bilinen depolama yöntemidir. Genellikle 50 litrelik silindirik depolarda, 200-250 bar basınç altında depolanmaktadır, bazı durumlarda ise bu basınç 600-700 bar değerine kadar çıkabilmektedir. Ancak hidrojenin çok hafif olması nedeniyle hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür.

Basınçlı depolama malzemesi olarak ostenitik çelik ve bazı alüminyum alaşımları kullanılmasının en önemli dezavantajı çok ağır olmasıdır (Mat, 2003).

Son zamanlarda, depolama malzemesi olarak düşük ağırlıklarından ve ticari olarak kullanışlı olmalarından dolayı kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Kompozit tanklarda iç ısı değiştiriciye gerek yoktur ve soğuk gazlar için kullanışlıdır. En önemli dezavantajları ise büyük hacimlerde ideal silindirik şekli elde etmenin zor olması ve bu tankların maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır [15].

4.2.2 Sıvı olarak depolanması

Sıvı hidrojen, yüksek ısı değeri ve yüksek spesifik ısısına bağlı olarak geniş soğutma kapasitesinden dolayı uzay teknolojisinde ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Sherif, 2003). Kriyojenik sıvı depolama işlemi atmosferik basınçta 20 K'de çok iyi izole edilmiş tankta gerçekleştirilmektedir. Sıvı haldeki hidrojen kendisiyle eşit ağırlıktaki petrolün üç katından daha fazla enerjiye sahiptir (Dinçer, 2002). Ağırlık olarak nispeten hafif bir depolama şekli olmasına rağmen sıvılaştırma işlemi için yüksek enerji gerekmektedir. Hidrojen gaz halden sıvı hale geçerken bir kısmı buharlaşır, bu sebeple faz değişiminin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir [16].

4.2.3 Hidrokarbonlarda depolanması

Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, birim hacim başına saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içermektedirler. Hidrojen yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak hidrokarbonlardan ayrıştırılabilir. Böylece, %70–75 oranında hidrojenin yanısıra karbondioksit, karbonmonoksit ve su oluşur. Metanol diğer hidrokarbonlu yakıtlara göre çok daha kolay bir şekilde (200–300°C'de) ayrılmakta ve daha az emisyon oluşturmaktadır. Metanol ve hidrokarbonlu yakıtların kullanımı pahalı hidrojen depolama ve dolun tesislerine ihtiyaç bırakmadığından hidrojen enerjisine geçişte bu yöntem önemli bir alternatif olarak görülmektedir. Diğer taraftan araçta bir hidrojen dönüştürücüye gerek duyulması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır (Mat, 2003).

4.2.4 Cam mikrokürelerde depolanması

Küçük içi boş, çapları 25 ile 500 mm arasında değişen ve duvar kalınlıkları yaklaşık 1 mm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400°C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin

ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar (Dinçer, 2002).

4.2.5 Karbon nanotüpler ile depolanması

Bu teknikte, hidrojen basınç altında oldukça gözenekli süper aktif grafit yüzeyine depolanmaktadır. Bazı uygulamalarda soğuk ortam, bazılarında ise oda sıcaklığı gereklidir. Mevcut sistem ağırlıkça %4 hidrojen depolar. Bu verimin %8'e çıkması beklenmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank grafit ile doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolayabilmektedir (Dinçer, 2002).

4.2.6 Hidrürlerde depolanması

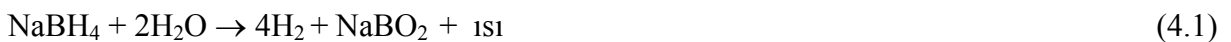
4.2.6.1 Metal hidrürde depolanması

Bu yöntemde hidrojen, metal hidrürlerin granüler metal atomları arasındaki boşluğa depolanmaktadır. Magnezyum-nikel, magnezyum-bakır ve demir-titanyum gibi bazı metal alaşımları soğurup ısıtıldıklarında hidrojeni yeniden açığa çıkarmaktadırlar. Metal hidrit sistemleri güvenilir ve az yer kaplamalarına rağmen pahalı ve ağırdırlar. Sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrür yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için aracın enerji tüketiminin yarısı kadar enerji harcanır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir (Barbir, 1999).

4.1.6.2 Sodyum borhidrürde depolanması

Son yıllarda hidrojen depolama konusunda yapılan çalışmalarda, alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler dikkat çekmektedir. Özellikle yüksek volumetrik ve gravimetrik yoğunluğu ve güvenilirliği dolayısıyla NaBH₄ üzerine çalışmalar artmıştır (Tabakoğlu ve Kurtuluş, 2006). NaBH₄ ağırlıkça %10.6 H₂ içermekte olup bu değer hidrojen depolayıcı birçok bileşikten çok daha yüksektir (Shlesinger vd., 1953; Kojima vd., 2002; Amendola vd., 2000; Kim vd., 2004).

Havada kararsız olan NaBH₄'ün suyla aşağıdaki hidroliz reaksiyonuna (4.1) göre yapısındaki hidrojeni serbest kalmakta ve yan ürün olarak NaBO₂ elde edilmektedir.



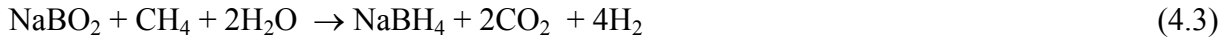
Bu reaksiyon, hidroskopik yapıya sahip NaBH₄'ün havadaki nem ile temas etmesiyle veya

pH'in 9'dan küçük olduğu ortamda gerçekleşebilmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleşen bu reaksiyonun hızı oldukça yavaştır (Tabakoğlu ve Kurtuluş, 2006).

Hidrojen üretim hızını arttırmak amacıyla birçok katalizör üzerinde çalışılmıştır. Kojima ve arkadaşları Pt-TiO₂, Pt-CoO, Pt-LiCoO₂ gibi metal oksit katalizörlerin reaksiyon hızı üzerindeki etkilerini araştırmışlar ve Pt-LiCoO₂ katalizörünün en iyi sonuç verdiği tespit etmişlerdir (Kojima vd., 2002).

Levy ve arkadaşları ile Kaufman ve Sen, kobalt ve nikel borid kullanmışlardır (Şimşek vd., 2006). Brown ve Brown, Millenium Cell firmasından Amendola vd., diğer katalizörlere göre daha ucuz olan rutenyum temelli katalizörle gerçekleştirdikleri hidroliz reaksiyonun daha hızlı olduğunu göstermişlerdir (Brown ve Brown, 1962, Amendola vd., 2000).

Hidroliz sonucu oluşan NaBO₂'nin NaBH₄'e geri dönüşümü çeşitli kimyasalların varlığında gerçekleştirilmiştir. Kojima ve Haga, NaBO₂'nin kömür veya metanol ile reaksiyonu sonucunda NaBH₄'e dönüştüğünü belirtmişlerdir. Ancak, metanın karbona pirolizinin enerji açısından verimsiz ve ekonomik olmamasından dolayı, daha ucuz ve verimli enerjiye sahip olan kömürün kullanılması önerilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).



Hidrojen tüketen sistemlerde NaBH₄ kullanımının avantajlarını şu şekilde ifade edilebilir [11];

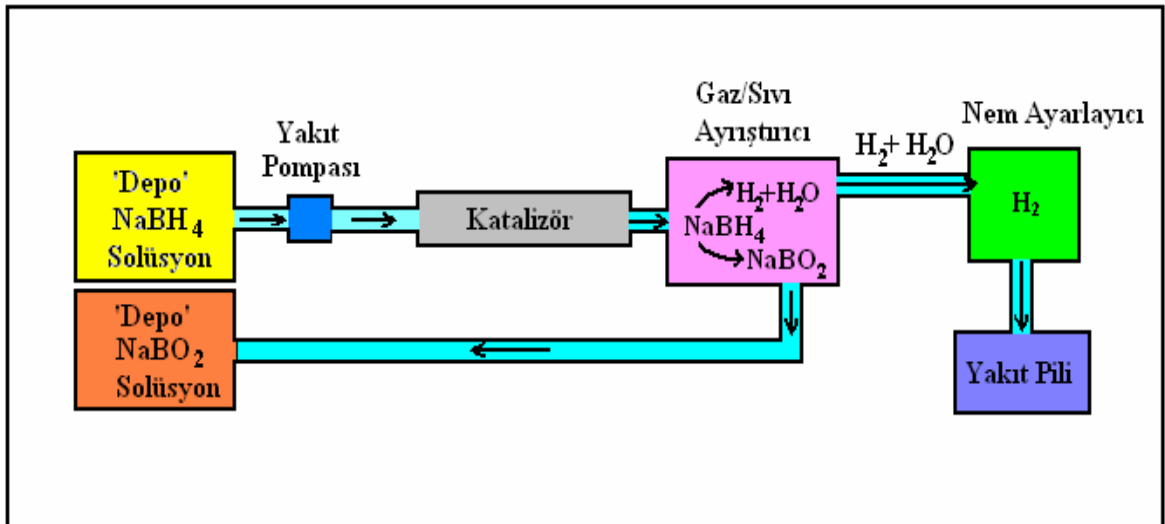
- Reaksiyonun kontrol edilebilirliği çok yüksektir. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır.
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmaktadır. Hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur.
- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Düşük basınçlı hidrojen üretimi için çok uygundur. Yüksek gaz basıncı yakıt pilleri için zararlıdır.
- Eğer sistem ısıtılırsa, oluşan su buharı hidrojen ile karışabilmektedir. Bu durum PEM tipi yakıt pilleri için istenen bir durumdur.
- Reaksiyon hızı oldukça kararlı olup, hidrojen üretimi yavaş ve kararlıdır.

- Katalizörler pek çok kez kullanılabilir.

-Reaksiyon sonucu oluşan NaBO_2 yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilir.

İçten yanmalı motorlarda yapılacak küçük bir değişiklik ile bu şekilde üretilen hidrojen gazı, araçlarda yakıt olarak kullanılabilir. "Hydrogen on Demand" olarak isimlendirilen ve Millenium Cell firması tarafından geliştirilen bu sistemde, yakıt tankındaki NaBH_4 çözeltisi yapısındaki hidrojenin açığa çıkması için gerekli olan reaksiyonu başlatacak katalizör (rutenyum, platin vb.) ile reaksiyona gireceği bölmeye yakıt pompasıyla pompalanmaktadır. Yakıtın metal katalizörle teması sonucu, nemli H_2 gazı ve NaBO_2 çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve NaBO_2 çözeltisi ayrı bir tankta biriktirilmektedir. H_2 gazı ise opsiyonel olarak belli bir nem seviyesine erişmek için nem ayarlayıcıdan geçirilerek işleme tabi tutulur. Son kademede, nem miktarı ayarlanmış saf H_2 gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte, NaBO_2 çözeltisi ise yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır (Şekil 4.4).

Hidrojen ihtiyacı olduğu zaman NaBH_4 çözeltisi katalizöre pompalanır. Hidrojen üretimi durdurulmak istendiğinde ise pompa durdurularak çözeltinin katalizöre girmesi engellenir. Pompa debisinin artması ve azalması da H_2 üretim debisine etki etmektedir. Katalizör olmadığında ise H_2 oluşmayacaktır. Bu sistem 150 psi üzerindeki basınçta dakikada 800–1000 lt saf hidrojen üretebilir [17].



Şekil 4.4 Otomotiv ve benzer uygulamalar için sıvı esaslı sodyum borhidrür sistemi (Amendola vd., 2000)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, Deneysel Sistem, Kimyasal Maddeler ve Hammaddeler

5.1.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

5.1.1.1 X-ışınları difraktometresi cihazı (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristalografik özellikleri ve faz analizleri Philips Panalytical X'Pert-Pro marka X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ile incelenmiştir. Numuneler önce öğütülüp toz haline getirildikten sonra XRD cihazına yerleştirilerek oda sıcaklığında analiz edilmiştir. $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunda, 45 kV ve 40 mA değerlerinde, $10\text{-}90^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında X-ışınları numune üzerine gönderilerek kristal düzlemler arasındaki "d" mesafeleri kaydedilmiştir ve sonuçlar cihaza bağlı bilgisayardan alınmıştır. Gerçekleştirilen bütün faz tanımlamaları, cihazın kütüphanesinde yüklü bulunan International Centre for Diffraction Data (ICDD) ve Inorganic Crsytal Structure Database (ICSD) veri bankasındaki PDF kartları kullanılarak yapılmıştır.

5.1.1.2 Fourier transform infrared spektrometre cihazı (FT-IR)

Malzemelerin fonksiyonel grup özellikleri Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR Spektrometresinde incelenmiştir. Malzemelerin FT-IR spektrumları $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

5.1.1.3 Diferansiyel termal analiz/termogravimetri cihazı (DTA/TG)

Deneysel çalışmalarda kullanılan kernit cevherinin termal özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termogravimetri cihazında incelenmiştir. İyice öğütülerek toz haline getirilmiş cevher, platin kroze içerisine konularak termal analizi gerçekleştirilmiştir.

5.1.1.4 Taramalı elektron mikroskobu cihazı (SEM)

Kullanılan kernit cevherinin, elde edilen camın ve referans NaBH_4 'ün mikroyapısal özellikleri JEOL 5410 LV model SEM cihazında incelenmiştir. Numuneler altınla kaplanarak yapışkan karbon bant sayesinde cihazın örnek kabına sabitlenerek SEM analizi için hazır hale getirilmiştir.

5.1.1.5 X-ışını floresans spektrometre cihazı (XRF)

Ergitme camın ve kernit mineralinin içerdiği iz elementler kalitatif ve kantitatif olarak Spektro X-LabPro marka spektrometre cihazıyla incelenmiştir.

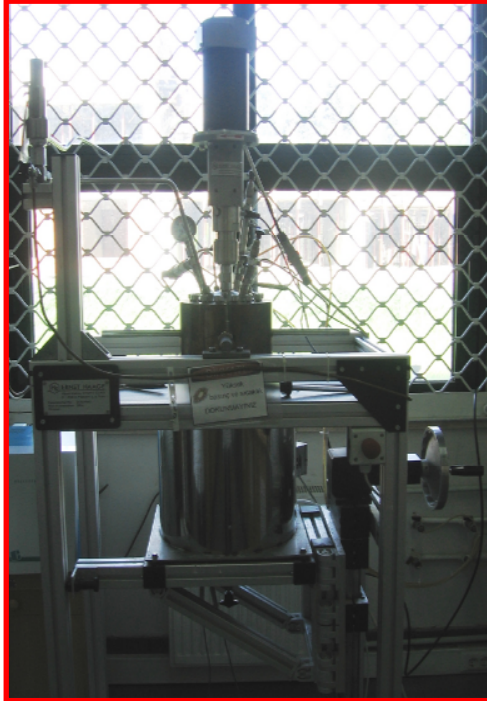
5.1.1.6 İndüktif eşleşmiş plazmalı optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Ergitme camın içerdiği iz elementler kalitatif ve kantitatif olarak Optima 2100 DV marka ICP-OES spektrometre cihazı ile incelenmiştir. 0.1 g kernit-borsilikat cam (KBC) numunesi nitrik, hidroflorik, hidroklorik ve fosforik asitler ile mikrodalga cihazında çözümlendirilmiş ve seyreltilerek analiz için hazır hale getirilmiştir.

5.1.2 Deneysel sistem

5.1.2.1 Otoklav

NaBH_4 üretimi, özel olarak tasarlanmış Alman Malı Ernst Haage marka paslanmaz çelik otoklavda gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). Maksimum 550°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).



(a)



(b)

Şekil 5.1 Yüksek basınçlı otoklav sistemi (a) Otoklav, (b) Otomatik kontrol paneli

5.1.2.2 Hidrojen jeneratörü ve tüpü

Düşük hidrojen basıncı kullanılan üretimlerde hidrojen gazını sürekli olarak sisteme beslemek amacıyla Claind 2600B marka hidrojen üretici kullanılmıştır. Yüksek hidrojen basıncı kullanılan üretimlerde ise Habaş marka saf hidrojen tüpü kullanılmıştır.

5.1.2.3 Kül fırını

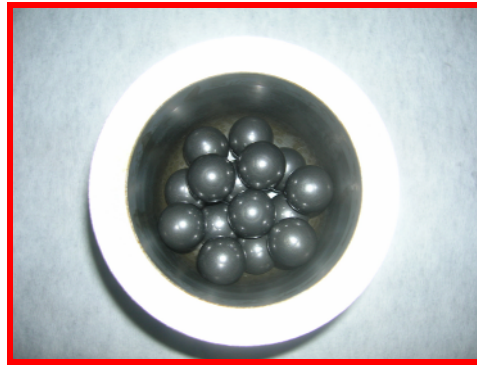
Eritme yöntemiyle yapılan borsilikat cam üretiminde 1600°C sıcaklığa dayanıklı Protherm marka kül fırını kullanılmıştır. Cam üretiminde yüksek sıcaklığa dayanıklı ve hazırlanan karışımla reaksiyon vermeyecek özellikte ergitme potaları kullanılmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Ergitme potası

5.1.2.4 Bilyalı öğütücü

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan kernit cevheri ve elde edilen borsilikat camın öğütülmesi “Minimill 2” marka tungsten karbür bilyalı öğütücüde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3 Tungsten karbür öğütme kabı ve bilyalar

5.1.2.5 Döner buharlaştırıcı

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünün ayırma ve saflaştırma işlemleri için Ika marka RV 06 ML tip döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

5.1.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler

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

Deneysel çalışmalarda, ana hammadde olarak Bandırma Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilen kernit minerali kullanılmıştır. Kernit mineralinin deneysel çalışmalarda doğrudan kullanılabilir duruma getirilmesi için cevher hazırlama işlemleri (kıırma, eleme, öğütme, saflaştırma) uygulanmıştır. Mineral öncelikle kıırma işlemleri ile küçük parçalara ayrılarak ASTM standartlarına göre kalibre edilmiş eleklerle elenerek, 250 mesh altına öğütülmüştür. Kernit mineralinin B_2O_3 içeriği TS 2481'e göre belirlenerek %50.80 olarak belirlenmiştir.

5.1.3.2 Kuvars (SiO_2)

Deneysel çalışmalarda 83340 kod ve 447224/1 kazan numaralı Fluka marka kuvars (SiO_2) tozu kullanılmıştır, partikül boyutu ≥ 230 mesh'tir. Kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 SiO_2 'nin kimyasal analiz sonuçları [18]

| | | | |
|------------|--------------|------------|--------------|
| %Cl | ≤ 0.005 | %Fe | ≤ 0.02 |
| %Cu | ≤ 0.005 | %K | ≤ 0.05 |
| %Ca | ≤ 0.02 | %Na | ≤ 0.01 |
| %Co | ≤ 0.005 | %Ni | ≤ 0.005 |
| %Zn | ≤ 0.005 | %Pb | ≤ 0.005 |

5.1.3.3 Metalik sodyum (Na)

Deneysel çalışmalarda 7440–23–5 Cas, 40640 kazan numaralı ve 13401 ürün kodlu Riedel de Haën marka metalik sodyum kullanılmıştır ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2 Metalik Na'un kimyasal analizi [18]

| | |
|-----------------------|------|
| Saflık, % min. | 99 |
| K, % maks. | 0.05 |
| Ca, % maks. | 0.1 |
| Cl, % maks. | 0.01 |



Şekil 5.4 Metalik Na

5.1.3.3 Ticari sodyum borhidrür (NaBH_4)

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda referans olarak 16940–66-2 Cas, 22120 kazan numaralı ve 62861 ürün kodlu %96 saflıktaki Riedel de Haën marka NaBH_4 kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünle karşılaştırma yapmak amacı ile referans madde olarak kullanılmıştır. Referans olarak kullanılan NaBH_4 numunesinin karakterizasyonu XRD (Şekil 6.5), FT-IR (Şekil 6.6) ve SEM (Şekil 6.7) analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

5.2 Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalar kapsamında ana hammadde olarak kernit mineralinin kullanıldığı “Kesikli- H_2 Sistemli” ve “Sürekli- H_2 Sistemli” olarak adlandırılan iki farklı yöntemle NaBH_4 üretimi üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Kernit-borsilikat cam üretimi

NaBH_4 üretim yöntemlerinin ilk aşaması ergitme yöntemiyle kernit-borsilikat camının (KBC) elde edilmesidir. Kernit minerali ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) uygun oranda kuvars tozu (SiO_2) ile karıştırılmıştır. Karışım yüksek sıcaklık fırınında 1500°C 'ye kadar ısıtılarak ergiyik hale getirildikten sonra oda sıcaklığındaki su içerisine dökülerek borsilikat camı elde edilmiştir (Şekil 5.5). Elde edilen KBC, bilyalı öğütücüde 250 mesh altına öğütüldükten sonra elenerek NaBH_4 üretimi için hazırlanmıştır. Üretilen camın fonksiyonel grup özellikleri FT-IR, içerdiği iz elementlerinin kalitatif ve kantitatif analizleri XRF, ICP-OES ve mikroyapısal özellikleri SEM analizleri ile incelenmiştir.



Şekil 5.5 KBC görüntüsü

5.2.2 NaBH₄ üretimi

Bor kaynağı olarak kernit mineralinin kullanıldığı NaBH₄ üretimi, 5.1 reaksiyonu temel alınarak sürekli ve kesikli H₂-sistemli prosesler olarak adlandırılan iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir (Schubert vd.,1963).



5.2.2.1 Sürekli H₂-Sistemli NaBH₄ Üretimi

Hazırlanan KBC öğütüldükten sonra metalik sodyum ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. Sürekli hidrojen gazı beslenerek 4 atm'lik H₂ basıncı altında ve 450–500°C sıcaklık aralığında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle üretim prosesi “Sürekli H₂-Sistemli NaBH₄ Üretimi” olarak adlandırılmıştır.

Reaksiyon boyunca, sıcaklık (T), basınç (P) ve hidrojen besleme akış hızı (v) parametrelerinin zamana karşı değişimleri incelenmiş ve reaksiyon mekanizması belirlenmiştir (Şekil 6.10). Reaksiyon sonunda oluşan ürün H₂ atmosferi altında soğutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen reaksiyon ürününün XRD analizi gerçekleştirilerek NaBH₄'e ve yan ürün olan Na₂SiO₃'e dönüştüğü belirlenmiştir (Şekil 6.11). Uygun çözücü kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen ana ürünün XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6.12). Ayrıca, yan ürünün de XRD analizi yapılarak Na₂SiO₃ ve Na₂SiO₃.5H₂O fazlarından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 6.13).

5.2.2.2 Kesikli H₂-Sistemli NaBH₄ Üretimi

Elde edilen KBC öğütüldükten sonra metalik sodyum ile karıştırılarak otoklava yüklenmiştir. “Kesikli H₂-sistemli NaBH₄ üretimi” olarak adlandırılan bu proseste, reaksiyon başlangıcında

sisteme 22 atm'lik basınçtaki H₂ gazı verildikten sonra reaktör 450–500°C'ye kadar ısıtılmıştır.

Reaksiyon boyunca sıcaklık-zaman (T-t) ve basınç-zaman (P-t) parametreleri incelenmiş ve reaksiyon mekanizması belirlenmiştir (Şekil 6.15). Reaksiyon sonunda oluşan ürün H₂ atmosferi altında soğutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen reaksiyon ürününün XRD analizi gerçekleştirilerek NaBH₄'e ve yan ürün olan Na₂SiO₃'e dönüştüğü belirlenmiştir (Şekil 6.16). Uygun çözücü kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen ana ürünün XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6.17). Ayrıca, yan ürünün de XRD analizi yapılarak Na₂SiO₃ ve Na₂SiO₃.6H₂O fazlarından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 6.18).

6. DENEYSEL SONUÇLAR

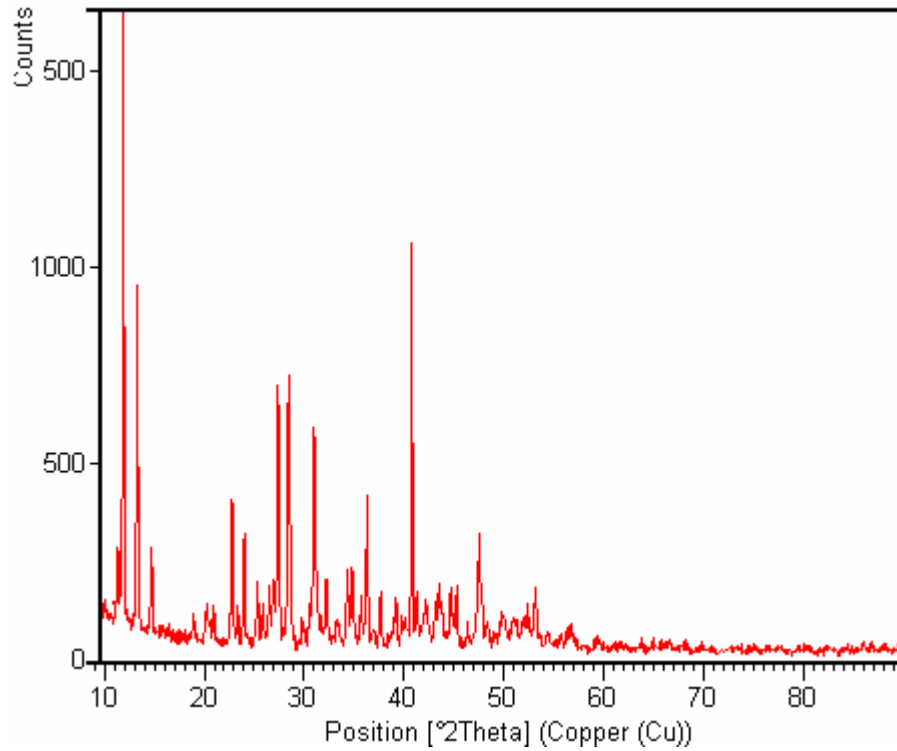
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kernit Mineralinin Karakterizasyonu

Kernit mineralinin minerolojik ve kimyasal analizleri XRD, FT-IR, içerdiği iz elementlerin kalitatif ve kantitatif analizleri XRF ve morfolojik özellikleri SEM analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca, kernit mineralinin B_2O_3 oranı TS 2481'e göre %50.80, DTA/TG analizlerine göre su miktarı %25.50 ve Na_2O bileşimi ise %23.46 olarak bulunmuştur.

6.1.1 Kernit mineralinin XRD diyagramı

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan kernit mineralinin kristalografik özellikleri X-ışını analiziyle incelenmiştir. XRD diyagramı oda sıcaklığında $10-90^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında, $CuK\alpha$ radyasyonunda, 40 mA akım and 45 kV voltaj değerlerinde kaydedilmiştir.

Şekil 6.1'de verilmekte olan XRD diyagramına göre kernitin %100'lük pikinin yaklaşık olarak 11.21° difraksiyon açısında olduğu görülmektedir. Monoklinik kristal sisteminde $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ molekül formülüne sahip kernit mineralinin kristal parametreleri Çizelge 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6.1 Kernitin XRD diyagramı

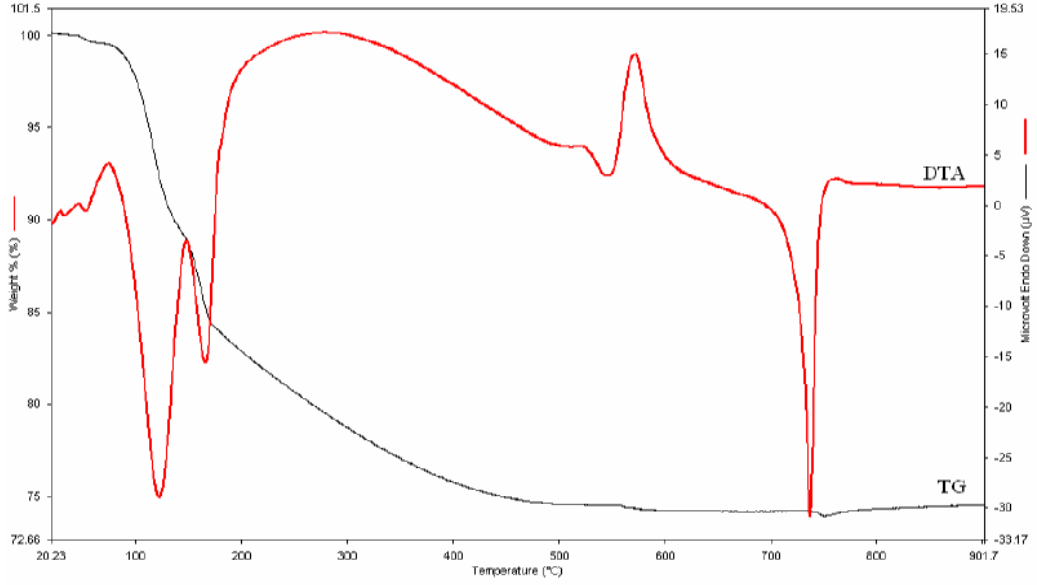
Çizelge 6.1 Kernitin kristal parametreleri

| | |
|----------------------------|--|
| Referans Kodu | 01-071-1638 |
| Empirik Formülü | B ₄ H ₈ Na ₂ O ₁₁ |
| Kimyasal Formülü | Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O |
| Kristal Sistemi | Monoklinik |
| Hücre Parametreleri | |
| a (Å) | 7.0172 |
| b (Å) | 9.1582 |
| c (Å) | 15.6774 |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 108.861 |
| γ (°) | 90.00 |
| Uzay Grubu | P21/c |
| Numarası | 14 |

6.1.1 Kernit mineralinin DTA/TG grafiği

Kernit mineralinin termal özellikleri azot atmosferi altında 20°C/dk ısıtma hızıyla 30-900°C aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.2). TG eğrisine göre kernitin ağırlık azalmasının dört kademede olduğu belirlenmiştir. İlk üç basamakta ağırlık azalması hızlı bir dehidrasyon reaksiyonu ile 46-220°C aralığında gerçekleşirken son aşamada ise polianyonlar içinde bulunan (OH)⁻ gruplarının ayrılmasına bağlı olarak 527°C'ye kadar devam etmektedir (Pişkin, 1983).

Ağırlık azalmalarına bağlı olarak oluşan su kayıpları sırasıyla %0.4, %10.7, %5.9 ve %8.5 olarak hesaplanmıştır. DTA eğrisinden, sırasıyla 50, 122 ve 166°C maksimum piklerine sahip su kayıplarına bağlı olarak oluşan üç endotermik pik oluşumu gözlenmektedir. 4. endotermik pik 220-527°C aralığında yavaş bir reaksiyonla olduğu için DTA eğrisinde keskin bir pik görülmemiştir. Sonuç olarak, dehidrasyon reaksiyonlarının 527°C'de tamamlandığı ve amorf Na₂B₄O₇ yapısının olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinden susuz kernitin 546-614°C sıcaklık aralığında kristallendiği, 737°C'de ise eridiği gözlenmektedir. Ayrıca, toplam su kaybı %25.5 olarak hesaplanmıştır. Bu değer teorik değerle karşılaştırıldığında birbirleri ile oldukça iyi bir uyum içinde oldukları görülmektedir.



Şekil 6.2 Kernitin DTA/TG eğrisi

6.1.2 Kernit mineralinin XRF sonuçları

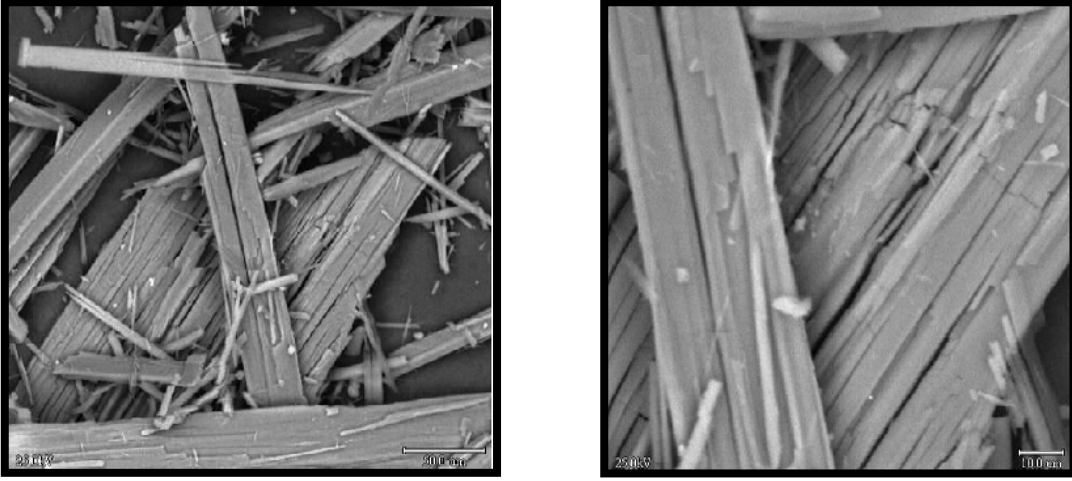
Kernit mineralinin yapısında bulunan iz elementler dalga boylu dağılımlı XRF tekniği kullanılarak incelenmiştir. Öğütülerek toz haline getirilen mineral 1:10 oranında selüloz ile agat havanda iyice karıştırılarak hidrolik preste 5 dakika boyunca 10 ton basınç uygulanarak pelet haline getirilmiştir. XRF analiz sonuçlarına göre demir (Fe), çinko (Zn), bakır (Cu), alüminyum (Al), kükürt (S) ve potasyum (K) elementlerinin cevher içerisinde iz miktarda bulunduğu belirlenmiştir. Kernit mineralinin yapısında bulunan iz elementlerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.2 Kernit mineralinin iz element analiz sonuçları

| Element | % | Element | % |
|---------|-------|---------|-------|
| Fe | 0.038 | Al | 0.068 |
| Zn | 0.017 | S | 0.072 |
| Cu | 0.011 | K | 0.049 |

6.1.3 Kernit mineralinin SEM görüntüleri

Kernit mineralinin morfolojik özellikleri tarama elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Mineralin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri incelendiğinde, uzunlamasına iğne şekilli küme halinde kristaller gözlenmektedir.



(a)

(b)

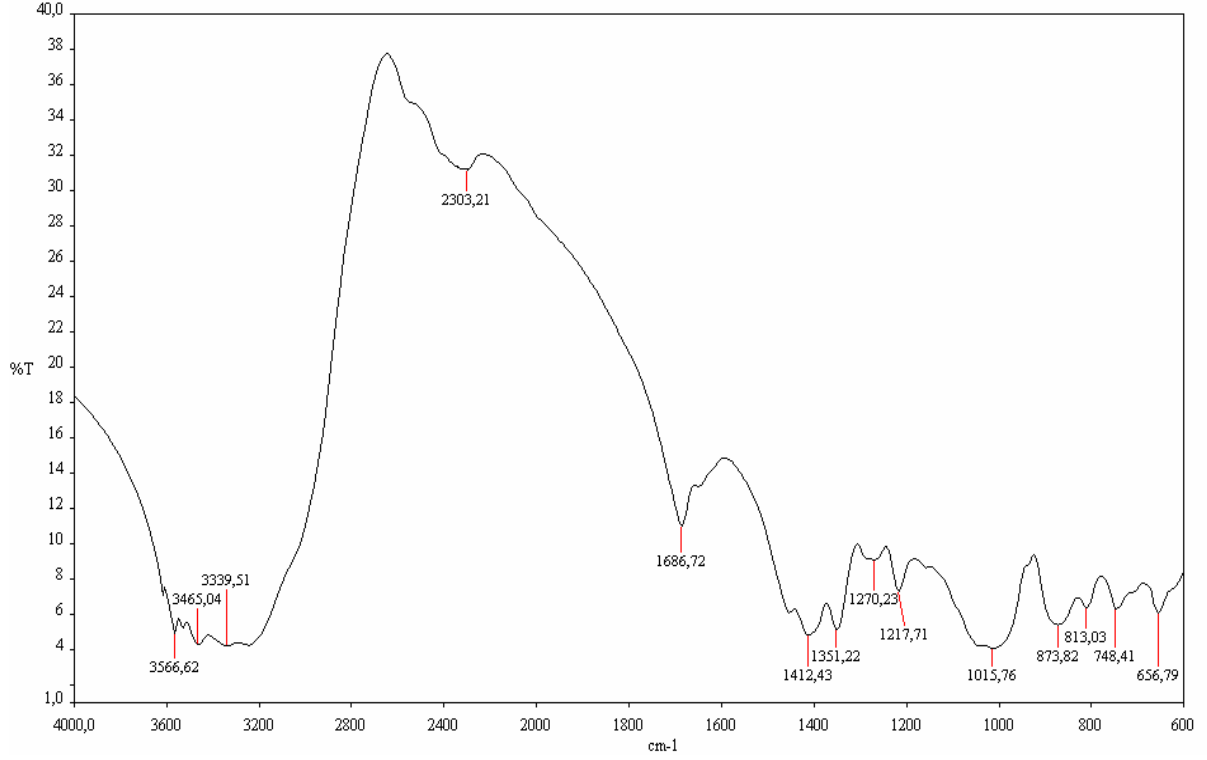
Şekil 6.3 Kernit mineralinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (a) 350 büyütme, (b) 100 büyütme

6.2.5 Kernit mineralinin FT-IR spektrumu

Kernit mineralinin $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki fonksiyonel grup özellikleri FT-IR analiziyle incelenmiştir. Öğütülerek toz haline getirilmiş mineral 1:100 oranında potasyum bromür (KBr) ile agat havanda iyice karıştırılarak hidrolik preste 5 dakika boyunca 10 ton basınç uygulanarak pelet haline getirilmiştir. Kernite ait FT-IR spektrumu ve kızılötesi spektrumları bulunan absorpsiyon bant bölgeleri sırasıyla Şekil 6.4'de ve Çizelge 6.3'te verilmektedir (Pişkin, 1983).

Çizelge 6.3 Kernitin kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri (Pişkin, 1983)

| Dalga Boyu (cm^{-1}) | Absorpsiyon Bant Bölgeleri |
|---------------------------------|---|
| 3566.62-3339.51 | (OH ⁻¹) uzama ve serbest su bandı |
| 1686.72 | Serbest su bandı |
| 1412.43, 1351.22 | Üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı |
| 1270.23, 1217.71 | (OH ⁻¹) (düzlem içinde eğilme) bandı |
| 1015.76 | Dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı |
| 873.82 | Üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandı |
| 813.03, 748.41, 656.79 | (OH ⁻¹) (düzlem dışı eğilme) ve dört dönümlü bor (simetrik uzama) bandı |

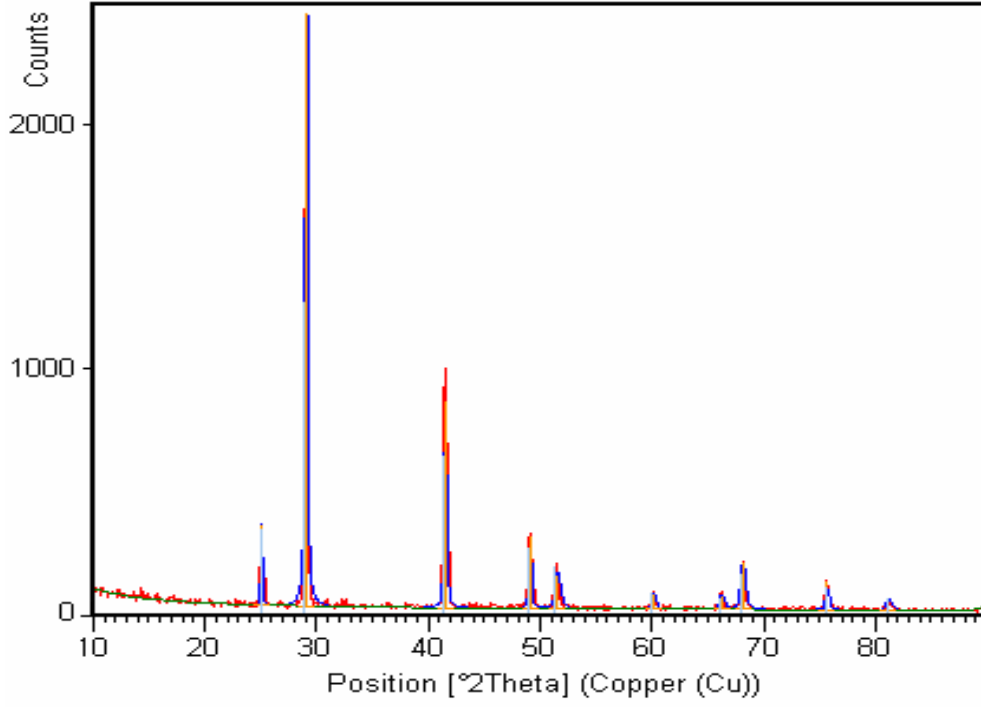


Şekil 6.4 Kernitin FT-IR spektrumu

6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Referans NaBH_4 'ün Karakterizasyonu

6.2.1 Referans NaBH_4 'ün XRD diyagramı

Referans NaBH_4 'ün XRD diyagramı, oda sıcaklığında $10-90^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Şekil 6.5'de verilen referans NaBH_4 'e ait difraksiyon diyagramı incelendiğinde, karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 25.06° , 29.06° ve 41.51° difraksiyon açılarında olduğu görülmektedir. Çizelge 6.4'de referans NaBH_4 'e ait pik listesi verilmektedir.



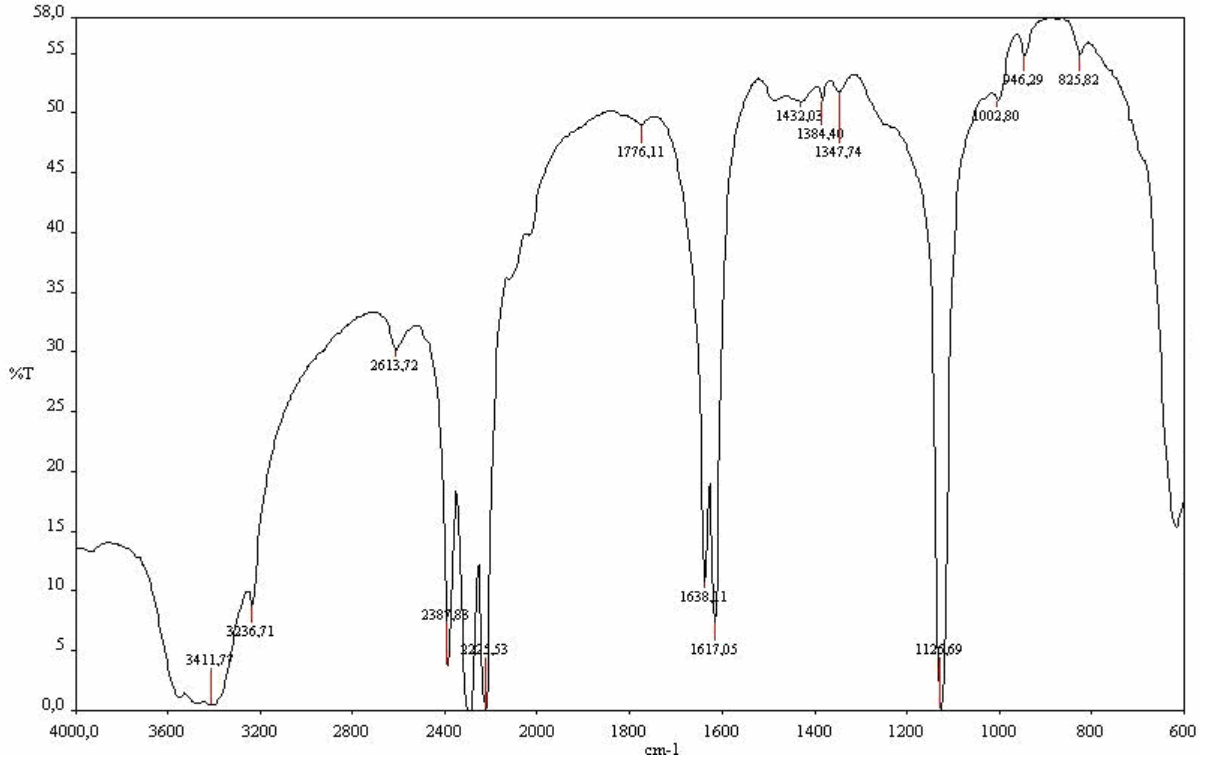
Şekil 6.5 Referans NaBH₄'ün XRD diyagramı

Çizelge 6.4 Referans NaBH₄'ün pik listesi

| No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] |
|----|---------|---------|-------|
| 1 | 3.07329 | 29.0557 | 100.0 |
| 2 | 2.17575 | 41.5051 | 29.05 |
| 3 | 3.55383 | 25.0577 | 11.46 |
| 4 | 1.85553 | 49.0991 | 9.93 |
| 5 | 1.37633 | 68.1310 | 6.56 |
| 6 | 1.77250 | 51.5635 | 4.65 |
| 7 | 1.25722 | 75.6435 | 3.90 |

6.2.2 Referans NaBH₄'ün FT-IR spektrumu

Elde edilen ürünle karşılaştırma yapmak amacıyla referans olarak kullanılan NaBH₄'ün fonksiyonel grup özellikleri FT-IR analiziyle incelenmiştir. FT-IR spektrumu ve kızılötesi band bölgeleri sırasıyla Şekil 6.6 ve Çizelge 6.5'de verilmiştir.



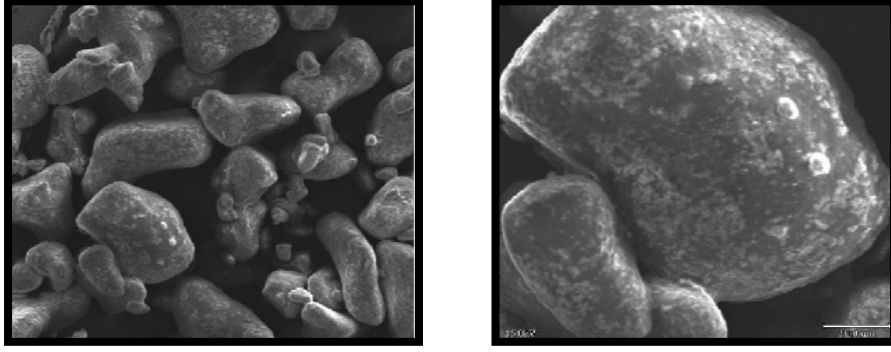
Şekil 6.6 Referans NaBH₄'ün FTIR spektrumu

Çizelge 6.5 Referans NaBH₄'ün kızılötesi absorpsiyon bant bölgeleri (Erdik, 1992; Pişkin, 1983)

| Dalga Boyu (cm ⁻¹) | Absorpsiyon Bant Bölgeleri |
|--------------------------------|--|
| 3411–3236 | (OH) ⁻¹ uzama ve serbest su bandı |
| 2613–2225 | B-H titreşim gerilmeleri |
| 1638 | B=O titreşim gerilmeleri |
| 1126 | B-O titreşim gerilmeleri |

6.2.3 Referans NaBH₄' ün SEM görüntüleri

Referans NaBH₄ kristallerinin mikroyapısal özellikleri tarama elektron mikroskobu kullanarak incelenmiştir. Şekil 6.7'de verilen farklı büyütmelerdeki referans NaBH₄'ün SEM görüntüleri incelendiğinde, tanecik boyutlarının birbirine yakın olduğu ve homojen bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir.



(a)

(b)

Şekil 6.7 Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri (a)100 büyütme, (b) 350 büyütme

6.3 KBC Karakterizasyonu

6.3.1 XRF ve ICP-OES sonuçları

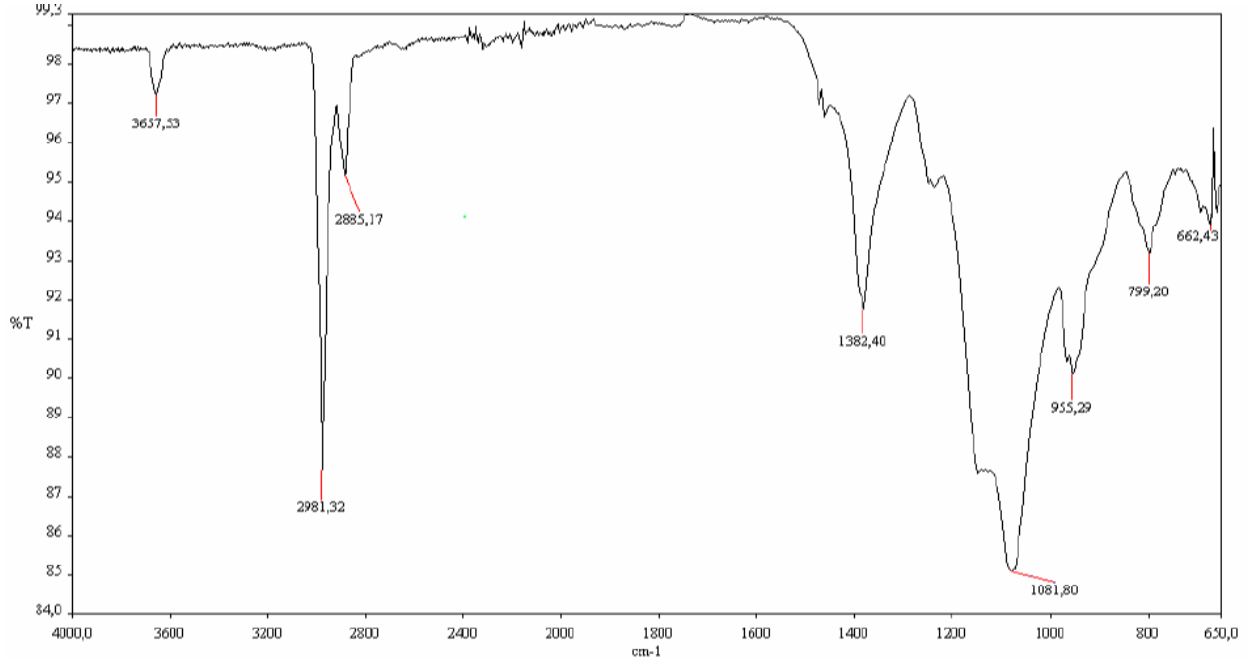
KBC'nin içerdiği iz elementlerin kalitatif-kantitatif analizleri XRF ve ICP-OES teknikleriyle belirlenmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde XRF ile belirlenen elementlerin konsantrasyon yüzdelерinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, her iki analizde en yüksek konsantrasyona sahip element potasyum (K) iken en düşük konsantrasyona sahip element nikel (Ni)'dir. Analiz sonuçlarındaki değişiklik cihazların ölçüm prensiplerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 6.6 KBC'nin XRF ve ICP-OES sonuçları

| XRF | | ICP-OES | |
|---------|-------|---------|-------|
| Element | % | Element | % |
| K | 0.803 | K | 0.272 |
| Al | 0.542 | Al | 0.203 |
| Ca | 0.171 | Ca | 0.103 |
| Ba | 0.059 | Ba | 0.020 |
| Ti | 0.053 | Ti | 0.005 |
| Co | 0.012 | Co | 0.001 |
| Cu | 0.011 | Cu | 0.001 |
| Ni | 0.007 | Ni | 0.001 |

6.3.2 FT-IR spektrumu

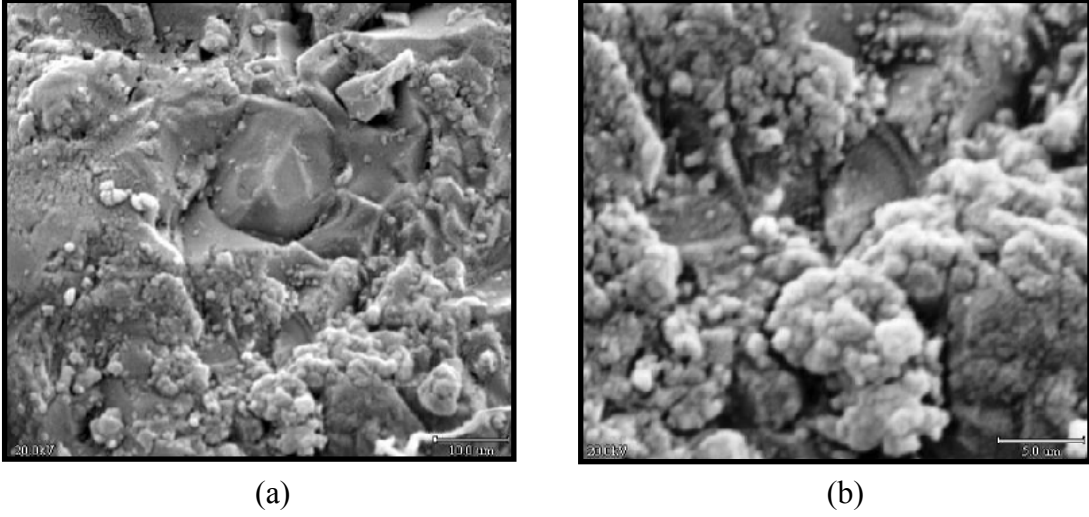
KBC'nin 4000–650 cm^{-1} dalga boyları arasındaki fonksiyonel grup özellikleri FT-IR spektrometresi cihazında ATR tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 6.8'de verilen FT-IR spektrumuna göre 3657.53-2885.17 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon bandında O-H bağından kaynaklanan titreşim gerilmelerinden, 1382.40 cm^{-1} dalga boyunda B-O asimetrik uzama bandından ve 1081.80-662.43 cm^{-1} absorpsiyon bandında Si-O bağlarından kaynaklanan titreşimlerden oluşmaktadır (Erdik, 1992).



Şekil 6.8 KBC'nin FT-IR spektrumu

6.3.3 SEM görüntüleri

KBC'nin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Cam kristalleri Au ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra yapışkan karbon bant ile cihaz kabına sabitlenerek analiz için hazır hale getirilmişlerdir. Şekil 6.9'da verilen farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri incelendiğinde, öğütülmüş KBC'nin mikroyapısındaki kitlesel ve karnabahar görünümlü kristaller dikkat çekmektedir.



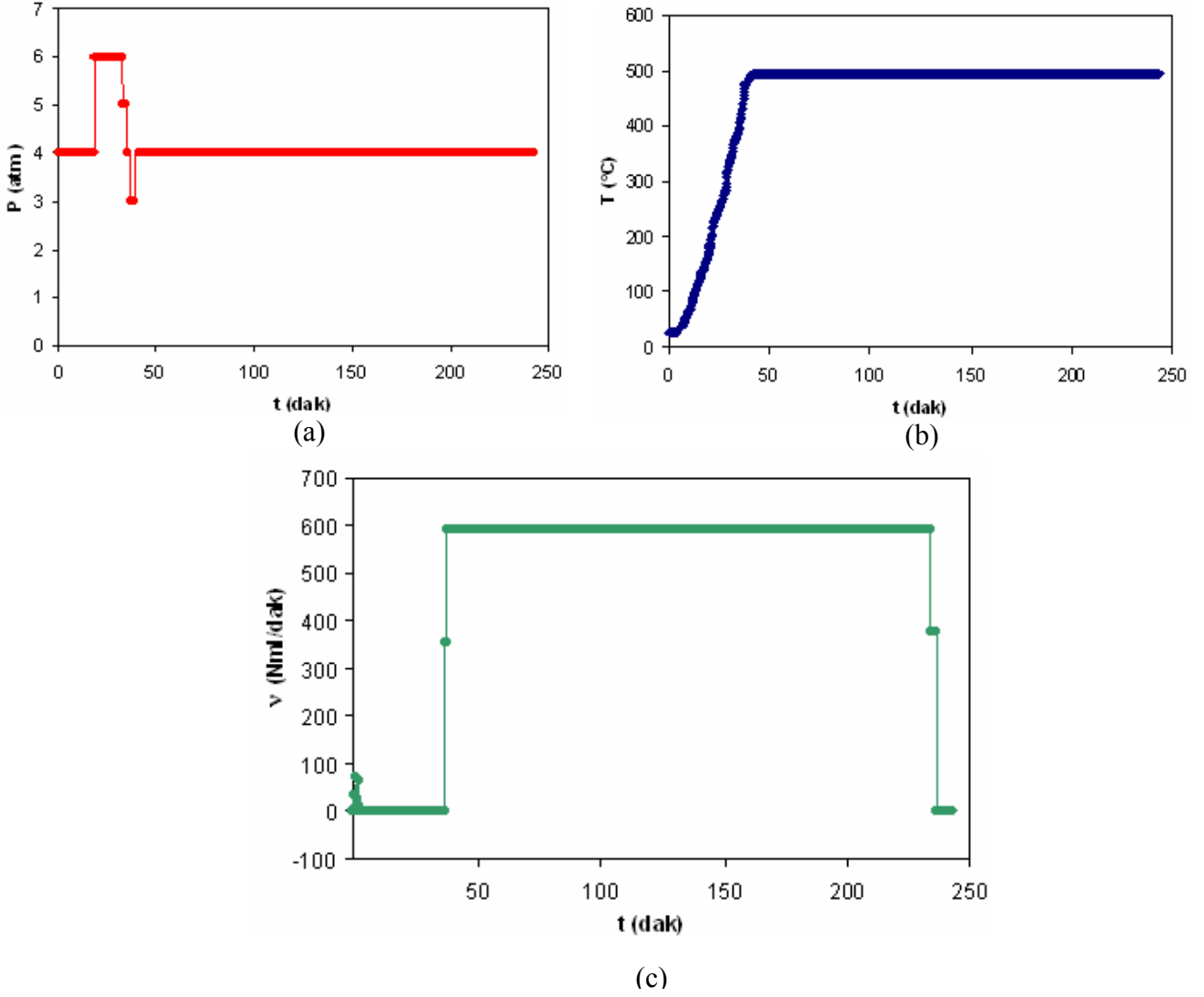
Şekil 6.9 KBC'nin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (a) 1500 büyütme, (b) 3500 büyütme

6.4 Sürekli H₂-Sistemli NaBH₄ Üretim Prosesi

6.4.1 Reaksiyon mekanizması

Sürekli H₂-sistemli NaBH₄ üretim prosesinin reaksiyon boyunca P, T ve v parametreleri 15 saniyelik aralıklarla kaydedilmiş ve zamanla değişimi incelenerek reaksiyon mekanizması aydınlatılmıştır. P-t, T-t ve v-t grafikleri sırasıyla Şekil 6.10 (a), (b) ve (c)'de verilmektedir.

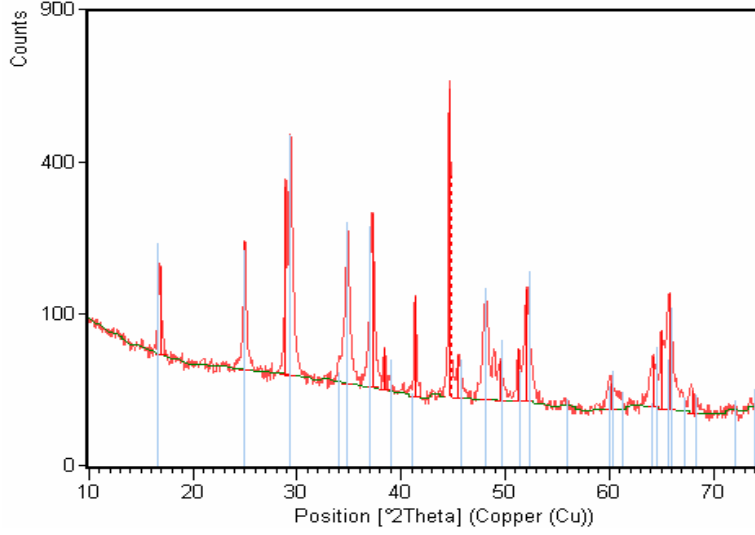
Grafikler incelendiğinde sürekli H₂-sistemli reaksiyon mekanizmasının 5 adımdan oluştuğu görülmüştür. Reaksiyonun başlamasından 19 dakika sonra sıcaklık artışıyla birlikte reaksiyon basıncının 2 atm artarak 6 atm'e ulaştığı görülmüştür. Bu esnada reaktöre sürekli 4 atm'lik H₂ gazı beslendiği için hidrojen besleme akış hızında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. 33. dakikadan itibaren hidrojen yapıya girmeye başlamış ve reaksiyon sıcaklığı 455°C'ye ulaştığında basınç hızla 3 atm'e düşmüştür. Reaktöre beslenmesi gereken hidrojen akış hızı 0 Nml/dk'dan 592 Nml/dk'a çıkarken ekzotermik reaksiyon oluşumu nedeniyle iç sıcaklıkta da artışlar gözlenmiştir. Hidrojenin yapıya katılması 4 atm'de 495°C'de yaklaşık olarak 237 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 6.10 Sürekli H₂-sistemli üretim prosesi parametrelerinin sıcaklık değişim grafikleri
a) P-t, b) T-t ve c) v-t

6.4.2 Reaksiyon ürününün (NaBH₄-Na₂SiO₃) XRD diyagramı

Hidrojen atmosferi altında soğutulan reaksiyon ürününün 10–80° arasında değişen difraksiyon açılarında X-ışını analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.11’de verilmekte olan reaksiyon ürününe ait difraksiyon diyagramı incelendiğinde kristal yapıdaki ana fazlar NaBH₄ ve Na₂SiO₃ olarak tanımlanmıştır. Kristal yapının, 01–074–1891 (NaBH₄) ve 01–072–0079 (Na₂SiO₃) referans kodlu PDF kartları ile eşleştigi belirlenmiştir. Reaksiyon ürünü NaBH₄’ün karakteristik pikleri yaklaşık olarak 24.94°, 28.89° ve 41.32° difraksiyon açılarında, Na₂SiO₃’ün karakteristik pikleri ise 25.00°, 28.96° ve 29.47° difraksiyon açılarında olduğu bulunmuştur (Çizelge 6.7). Sürekli H₂-sistemli reaksiyon ürününe (NaBH₄ -Na₂SiO₃) ait PDF kartları Ek-1’de verilmiştir.



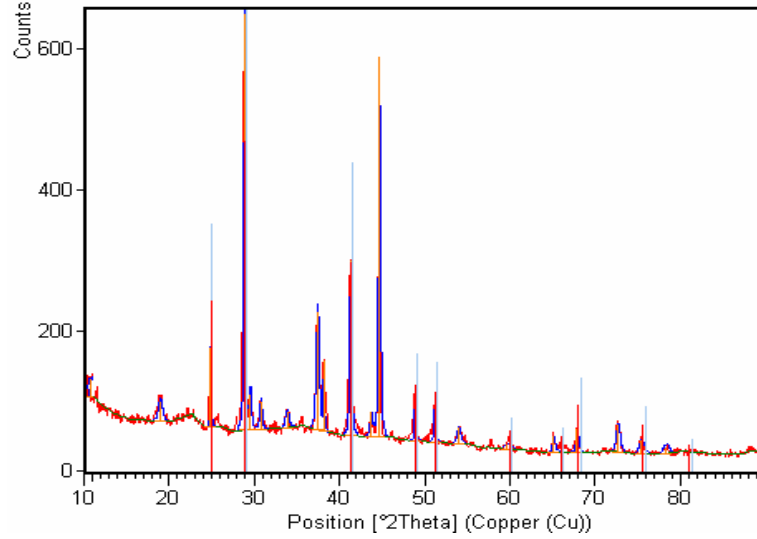
Şekil 6.11 Sürekli H₂-sistemli reaksiyon ürününün XRD diyagramı

Çizelge 6.7 Sürekli H₂-sistemli reaksiyon ürününün pik listesi

| No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] | Bileşik |
|----|--------|---------|--------|----------------------------------|
| 1 | 5.2789 | 16.8233 | 35.66 | Na ₂ SiO ₃ |
| 3 | 3.5665 | 25.0091 | 56.74 | NaBH ₄ |
| 5 | 3.0882 | 28.9609 | 69.59 | NaBH ₄ |
| 6 | 3.0503 | 29.2552 | 80.36 | Na ₂ SiO ₃ |
| 7 | 3.0503 | 29.3295 | 96.28 | Na ₂ SiO ₃ |
| 8 | 3.0366 | 29.3900 | 100.00 | Na ₂ SiO ₃ |
| 9 | 3.0366 | 29.4648 | 89.56 | Na ₂ SiO ₃ |
| 10 | 2.5789 | 34.8477 | 57.68 | Na ₂ SiO ₃ |
| 11 | 2.5706 | 34.8742 | 57.19 | Na ₂ SiO ₃ |
| 12 | 2.4153 | 37.1960 | 51.95 | Na ₂ SiO ₃ |
| 13 | 2.1831 | 41.3231 | 36.04 | NaBH ₄ |
| 14 | 1.8931 | 48.1477 | 27.73 | Na ₂ SiO ₃ |
| 15 | 1.7823 | 51.2150 | 12.46 | NaBH ₄ |
| 16 | 1.4234 | 65.7079 | 31.92 | Na ₂ SiO ₃ |
| 17 | 1.4162 | 65.9008 | 25.62 | NaBH ₄ |

6.4.3 Ana ürünün (NaBH₄) XRD diyagramı

Uygun çözelti ile ekstrakte edilerek ayrılan ana ürünün X-ışını analizi yapılarak kristal yapının tamamen NaBH₄'e ait olduğu belirlenmiştir. Ürüne ait XRD diyagramı ve pik listesi sırasıyla Şekil 6.12'de ve Çizelge 6.8'de verilmektedir. Ayırma işlemi sonunda elde edilen beyaz renkli ana ürünün fotoğrafı Şekil 6.14 (b)'de verilmektedir.



Şekil 6.12 Sürekli H₂-sistemli reaksiyon ana ürününün XRD diyagramı

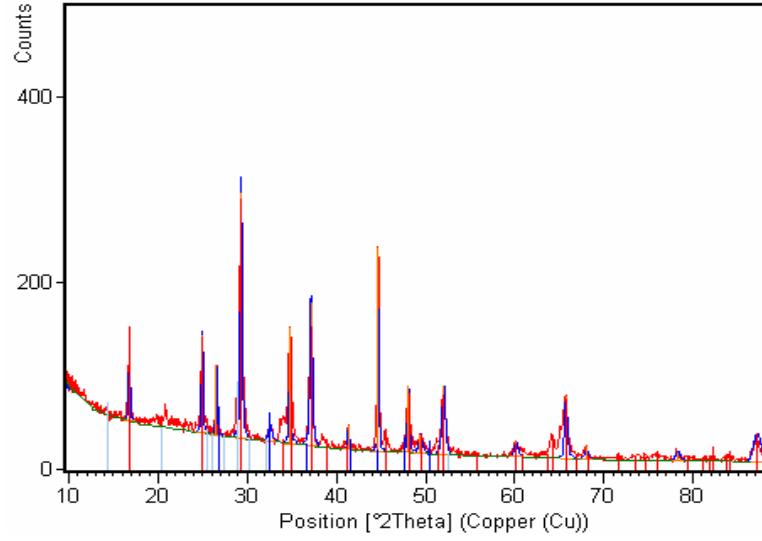
Çizelge 6.8 Sürekli H₂-sistemli reaksiyon ana ürününün pik listesi

| No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] | Bileşik |
|----|---------|---------|--------|-------------------|
| 1 | 3.57286 | 24.9221 | 18.72 | NaBH ₄ |
| 2 | 3.09061 | 28.8893 | 100.00 | NaBH ₄ |
| 3 | 2.18538 | 41.3136 | 39.75 | NaBH ₄ |
| 4 | 1.86272 | 48.8972 | 12.85 | NaBH ₄ |
| 5 | 1.78445 | 51.1929 | 10.22 | NaBH ₄ |

6.4.4 Yan ürününün (Na₂SiO₃ - Na₂SiO₃.5H₂O) XRD diyagramı

Uygun çözücü ile reaksiyon karışımından NaBH₄'ün ayrılmasıyla geriye kalan yan ürünün 10-90° aralığında değişen difraksiyon açılarında X-ışını difraksiyon diyagramı kaydedilmiştir. Şekil 6.13'de verilen XRD diyagramına göre yan ürünün Na₂SiO₃ (PDF no: 00-016-0818) ve Na₂SiO₃.5H₂O (PDF no: 00-003-0433) kristal yapısında olduğu görülmüştür. Reaksiyon yan ürünlerinden Na₂SiO₃'ün karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 24.94°, 29.29° ve 48.03° difraksiyon açılarında, Na₂SiO₃.5H₂O'nun karakteristik piklerinin ise 26.53°, 41.31° ve 44.66° difraksiyon açılarında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.9). Sürekli H₂-sistemli

reaksiyon yan ürününe ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ait PDF kartları Ek-2’de verilmiştir.



Şekil 6.13 Sürekli H_2 -sistemli reaksiyon yan ürününün XRD diyagramı

Çizelge 6.9 Sürekli H_2 -sistemli reaksiyon yan ürününün pik listesi

| No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] | Bileşik |
|----|---------|---------|--------|--|
| 1 | 5.28608 | 16.7722 | 28.24 | Na_2SiO_3 |
| 2 | 3.57073 | 24.9372 | 39.34 | Na_2SiO_3 |
| 3 | 3.36023 | 26.5270 | 26.39 | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 4 | 3.04920 | 29.2904 | 100.00 | Na_2SiO_3 |
| 5 | 2.74921 | 32.5707 | 6.08 | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 6 | 2.57942 | 34.7807 | 47.85 | Na_2SiO_3 |
| 7 | 2.42070 | 37.1417 | 56.97 | Na_2SiO_3 |
| 8 | 2.18554 | 41.3105 | 8.31 | $\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 9 | 2.02903 | 44.6617 | 82.13 | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 10 | 1.89451 | 48.0245 | 28.82 | Na_2SiO_3 |
| 11 | 1.75866 | 51.9992 | 27.07 | Na_2SiO_3 |
| 12 | 1.42133 | 65.6952 | 25.67 | Na_2SiO_3 |
| 13 | 1.11792 | 87.1097 | 7.68 | Na_2SiO_3 |
| 14 | 1.53930 | 60.1108 | 5.45 | Na_2SiO_3 |



(a)



(b)



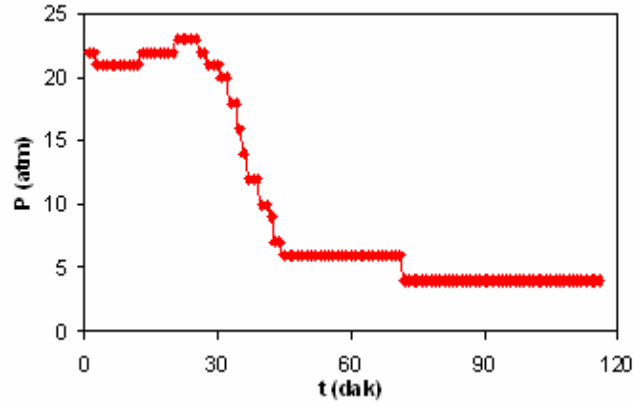
(c)

Şekil 6.14 Sürekli H_2 -sistemli proses ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları (a) Reaksiyon ürünü ($NaBH_4 - Na_2SiO_3$), (b) Ana ürün ($NaBH_4$) ve (c) Yan ürün ($Na_2SiO_3 - Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$)

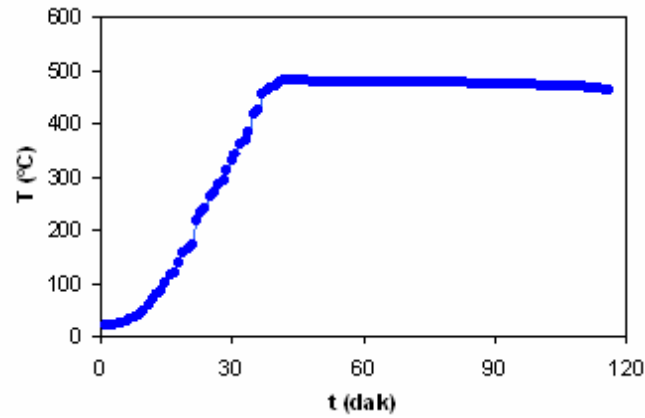
6.5 Kesikli H₂-Sistemli NaBH₄ Üretim Prosesi

6.5.1 Sıcaklık değişim grafikleri

Kesikli H₂-sistemli NaBH₄ üretim prosesinin reaksiyon boyunca P ve T parametrelerinin zamanla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6.15 (a) ve (b)'de verilmektedir.



(a)



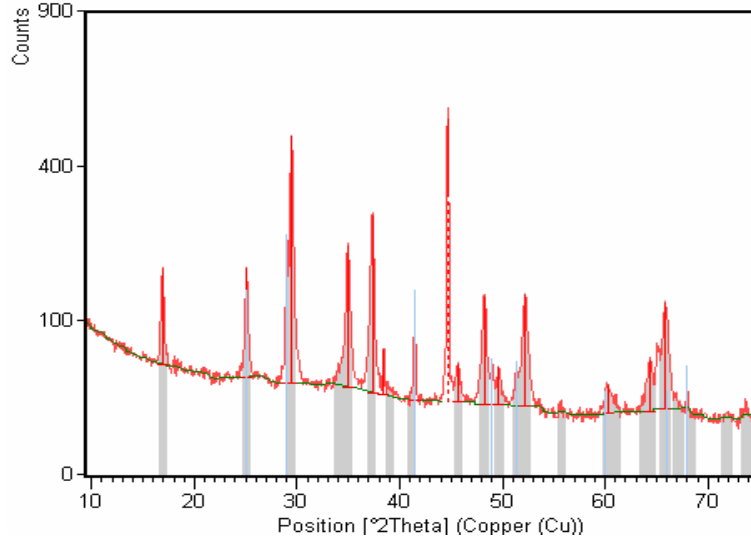
(b)

Şekil 6.15 Kesikli H₂-sistemli üretim prosesinin sıcaklık değişim grafikleri
a) P-t ve b) T-t

Kesikli H₂-sistemli NaBH₄ üretimi prosesinde reaksiyon başlangıcında sisteme 22 atm'lik H₂ basıncı verilmiştir. Reaksiyonun 24. dakikasından itibaren hidrojenin yapıya girmesiyle iç basınçta düşüşler gözlenmiştir ve bu esnada gerçekleşen ekzotermik reaksiyonla iç sıcaklık 478°C'ye ulaşmıştır. Hidrojenin yapıya katılması yaklaşık olarak 72 dakika sonra, 4 atm ve 476°C'de tamamlanmıştır.

6.5.2 Reaksiyon ürününün ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) XRD diyagramı

Hidrojen atmosferi altında soğutulan reaksiyon ürününün $10\text{-}80^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında X-ışını analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.16'da verilmekte olan reaksiyon ürününe ait difraksiyon diyagramı incelendiğinde kristal yapıdaki ana fazlar NaBH_4 ve Na_2SiO_3 olarak tanımlanmıştır. Kristal yapının, 00-009-0386 (NaBH_4) ve 01-072-0079 (Na_2SiO_3) referans kodlu PDF kartları ile eşleştiği belirlenmiştir. Reaksiyon ürünü NaBH_4 'ün karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 25.09° , 29.04° ve 41.42° difraksiyon açılarında, Na_2SiO_3 'ün karakteristik piklerinin ise 29.49° , 34.94° ve 37.40° açılarında olduğu bulunmuştur (Çizelge 6.10). Kesikli H_2 -sistemli reaksiyon ürününe ($\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$) ait PDF kartları Ek-3'de verilmiştir.



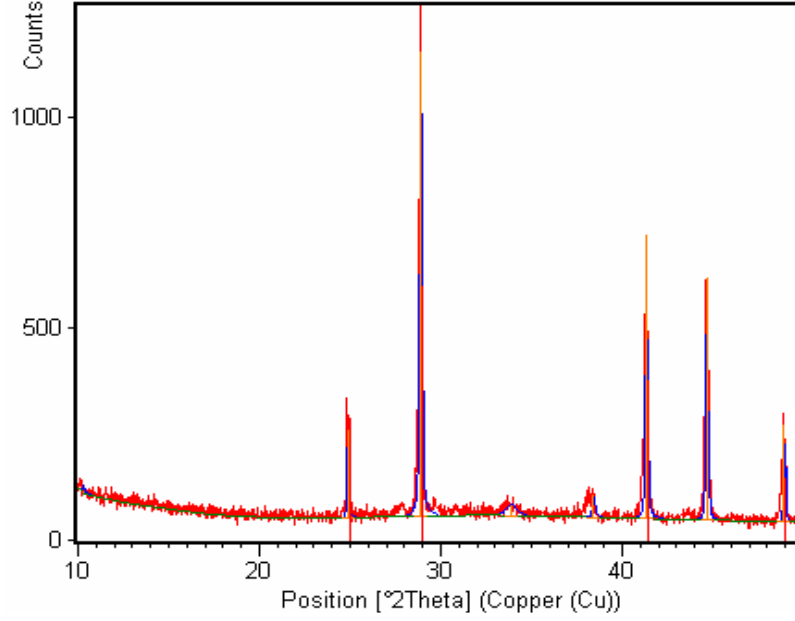
Şekil 6.16 Kesikli H_2 -sistemli reaksiyon ürününe ait XRD diyagramı

Çizelge 6.10 Kesikli H_2 -sistemli reaksiyon ürününün pik listesi

| No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] | Bileşik | No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] | Bileşik |
|----|--------|---------|--------|---------------------------|----|--------|---------|-------|---------------------------|
| 1 | 5.2272 | 16.9484 | 35.87 | Na_2SiO_3 | 9 | 1.8856 | 48.2234 | 28.30 | Na_2SiO_3 |
| 2 | 3.5506 | 25.0600 | 43.08 | Na_2SiO_3 | 10 | 1.8581 | 48.9845 | 9.98 | NaBH_4 |
| 3 | 3.5544 | 25.0959 | 41.17 | NaBH_4 | 11 | 1.7791 | 51.3140 | 9.50 | NaBH_4 |
| 4 | 3.0790 | 29.0494 | 53.89 | NaBH_4 | 12 | 1.7543 | 52.2311 | 31.11 | Na_2SiO_3 |
| 5 | 3.0265 | 29.4897 | 100.00 | Na_2SiO_3 | 13 | 1.5409 | 60.1496 | 5.65 | NaBH_4 |
| 6 | 2.5720 | 34.9435 | 57.44 | Na_2SiO_3 | 14 | 1.5367 | 60.1661 | 5.66 | Na_2SiO_3 |
| 7 | 2.4088 | 37.3955 | 49.39 | Na_2SiO_3 | 15 | 1.4196 | 65.7267 | 29.35 | Na_2SiO_3 |
| 8 | 2.1784 | 41.4172 | 24.44 | NaBH_4 | 16 | 1.4211 | 65.8328 | 32.08 | Na_2SiO_3 |

6.5.3 Ana ürünün (NaBH₄) XRD diyagramı

Uygun çözelti ile ekstrakte edilerek ayrılan ana ürünün X-Işını analizi yapılarak kristal yapının tamamen NaBH₄'e ait olduğu belirlenmiştir. Ana ürüne ait XRD diyagramı ve pik listesi sırasıyla Şekil 6.17'de ve Çizelge 6.11'da verilmektedir. Ayırma işlemi sonunda elde edilen beyaz renkli ana ürünün fotoğrafı Şekil 6.19 (b)'de verilmektedir.



Şekil 6.17 Kesikli H₂-sistemli reaksiyon ana ürününe ait XRD diyagramı

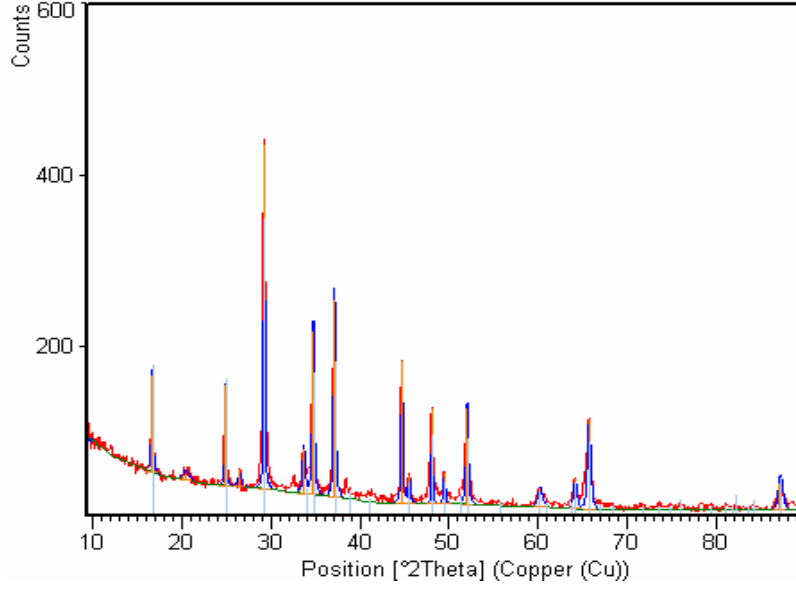
Çizelge 6.11 Kesikli H₂-sistemli reaksiyon ana ürününün pik listesi

| No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] | Bileşik |
|----|---------|---------|--------|-------------------|
| 1 | 3.58802 | 24.8151 | 23.26 | NaBH ₄ |
| 2 | 3.09162 | 28.8797 | 100.00 | NaBH ₄ |
| 3 | 2.18564 | 41.3085 | 60.25 | NaBH ₄ |
| 4 | 1.86092 | 48.9043 | 20.11 | NaBH ₄ |

6.5.4 Yan ürününün (Na₂SiO₃ - Na₂SiO₃.6H₂O) XRD diyagramı

Uygun çözücü ile reaksiyon karışımından NaBH₄'ün ayrılmasıyla geriye kalan yan ürünün 10–90° aralığında değişen difraksiyon açılarında X-ışını difraksiyon diyagramı kaydedilmiştir. Şekil 6.18'de verilen XRD diyagramına göre yan ürünün Na₂SiO₃ (PDF no: 00-016-0818) ve Na₂SiO₃.6H₂O (PDF no: 00-018-1246) kristal yapısında olduğu görülmüştür. Reaksiyon yan ürünü olan Na₂SiO₃'e ait karakteristik piklerin yaklaşık olarak 29.26°, 37.13° ve 34.74°

difraksiyon açılarında, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun karakteristik pikleri ise 29.26° , 34.74° ve 44.68° difraksiyon açılarında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.12). Kesikli H_2 -sistemli reaksiyon yan ürününe ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ait PDF kartları Ek-4'de verilmiştir.



Şekil 6.18 Kesikli H_2 -sistemli reaksiyon yan ürününe ait XRD diyagramı

Çizelge 6.12 Kesikli H_2 -sistemli reaksiyon yan ürününün pik listesi

| No | d [Å] | 2θ [°] | I [%] | Bileşik |
|----|--------|---------|--------|---|
| 1 | 5.2996 | 16.7292 | 28.36 | Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | 3.5745 | 24.9103 | 31.14 | Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 4 | 3.0521 | 29.2616 | 100.00 | Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 5 | 2.5822 | 34.7427 | 50.08 | Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 6 | 2.4216 | 37.1271 | 60.18 | Na_2SiO_3 |
| 7 | 2.0284 | 44.6765 | 41.14 | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 8 | 1.9936 | 45.4997 | 8.28 | Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 9 | 1.8939 | 48.0402 | 27.02 | Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 10 | 1.8442 | 49.4197 | 8.95 | Na_2SiO_3 |
| 11 | 1.7593 | 51.9803 | 31.76 | Na_2SiO_3 |
| 13 | 1.4529 | 64.0950 | 8.66 | Na_2SiO_3 |
| 14 | 1.4225 | 65.6341 | 26.38 | Na_2SiO_3 |
| 15 | 1.1185 | 87.0500 | 8.14 | Na_2SiO_3 |



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.19 Kesikli H₂-sistemli proses ile elde edilen ürünlerin fotoğrafları (a) Reaksiyon ürünü (NaBH₄-Na₂SiO₃), (b) Ana ürün (NaBH₄), (c) Yan ürün (Na₂SiO₃-Na₂SiO₃.6H₂O)

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde enerji gereksiniminin %80'i petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak fosil yakıtların tüketimine bağlı olarak yanma ürünü olan CO₂, SO₂, NO₂, hidrokarbonlar, kül, katran vb. bileşikler küresel ölçekte çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bunun yanında fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması gelecekte enerji darboğazlarına yol açacaktır. Bu nedenle çevreyi kirletmeyen ve enerji potansiyeli yüksek olan temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının, mevcut fosil yakıt sistemleri ile değiştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Dünyada en çok bulunan hidrojen enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahip iken verimli ve güvenli bir şekilde depolanması sorunlar oluşturmaktadır. Özellikle mobil uygulamalarda kullanılan hidrojen depolama ortamının hafifliği ve güvenliği en önemli parametrelerdir.

Son yıllarda hidrojenin metal hidrürlerde depolanması ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları ön plana çıkmıştır. Özellikle, NaBH₄'ün benzer amaçlı diğer bileşiklere oranla daha fazla hidrojen depolayabilmesi ve kolay kontrol edilebilir bir hidroliz reaksiyonuyla saf hidrojeni vermesi nedeniyle yakıt hücreleri için güvenli hidrojen kaynağıdır.

Hidrojen, NaBH₄ formunda bor mineralleri kullanılarak güvenli bir şekilde depolanmaktadır. Ancak, NaBH₄ kullanımının yaygınlaştırılmasında en önemli engel ise mevcut üretim yöntemleri nedeniyle maliyetinin yüksek olmasıdır. Dünya bor cevheri rezervinin %72'sine sahip olan ülkemiz, uluslararası bor pazarını etkileyecek bir konumdadır. Sadece Türkiye'deki görünür rezerv, günümüzdeki dünya bor tüketim düzeyi ile bütün dünyanın ihtiyacını tek başına yaklaşık dört yüz yıl karşılayacak düzeydedir. Özellikle NaBH₄ üretim teknolojileri Ar-Ge faaliyetlerinde diğer ülkelere nazaran daha avantajlıdır. NaBH₄ gibi getirisi yüksek özellikli bor bileşiklerinin kendi imkanları ile üretilmesiyle ülkemizin uluslararası bor kimyasalları sektöründeki pazar payı artacaktır.

Bu tez çalışmasında, Kırka bölgesi bor yataklarından temin edilen kernit mineralinin ana hammadde olarak kullanıldığı sürekli ve kesikli H₂-sistemli prosesler ile NaBH₄ üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim prosesleri üç aşamadan oluşmaktadır. İlk kademedeki kernit-borsilikat camı (KBC) oluşturulmuştur, ikinci kademedeki ise elde edilen KBC, yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe metalik sodyum ile hidrojen atmosferi altında reaksiyon vererek NaBH₄ ve yan ürünlere dönüşmüştür. Üçüncü aşamada ise reaksiyon ürününe ayırma işlemi uygulanarak saf NaBH₄ elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda reaktöre iki farklı şekilde hidrojen beslemesi yapılmıştır. İlk proseste reaktöre sürekli hidrojen gazı beslenerek 4 atm'lik H₂ basıncı altında ve 450–500°C sıcaklık

aralığında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, üretim prosesi “Sürekli H₂-Sistemli NaBH₄ Üretimi” olarak adlandırılmıştır. Reaksiyon boyunca sıcaklık (T), basınç (P) ve hidrojen besleme akış hızı (v) değerlerinin zamanla değişimleri incelenerek hidrojenin yapıya katılmasının 237 dakikada tamamlandığı saptanmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan ürünün XRD analizi yapılarak, ana ürün NaBH₄ ve yan ürün Na₂SiO₃ içerdiği belirlenmiştir. Ana ürün reaksiyon ürününden uygun bir çözücü kullanılarak ayrılmış ve XRD analizi gerçekleştirilerek saf NaBH₄’ün elde edildiği görülmüştür.

İkinci proseste ise reaksiyon başlangıcında sisteme 22 atm’lik basınçtaki H₂ gazı verilerek 450–500°C sıcaklık aralığında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, bu üretim prosesi “Kesikli H₂-Sistemli NaBH₄ Üretimi” olarak adlandırılmıştır. Reaksiyon süresince P-t ve T-t değişimleri incelenerek hidrojenin yapıya katılmasının 72 dakikada tamamlandığı bulunmuştur. Reaksiyon bitiminde elde edilen ürünün XRD analizi gerçekleştirilerek, ana ürün NaBH₄ ve yan ürün Na₂SiO₃’ün oluştuğu saptanmıştır. Uygun bir çözücü kullanılarak reaksiyon ürününden ayrılan ana ürünün XRD analizi yapılarak sadece NaBH₄ içerdiği belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- 1- Gerçekleştirilen iki farklı üretim prosesleriyle bor kaynağı olarak kernit mineralinin de NaBH₄ üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir.
- 2- NaBH₄ üretiminde bor kaynağı olan boraks mineraline alternatif kernit mineralinin kullanılabileceği önerilmektedir.
- 3- Kesikli-H₂ sistemli üretim prosesi ile NaBH₄ üretimi, sürekli-H₂ sistemli üretim prosesine göre daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Üretim süresi göz önünde bulundurulduğunda mevcut sitemlere göre daha avantajlı ve daha az maliyetli bir proses olduğu belirlenmiştir.
- 4- Geliştirilen iki NaBH₄ üretim prosesinin üretim mekanizmaları ve parametreleri karşılaştırıldığında, NaBH₄’ün pilot ölçekli ve sanayi üretimlerinde “Kesikli-H₂ Sistemli Üretim Prosesi”nin uygulanması önerilmektedir.

Sonuç olarak, ileri teknoloji ürünü olan NaBH₄’ün üretiminde kernit mineralinin de kullanılmasıyla ülkemizde gerçekleştirilecek olan üretim teknolojilerine kazandırılması adına bu tez çalışması önemli bir adımdır.

KAYNAKLAR

- Acarcan, N., (2002), “Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları”, I.Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim 2002, Kütahya.
- Ademdir, O., (2002), “Bor ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu” I. Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim 2002, Kütahya.
- Amendola, S. C., Kelly, M. T. ve Wu Y., (2003), “Process of Synthesizing Borohydride Compounds”, United State Patent No: 6,524,542.
- Amendola, S. C. ve Kelly, M. T., (2002), “Compositions and Processes for Synthesizing Borohydride Compounds”, United State Patent No: 6,433,129.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Pettilo, P. J. ve Binder, M., (2000), "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst", Journal of Power Sources, 85:186-189.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo P. J. ve Binder M., (2000), "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", Int. J Hydrogen Energy, 25, 969-975.
- Ashby, E. C., Foster, W. E., (1962), “A New Convenient Route to the Amine-Boranes”, Journal of American Chemical Society, 84: 3407–3409.
- Barbir, F., (1999), "Review of Hydrogen Conversion Technologies", Clean Energy Institute, University of Miami, Florida, 1-17.
- Bilici M. S. U., (2004), “Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri”, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.
- Bor Raporu, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Temmuz 2003.
- Boron Properties, (1997), Handbook of Chemistry and Physics and ACM.
- 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. ve Brown, C. A., (1962), “New Highly Active Metal Catalysts For The Hydrolysis of Borohydride”, Journal of American Chemical Society, 84:1493.
- Brown, H. C., Mead E. J. ve Rao B. C. S., (1955), “A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reductions”, Journal of American Chemical Society, 77: 6209-6213.
- Cooper, B. H. H., (1973), “Electrolytic Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides”, US Paten No: 3,734,842.
- Çalık A., (2004), “Makine ve Metalürji Sanayinde Bor Kullanımı”, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.
- Hale, C. H. ve Sharifian. H., (1990), "Production of Metal Borohydrides and Organic Onium Borohdrides", United States Patent No:4,931,154.
- Helvacı, C., (2004), “Türkiye Borat Yatakları, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası”, 5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2004, İzmir.
- 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.
- Erdik, E., (1992), “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Kitabevi, Ankara.

- Evcin, A., (2007), "Bor Teknolojisi Ders Notları", Afyon.
- Davis W., Mason L., Stegman G., (1949), J. Am. Chem. Soc. 71, 2775.
- Dinçer, İ., (2002), "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", International Journal of Hydrogen Energy, 27:265-285.
- DPT, (2001), "Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı.
- Garret, E. D., (1998), "Borates, Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use". Elsevier.
- Gibbs T.R.P.Jr., (1950), U.S. Pat. 2 615 788, 28 Ekim.
- Goerrig, D., Schabacher, W., Mulheim C. ve Schubert, F., (1964), "Process For Production of Boranates", United State Patent No:3,140,150.
- Gunn S.R. ve Gren L.G., (1955), J. Am. Chem. Soc. 77, 6197.
- Güvendiren M. ve Öztürk T., (2003), "Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama", Mühendis ve Makine Dergisi, Ağustos 2003 - Sayı 523.
- Güyağüler. T., (2001), "Türkiye Bor Potansiyeli", 4 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 18-İ910 2001, İzmir, Türkiye, s. 18-27.
- Hansley V.L., Pryde E.H., US Patent No:2,934,401. 1952.
- Jackson C.B., Hills F.,(1956), "Production of Compounds Containing Boron and Hydrogen", US Patent No:2,744,810.
- Kalafatoğlu, İ.E. ve Örs, S.N., (2003), "21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları", BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5:59-72.
- Kantürk, A., (2006), "Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kantürk, A., Pişkin, S. (2007), "Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: "high pressure process", International Journal of Hydrogen Energy, 32:3981 – 3986.
- Kantürk, A., Pişkin, S. (2007), "Alternatif Enerji Taşıyıcısı:Hidrojen ve Yıldız Teknik Üniversitesinde Gerçekleştirilen Çalışmalar" IV. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Gaziantep, Türkiye.
- Kaya M., Devecioğlu D., (2006), "Süper İletken Magnezyum Diborit (MgB₂) Üretim Teknolojileri ve Kullanım Alanları", III.Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara.
- Kılıç, A.M., (2004), "Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri", II. Uluslararası Bor Sempozyumu.
- Kim,J., Lee,H., Han, S., Kim, H., Song, M. ve Lee, J., (2004), " Production of Hydrogen from Sodium Borohydride in Alkaline Solution: Development of Catalyst with High Performance", International Journal of Hydrogen Energy, 29:263-267
- Kocakuşak, S., Kalafatoğlu E., Yalaz, N., (1986), "Sodyum Borhidrür Literatür Araştırması", Tübitak-MAM Rapor No:86/03, Kocaeli.
- Kojima, Y. ve Haga, T., (2003), "Recyling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 28, 989-993.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. ve Hayaski, H., (2002), "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide", International Journal of Hydrogen Energy, 27:1029-1034.

- Köroğlu H. J., Kocakuşak, S., Akçay, K., Tolun, R., (2003), “Akışkan Yatakta Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi”.
- Kyllonen D., (1961), U.S. Pat. 2 969 274, 2 Haziran.
- Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, N. ve Suda, S., (2003a), "Protide Copmpounds in Hydrogen Storage Systems", *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357:469-474.
- Li, Z.P., Morazaki, N., Liu, B.H. ve Suda, S., (2003b), "Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrate Borax Through Ball Milling at Room Temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 349:232-236.
- Lyday P., 2000, “Boron”, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 14, pp.1-8.
- Mat, M.D., (2003), "Hidrojen Depolama Teknikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, pp. 123-155
- Noyan, Ö.F., (2003), "Hidrojenin Özellikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, pp. 41-55.
- Onrat S. T. ve Konuk M., (2004), “Bnct (Boron Neutron Capture Therapy) ile Kanser Tedavisi”, II.Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül pp. 549.
- Pehlivan Y. ve Çetinkaya M., (2003) “Bor ve Temiz Enerji” Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı 14-16 Nisan, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
- Perry D.L. ve Phillips S.L., (1995), “Handbook of Inorganic Compounds”, CRC Press, New York.
- 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.
- San F. G, Özdemir S. S, Örs N., Kalafatoğlu E. ve Bahar T., (2001), “Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği”, Tübitak-MAM Rapor No:KM 367, Kocaeli.
- Sarıalioğlu B., (2005), Kalsiyum Boratlardan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C., (1950), “Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides”, United State Patent No: 2,534,533.
- Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C. , (1953), “Uranium(IV)Borohydride”, *Journal of American Chemical Society*, 75: 219–221.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C. , Hoekstra, H. R. ve Rapp, L. R., (1953a), “Reactions of Diborane with Alkali Metal Hydrides and Their Addition Componds. New Syntheses of Borohydrides. Sodium and Potassium Borohydrides”, *Journal of American Chemical Society*, 75: 199–204.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C. ve Finholt, A. E. , (1953b), “The Preparation of Sodium Borohydride by the Hight Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters ”, *Journal of American Chemical Society*, 75: 205-209.
- Schubert, F. , Lang, K. , Schabacher, W. ve Bürger, A. , (1963), “Method for Preparing Alkali Metal Borohydrides”, United State Patent No:3,077,376.

- Sherif, S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N., (2003), "Principles of Hydrogen Energy Production, Storage and Utilization", Journal of Scientific & Industrial Research, 62:46-63.
- Sümer, G., (2004), "Bor Bileşikleri", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Şimşek E., Şen Ü., İder M. ve Ata A., (2006), "Hidrojen Depolayıcısı Olarak Sodyum Borhidrür Kullanımı", III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi, İstanbul.
- Tabakoğlu F. Ö., ve Kurtuluş G., (2006), "Sodyum Bor Hidrür Hidrojen Depolama Tekniğinin Ekonomik Analizi", III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi, İstanbul.
- Tokmak B., (2004), "Bor Uç Ürünleri ve BM Bor Teknolojileri Tecrübesi", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.
- Ullman Encyclopadie der Technischen Chemie, (1974), "Bor und Borverbindungen", 8:666
- Uygan D., Çetin Ö., (2004), "Borun Tarımsal ve Çevresel Etkileri: Seydisuyu Su Toplama Havzası", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir, 527.
- Veziroğlu T. N. ve Şahin S., (2008), "21st Century's Energy: Hydrogen Energy System" Energy Conversion and Management, Article in press,.
- Veziroğlu T.N., (2003) "Hidrojen Enerji Sistemi, Türkiye ve Dünya", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 1-24.
- Wu Y., Kelly M. T., Ortega J. V., (2004), "Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride", Millennium Cell Inc.
- Yılmaz, A., (2002). "Her Derde Deva Hazineimiz Bor", Bilim ve Teknik Dergisi, 38-48.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.akdeniz.edu.tr>
- [2] www.webelements.com
- [3] www.bor.balikesir.edu.tr
- [4] <http://www.etiholding.gov.tr>
- [5] <http://www.kimyasanal.net>
- [6] <http://www.boren.gov.tr>
- [7] www.science.ankara.edu.tr
- [8] www.mta.gov.tr
- [9] <http://minmax.net>
- [10] <http://www.mineralienatlas.de>
- [11] <http://www.maden.org.tr>
- [12] www.camelyaf.com.tr
- [13] www.rohmhaas.com
- [14] www.eie.gov.tr
- [15] www.iea.org
- [16] www.obitet.gazi.edu.tr
- [17] www.millenniumcell.com
- [18] www.sigmaaldrich.com

EK-1**Sürekli H₂-sistemli reaksiyon ürününün (NaBH₄ – Na₂SiO₃) PDF kartları****Name and formula**

Reference code: 01-074-1891
 ICSD name: Sodium Boron Hydride
 Empirical formula: BH₄Na
 Chemical formula: NaBH₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225
 a (Å): 6.1635
 b (Å): 6.1635
 c (Å): 6.1635
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 1.07
 Volume of cell (10⁶ pm³): 234.14
 Z: 4.00
 RIR: 2.11

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 027861
 Test from ICSD: No R value given. At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Abrahams, S.C., Kalnajs, J., *J. Chem. Phys.*, **22**, 434, (1954)

Peak list

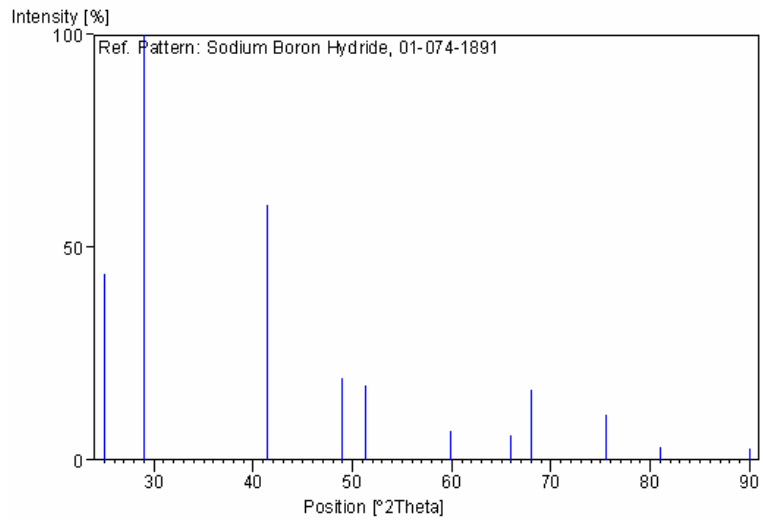
| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 3.55850 | 25.003 | 43.6 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 3.08175 | 28.950 | 100.0 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 2.17913 | 41.402 | 60.0 |
| 4 | 3 | 1 | 1 | 1.85837 | 48.976 | 19.3 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 1.77925 | 51.308 | 17.7 |
| 6 | 4 | 0 | 0 | 1.54087 | 59.988 | 7.0 |
| 7 | 3 | 3 | 1 | 1.41400 | 66.017 | 5.7 |
| 8 | 4 | 2 | 0 | 1.37820 | 67.962 | 16.5 |
| 9 | 4 | 2 | 2 | 1.25812 | 75.507 | 10.5 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|-----|
| 10 | 5 | 1 | 1 | 1.18617 | 80.993 | 2.9 |
| 11 | 4 | 4 | 0 | 1.08956 | 89.980 | 2.6 |

Structure

| No. | Name | Elem. | X | Y | Z | Biso | sof | Wyck. |
|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 1 | B1 | B | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 0.5000 | 1.0000 | 4b |
| 2 | NA1 | Na | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.5000 | 1.0000 | 4a |

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-072-0079
 ICSD name: Sodium Silicate
 Empirical formula: Na₂O₃Si
 Chemical formula: Na₂SiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: Cmc21
 Space group number: 36
 a (Å): 10.4800
 b (Å): 6.0700
 c (Å): 4.8200
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 2.64
 Volume of cell (10⁶ pm³): 306.62
 Z: 4.00
 RIR: 1.15

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic, ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 015388

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: McDonald, W.S., Cruickshank, D.W.J., *Acta Crystallogr.*, **22**, 37, (1967)

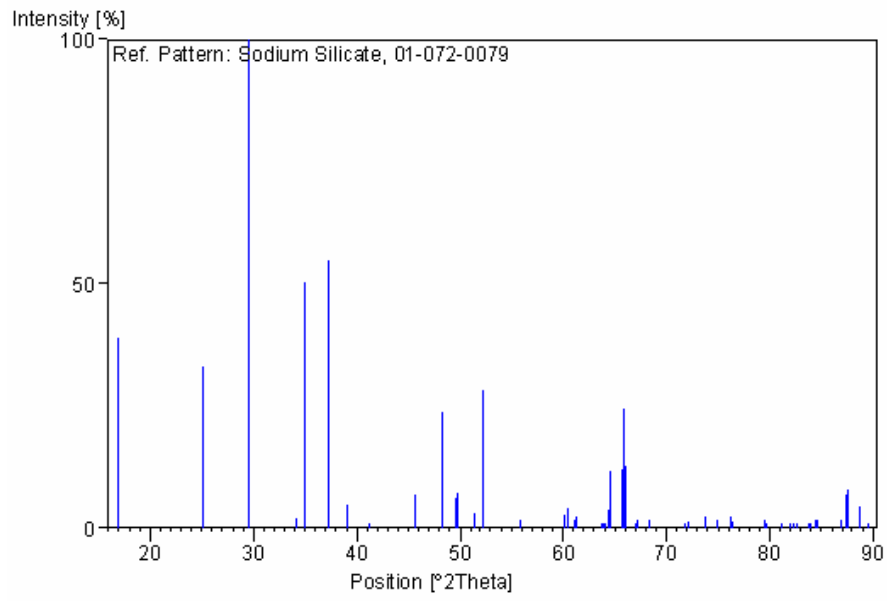
Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 5.24000 | 16.907 | 39.1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 3.55135 | 25.054 | 33.0 |
| 3 | 3 | 1 | 0 | 3.02773 | 29.478 | 100.0 |
| 4 | 2 | 2 | 0 | 2.62628 | 34.112 | 1.3 |
| 5 | 4 | 0 | 0 | 2.62000 | 34.196 | 1.9 |
| 6 | 0 | 2 | 1 | 2.56386 | 34.969 | 50.3 |
| 7 | 0 | 0 | 2 | 2.41000 | 37.281 | 54.9 |
| 8 | 2 | 2 | 1 | 2.30617 | 39.026 | 4.8 |
| 9 | 1 | 1 | 2 | 2.19044 | 41.178 | 0.7 |
| 10 | 4 | 2 | 0 | 1.98324 | 45.711 | 6.8 |
| 11 | 0 | 2 | 2 | 1.88559 | 48.224 | 23.6 |
| 12 | 1 | 3 | 1 | 1.83675 | 49.591 | 6.0 |
| 13 | 4 | 2 | 1 | 1.83245 | 49.715 | 7.3 |
| 14 | 2 | 2 | 2 | 1.77373 | 51.479 | 2.9 |
| 15 | 3 | 3 | 0 | 1.75086 | 52.202 | 26.8 |
| 16 | 6 | 0 | 0 | 1.74667 | 52.337 | 28.3 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|------|
| 17 | 3 | 3 | 1 | 1.64565 | 55.820 | 1.7 |
| 18 | 1 | 1 | 3 | 1.53640 | 60.181 | 2.6 |
| 19 | 4 | 2 | 2 | 1.53138 | 60.399 | 4.0 |
| 20 | 0 | 4 | 0 | 1.51750 | 61.010 | 1.6 |
| 21 | 6 | 2 | 0 | 1.51386 | 61.172 | 2.4 |
| 22 | 2 | 4 | 0 | 1.45761 | 63.804 | 0.5 |
| 23 | 5 | 3 | 0 | 1.45572 | 63.897 | 0.8 |
| 24 | 7 | 1 | 0 | 1.45358 | 64.002 | 0.6 |
| 25 | 0 | 4 | 1 | 1.44746 | 64.305 | 3.6 |
| 26 | 6 | 2 | 1 | 1.44430 | 64.463 | 11.8 |
| 27 | 0 | 2 | 3 | 1.41922 | 65.744 | 12.0 |
| 28 | 3 | 3 | 2 | 1.41650 | 65.886 | 24.6 |
| 29 | 6 | 0 | 2 | 1.41428 | 66.003 | 12.8 |
| 30 | 2 | 4 | 1 | 1.39521 | 67.023 | 0.6 |
| 31 | 7 | 1 | 1 | 1.39167 | 67.216 | 1.5 |
| 32 | 2 | 2 | 3 | 1.37054 | 68.394 | 1.7 |
| 33 | 4 | 4 | 0 | 1.31314 | 71.834 | 0.8 |
| 34 | 8 | 0 | 0 | 1.31000 | 72.033 | 1.4 |
| 35 | 0 | 4 | 2 | 1.28414 | 73.719 | 1.1 |
| 36 | 6 | 2 | 2 | 1.28193 | 73.867 | 2.4 |
| 37 | 4 | 4 | 1 | 1.26696 | 74.889 | 1.6 |
| 38 | 4 | 2 | 3 | 1.24841 | 76.198 | 2.2 |
| 39 | 5 | 3 | 2 | 1.24605 | 76.369 | 1.4 |
| 40 | 0 | 0 | 4 | 1.20500 | 79.472 | 1.7 |
| 41 | 8 | 2 | 0 | 1.20274 | 79.651 | 1.0 |
| 42 | 3 | 3 | 3 | 1.18378 | 81.191 | 1.1 |
| 43 | 1 | 1 | 4 | 1.17449 | 81.970 | 1.0 |
| 44 | 1 | 5 | 1 | 1.16988 | 82.363 | 0.2 |
| 45 | 7 | 3 | 1 | 1.16765 | 82.554 | 0.8 |
| 46 | 4 | 4 | 2 | 1.15308 | 83.831 | 0.4 |
| 47 | 8 | 0 | 2 | 1.15095 | 84.022 | 0.6 |
| 48 | 6 | 4 | 0 | 1.14555 | 84.509 | 1.5 |
| 49 | 9 | 1 | 0 | 1.14359 | 84.688 | 1.5 |
| 50 | 0 | 2 | 4 | 1.11996 | 86.911 | 1.7 |
| 51 | 3 | 5 | 1 | 1.11559 | 87.337 | 6.8 |
| 52 | 6 | 4 | 1 | 1.11451 | 87.443 | 4.7 |
| 53 | 9 | 1 | 1 | 1.11270 | 87.622 | 8.0 |
| 54 | 6 | 2 | 3 | 1.10181 | 88.713 | 4.3 |
| 55 | 4 | 0 | 4 | 1.09476 | 89.437 | 1.1 |

Structure

| No. | Name | Elem. | X | Y | Z | Biso | sof | Wyck. |
|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 1 | O1 | O | 0.00000 | 0.08436 | 0.00000 | 0.5000 | 1.0000 | 4a |
| 2 | O2 | O | 0.12947 | 0.28733 | 0.39119 | 0.5000 | 1.0000 | 8b |
| 3 | Si1 | Si | 0.00000 | 0.15737 | 0.33548 | 0.5000 | 1.0000 | 4a |
| 4 | NA1 | Na | 0.33438 | 0.16120 | 0.37224 | 0.5000 | 1.0000 | 8b |

Stick Pattern

EK-2**Sürekli H₂-sistemli reaksiyon yan ürününün (Na₂SiO₃ - Na₂SiO₃.5H₂O) PDF kartları****Name and formula**

Reference code: 00-016-0818
 PDF index name: Sodium Silicate
 Empirical formula: Na₂O₃Si
 Chemical formula: Na₂SiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 a (Å): 6.0780
 b (Å): 6.0780
 c (Å): 4.8250
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000
 Calculated density (g/cm³): 2.62
 Volume of cell (10⁶ pm³): 154.37
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Common Phase
 Educational pattern
 Quality: Star (S)

Comments

General comments: Space group diagram indexed with pseudohexagonal cell.
 Additional pattern: To replace 1-836.
 Unit cell: True cell: a=6.078, b=10.53, c=4.825, S.G.=Ccm2, Z=4, Grund, Pizy, *Acta Crystallogr.*, **5** 837 (1952).

References

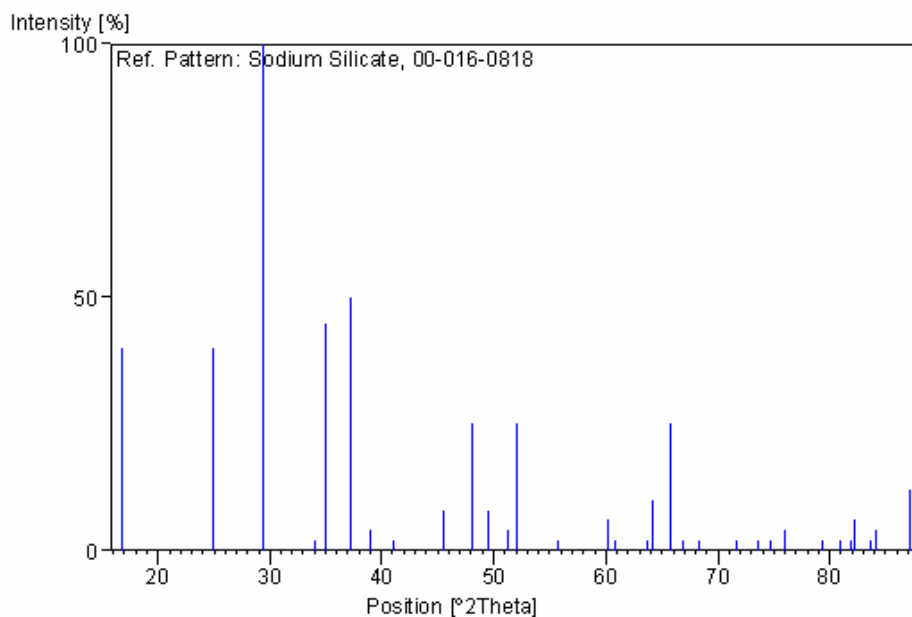
Primary reference: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., *ICDD Grant-in-Aid*

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 5.26000 | 16.842 | 40.0 |
| 2 | 1 | 0 | 1 | 3.56000 | 24.993 | 40.0 |
| 3 | 1 | 1 | 0 | 3.04000 | 29.356 | 100.0 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 2.63200 | 34.035 | 2.0 |
| 5 | 1 | 1 | 1 | 2.57000 | 34.882 | 45.0 |
| 6 | 0 | 0 | 2 | 2.41200 | 37.249 | 50.0 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 2.31100 | 38.941 | 4.0 |
| 8 | 1 | 0 | 2 | 2.19300 | 41.128 | 2.0 |
| 9 | 2 | 1 | 0 | 1.99000 | 45.547 | 8.0 |
| 10 | 1 | 1 | 2 | 1.88900 | 48.131 | 25.0 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|------|
| 11 | 2 | 1 | 1 | 1.84000 | 49.498 | 8.0 |
| 12 | 2 | 0 | 2 | 1.77800 | 51.347 | 4.0 |
| 13 | 3 | 0 | 0 | 1.75600 | 52.038 | 25.0 |
| 14 | 3 | 0 | 1 | 1.64900 | 55.697 | 2.0 |
| 15 | 1 | 0 | 3 | 1.53700 | 60.155 | 6.0 |
| 16 | 2 | 2 | 0 | 1.52000 | 60.899 | 2.0 |
| 17 | 3 | 1 | 0 | 1.46000 | 63.687 | 2.0 |
| 18 | 2 | 2 | 1 | 1.45000 | 64.179 | 10.0 |
| 19 | 3 | 0 | 2 | 1.41900 | 65.755 | 25.0 |
| 20 | 3 | 1 | 1 | 1.39700 | 66.926 | 2.0 |
| 21 | 2 | 0 | 3 | 1.37200 | 68.311 | 2.0 |
| 22 | 4 | 0 | 0 | 1.31600 | 71.653 | 2.0 |
| 23 | 2 | 2 | 2 | 1.28600 | 73.595 | 2.0 |
| 24 | 4 | 0 | 1 | 1.27000 | 74.679 | 2.0 |
| 25 | 2 | 1 | 3 | 1.25100 | 76.012 | 4.0 |
| 26 | 3 | 2 | 0 | 1.20700 | 79.315 | 2.0 |
| 27 | 3 | 0 | 3 | 1.18600 | 81.007 | 2.0 |
| 28 | 1 | 0 | 4 | 1.17600 | 81.842 | 2.0 |
| 29 | 3 | 2 | 1 | 1.17200 | 82.181 | 6.0 |
| 30 | 4 | 0 | 2 | 1.15500 | 83.661 | 2.0 |
| 31 | 4 | 1 | 0 | 1.14900 | 84.197 | 4.0 |

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-003-0433
 PDF index name: Sodium Silicate Hydrate
 Empirical formula: $H_{10}Na_2O_8Si$
 Chemical formula: $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown
 RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Quality: Blank (B)

Comments

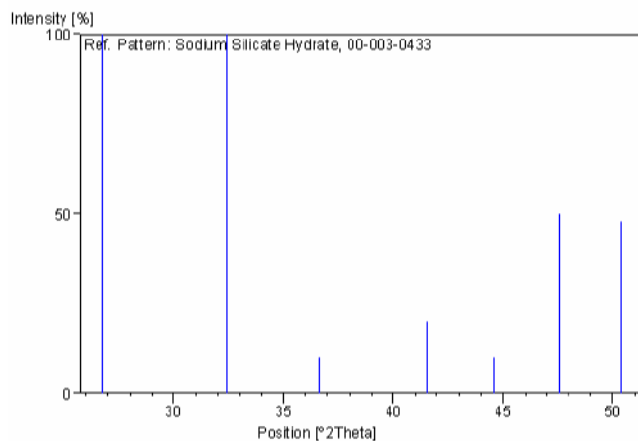
Deleted by: J.V. Smith December 13, 1959, like 3-432.
 Sample source: Sample from General Chem Co.

References

Primary reference: Michigan Alkali Co., Wyandotte, MI, USA., *Private Communication*

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------|-------|
| 1 | | | | 3.33000 | 26.750 | 100.0 |
| 2 | | | | 2.76000 | 32.412 | 100.0 |
| 3 | | | | 2.45000 | 36.650 | 10.0 |
| 4 | | | | 2.17000 | 41.584 | 20.0 |
| 5 | | | | 2.03000 | 44.600 | 10.0 |
| 6 | | | | 1.91000 | 47.569 | 50.0 |
| 7 | | | | 1.81000 | 50.375 | 48.0 |

Stick Pattern

EK-3**Kesikli H₂-sistemli reaksiyon ürünün (NaBH₄-Na₂SiO₃) PDF kartları****Name and formula**

Reference code: 00-009-0386
 PDF index name: Sodium Boron Hydride
 Empirical formula: BH₄Na
 Chemical formula: NaBH₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: F-43m E
 Space group number: 216
 a (Å): 6.1620
 b (Å): 6.1620
 c (Å): 6.1620
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 1.07
 Volume of cell (10⁶ pm³): 233.97
 Z: 4.00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Common Phase
 NBS pattern
 Quality: Indexed (I)

Comments

Color: White
 Sample source: Sample was obtained from T.B. Douglas at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA.
 Analysis: Chemical analysis indicated the following percentages of the theoretical: Na 99.9%, B 99.9%, H 99.4%.
 Temperature: Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9, 51, (1960)*

Peak list

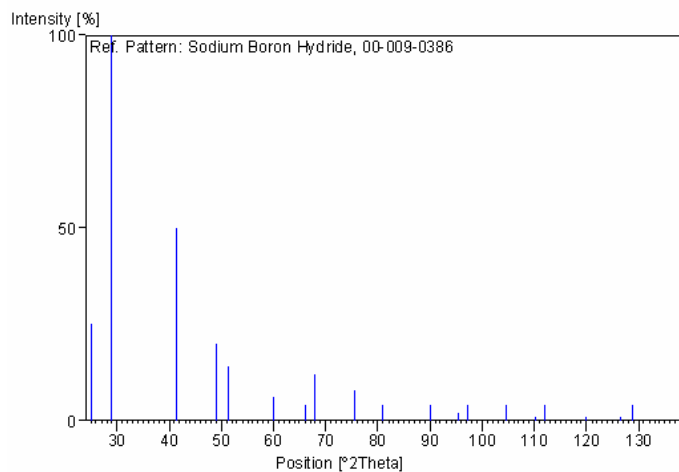
| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 3.55000 | 25.064 | 25.0 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 3.08200 | 28.947 | 100.0 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 2.18100 | 41.365 | 50.0 |
| 4 | 3 | 1 | 1 | 1.85700 | 49.015 | 20.0 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|---------|------|
| 5 | 2 | 2 | 2 | 1.77800 | 51.347 | 14.0 |
| 6 | 4 | 0 | 0 | 1.54000 | 60.026 | 6.0 |
| 7 | 3 | 3 | 1 | 1.41400 | 66.017 | 4.0 |
| 8 | 4 | 2 | 0 | 1.37810 | 67.968 | 12.0 |
| 9 | 4 | 2 | 2 | 1.25770 | 75.536 | 8.0 |
| 10 | 5 | 1 | 1 | 1.18550 | 81.048 | 4.0 |
| 11 | 4 | 4 | 0 | 1.08950 | 89.986 | 4.0 |
| 12 | 5 | 3 | 1 | 1.04160 | 95.384 | 2.0 |
| 13 | 6 | 0 | 0 | 1.02700 | 97.189 | 4.0 |
| 14 | 6 | 2 | 0 | 0.97420 | 104.502 | 4.0 |
| 15 | 5 | 3 | 3 | 0.93980 | 110.098 | 1.0 |
| 16 | 6 | 2 | 2 | 0.92890 | 112.046 | 4.0 |
| 17 | 4 | 4 | 4 | 0.88930 | 120.037 | 1.0 |
| 18 | 5 | 5 | 1 | 0.86300 | 126.400 | 1.0 |
| 19 | 6 | 4 | 0 | 0.85430 | 128.758 | 4.0 |
| 20 | 6 | 4 | 2 | 0.82340 | 138.622 | 4.0 |

Structure

| No. | Name | Elem. | X | Y | Z | Biso | sof | Wyck. |
|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 1 | D1 | D | 0.10990 | 0.10990 | 0.10990 | 4.1000 | 0.5000 | 16e |
| 2 | D2 | D | 0.89010 | 0.89010 | 0.89010 | 4.1000 | 0.5000 | 16e |
| 3 | B1 | B | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 1.8000 | 1.0000 | 4a |
| 4 | NA1 | Na | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 1.8000 | 1.0000 | 4b |

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-072-0079
 ICSD name: Sodium Silicate
 Empirical formula: Na₂O₃Si
 Chemical formula: Na₂SiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: Cmc21
 Space group number: 36
 a (Å): 10.4800
 b (Å): 6.0700
 c (Å): 4.8200
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 2.64
 Volume of cell (10⁶ pm³): 306.62
 Z: 4.00
 RIR: 1.15

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic, ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 015388

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: McDonald, W.S., Cruickshank, D.W.J., *Acta Crystallogr.*, **22**, 37, (1967)

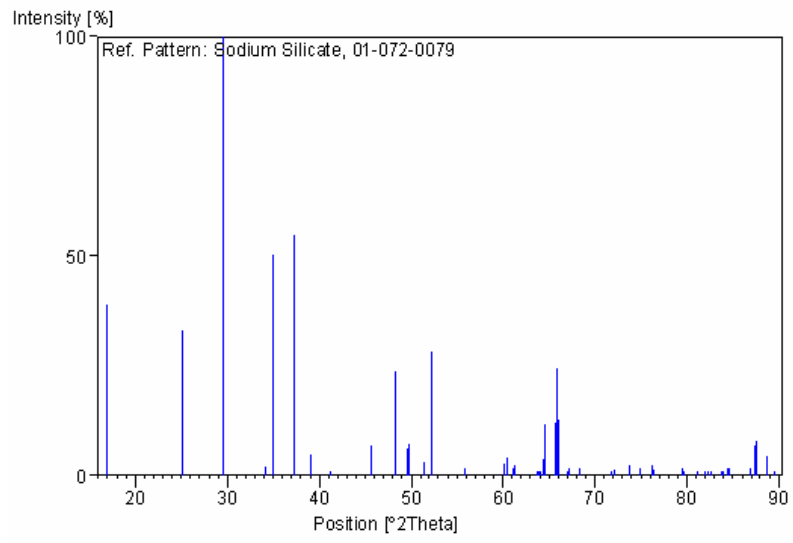
Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 0 | 5.24000 | 16.907 | 39.1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 3.55135 | 25.054 | 33.0 |
| 3 | 3 | 1 | 0 | 3.02773 | 29.478 | 100.0 |
| 4 | 2 | 2 | 0 | 2.62628 | 34.112 | 1.3 |
| 5 | 4 | 0 | 0 | 2.62000 | 34.196 | 1.9 |
| 6 | 0 | 2 | 1 | 2.56386 | 34.969 | 50.3 |
| 7 | 0 | 0 | 2 | 2.41000 | 37.281 | 54.9 |
| 8 | 2 | 2 | 1 | 2.30617 | 39.026 | 4.8 |
| 9 | 1 | 1 | 2 | 2.19044 | 41.178 | 0.7 |
| 10 | 4 | 2 | 0 | 1.98324 | 45.711 | 6.8 |
| 11 | 0 | 2 | 2 | 1.88559 | 48.224 | 23.6 |
| 12 | 1 | 3 | 1 | 1.83675 | 49.591 | 6.0 |
| 13 | 4 | 2 | 1 | 1.83245 | 49.715 | 7.3 |
| 14 | 2 | 2 | 2 | 1.77373 | 51.479 | 2.9 |
| 15 | 3 | 3 | 0 | 1.75086 | 52.202 | 26.8 |
| 16 | 6 | 0 | 0 | 1.74667 | 52.337 | 28.3 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|------|
| 17 | 3 | 3 | 1 | 1.64565 | 55.820 | 1.7 |
| 18 | 1 | 1 | 3 | 1.53640 | 60.181 | 2.6 |
| 19 | 4 | 2 | 2 | 1.53138 | 60.399 | 4.0 |
| 20 | 0 | 4 | 0 | 1.51750 | 61.010 | 1.6 |
| 21 | 6 | 2 | 0 | 1.51386 | 61.172 | 2.4 |
| 22 | 2 | 4 | 0 | 1.45761 | 63.804 | 0.5 |
| 23 | 5 | 3 | 0 | 1.45572 | 63.897 | 0.8 |
| 24 | 7 | 1 | 0 | 1.45358 | 64.002 | 0.6 |
| 25 | 0 | 4 | 1 | 1.44746 | 64.305 | 3.6 |
| 26 | 6 | 2 | 1 | 1.44430 | 64.463 | 11.8 |
| 27 | 0 | 2 | 3 | 1.41922 | 65.744 | 12.0 |
| 28 | 3 | 3 | 2 | 1.41650 | 65.886 | 24.6 |
| 29 | 6 | 0 | 2 | 1.41428 | 66.003 | 12.8 |
| 30 | 2 | 4 | 1 | 1.39521 | 67.023 | 0.6 |
| 31 | 7 | 1 | 1 | 1.39167 | 67.216 | 1.5 |
| 32 | 2 | 2 | 3 | 1.37054 | 68.394 | 1.7 |
| 33 | 4 | 4 | 0 | 1.31314 | 71.834 | 0.8 |
| 34 | 8 | 0 | 0 | 1.31000 | 72.033 | 1.4 |
| 35 | 0 | 4 | 2 | 1.28414 | 73.719 | 1.1 |
| 36 | 6 | 2 | 2 | 1.28193 | 73.867 | 2.4 |
| 37 | 4 | 4 | 1 | 1.26696 | 74.889 | 1.6 |
| 38 | 4 | 2 | 3 | 1.24841 | 76.198 | 2.2 |
| 39 | 5 | 3 | 2 | 1.24605 | 76.369 | 1.4 |
| 40 | 0 | 0 | 4 | 1.20500 | 79.472 | 1.7 |
| 41 | 8 | 2 | 0 | 1.20274 | 79.651 | 1.0 |
| 42 | 3 | 3 | 3 | 1.18378 | 81.191 | 1.1 |
| 43 | 1 | 1 | 4 | 1.17449 | 81.970 | 1.0 |
| 44 | 1 | 5 | 1 | 1.16988 | 82.363 | 0.2 |
| 45 | 7 | 3 | 1 | 1.16765 | 82.554 | 0.8 |
| 46 | 4 | 4 | 2 | 1.15308 | 83.831 | 0.4 |
| 47 | 8 | 0 | 2 | 1.15095 | 84.022 | 0.6 |
| 48 | 6 | 4 | 0 | 1.14555 | 84.509 | 1.5 |
| 49 | 9 | 1 | 0 | 1.14359 | 84.688 | 1.5 |
| 50 | 0 | 2 | 4 | 1.11996 | 86.911 | 1.7 |
| 51 | 3 | 5 | 1 | 1.11559 | 87.337 | 6.8 |
| 52 | 6 | 4 | 1 | 1.11451 | 87.443 | 4.7 |
| 53 | 9 | 1 | 1 | 1.11270 | 87.622 | 8.0 |
| 54 | 6 | 2 | 3 | 1.10181 | 88.713 | 4.3 |
| 55 | 4 | 0 | 4 | 1.09476 | 89.437 | 1.1 |

Structure

| <u>No.</u> | <u>Name</u> | <u>Elem.</u> | <u>X</u> | <u>Y</u> | <u>Z</u> | <u>Biso</u> | <u>sof</u> | <u>Wyck.</u> |
|------------|-------------|--------------|----------|----------|----------|-------------|------------|--------------|
| 1 | O1 | O | 0.00000 | 0.08436 | 0.00000 | 0.5000 | 1.0000 | 4a |
| 2 | O2 | O | 0.12947 | 0.28733 | 0.39119 | 0.5000 | 1.0000 | 8b |
| 3 | Si1 | Si | 0.00000 | 0.15737 | 0.33548 | 0.5000 | 1.0000 | 4a |
| 4 | Na1 | Na | 0.33438 | 0.16120 | 0.37224 | 0.5000 | 1.0000 | 8b |

Stick Pattern

EK-4**Kesikli H₂-sistemli reaksiyon yan ürünün (Na₂SiO₃ - Na₂SiO₃.6H₂O) PDF kartları****Name and formula**

Reference code: 00-016-0818
 PDF index name: Sodium Silicate
 Empirical formula: Na₂O₃Si
 Chemical formula: Na₂SiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 a (Å): 6.0780
 b (Å): 6.0780
 c (Å): 4.8250
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000
 Calculated density (g/cm³): 2.62
 Volume of cell (10⁶ pm³): 154.37
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Common Phase
 Educational pattern
 Quality: Star (S)

Comments

General comments: Space group diagram indexed with pseudohexagonal cell.
 Additional pattern: To replace 1-836.
 Unit cell: True cell: a=6.078, b=10.53, c=4.825, S.G.=Ccm2, Z=4, Grund, Pizy, *Acta Crystallogr.*, **5** 837 (1952).

References

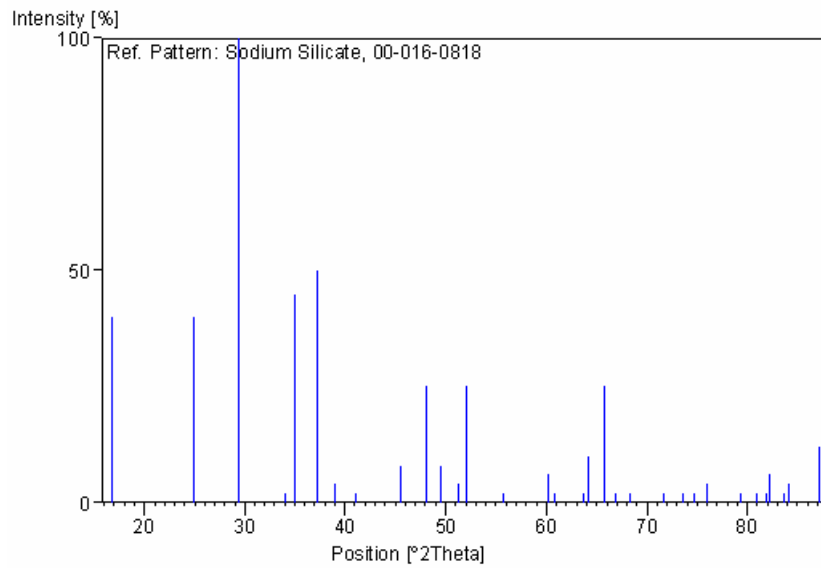
Primary reference: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., *ICDD Grant-in-Aid*

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 5.26000 | 16.842 | 40.0 |
| 2 | 1 | 0 | 1 | 3.56000 | 24.993 | 40.0 |
| 3 | 1 | 1 | 0 | 3.04000 | 29.356 | 100.0 |
| 4 | 2 | 0 | 0 | 2.63200 | 34.035 | 2.0 |
| 5 | 1 | 1 | 1 | 2.57000 | 34.882 | 45.0 |
| 6 | 0 | 0 | 2 | 2.41200 | 37.249 | 50.0 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 2.31100 | 38.941 | 4.0 |
| 8 | 1 | 0 | 2 | 2.19300 | 41.128 | 2.0 |
| 9 | 2 | 1 | 0 | 1.99000 | 45.547 | 8.0 |
| 10 | 1 | 1 | 2 | 1.88900 | 48.131 | 25.0 |
| 11 | 2 | 1 | 1 | 1.84000 | 49.498 | 8.0 |
| 12 | 2 | 0 | 2 | 1.77800 | 51.347 | 4.0 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---------|--------|------|
| 13 | 3 | 0 | 0 | 1.75600 | 52.038 | 25.0 |
| 14 | 3 | 0 | 1 | 1.64900 | 55.697 | 2.0 |
| 15 | 1 | 0 | 3 | 1.53700 | 60.155 | 6.0 |
| 16 | 2 | 2 | 0 | 1.52000 | 60.899 | 2.0 |
| 17 | 3 | 1 | 0 | 1.46000 | 63.687 | 2.0 |
| 18 | 2 | 2 | 1 | 1.45000 | 64.179 | 10.0 |
| 19 | 3 | 0 | 2 | 1.41900 | 65.755 | 25.0 |
| 20 | 3 | 1 | 1 | 1.39700 | 66.926 | 2.0 |
| 21 | 2 | 0 | 3 | 1.37200 | 68.311 | 2.0 |
| 22 | 4 | 0 | 0 | 1.31600 | 71.653 | 2.0 |
| 23 | 2 | 2 | 2 | 1.28600 | 73.595 | 2.0 |
| 24 | 4 | 0 | 1 | 1.27000 | 74.679 | 2.0 |
| 25 | 2 | 1 | 3 | 1.25100 | 76.012 | 4.0 |
| 26 | 3 | 2 | 0 | 1.20700 | 79.315 | 2.0 |
| 27 | 3 | 0 | 3 | 1.18600 | 81.007 | 2.0 |
| 28 | 1 | 0 | 4 | 1.17600 | 81.842 | 2.0 |
| 29 | 3 | 2 | 1 | 1.17200 | 82.181 | 6.0 |
| 30 | 4 | 0 | 2 | 1.15500 | 83.661 | 2.0 |
| 31 | 4 | 1 | 0 | 1.14900 | 84.197 | 4.0 |

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-018-1246
 PDF index name: Sodium Silicate Hydrate
 Empirical formula: $H_{12}Na_2O_9Si$
 Chemical formula: $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Quality: Blank (B)

References

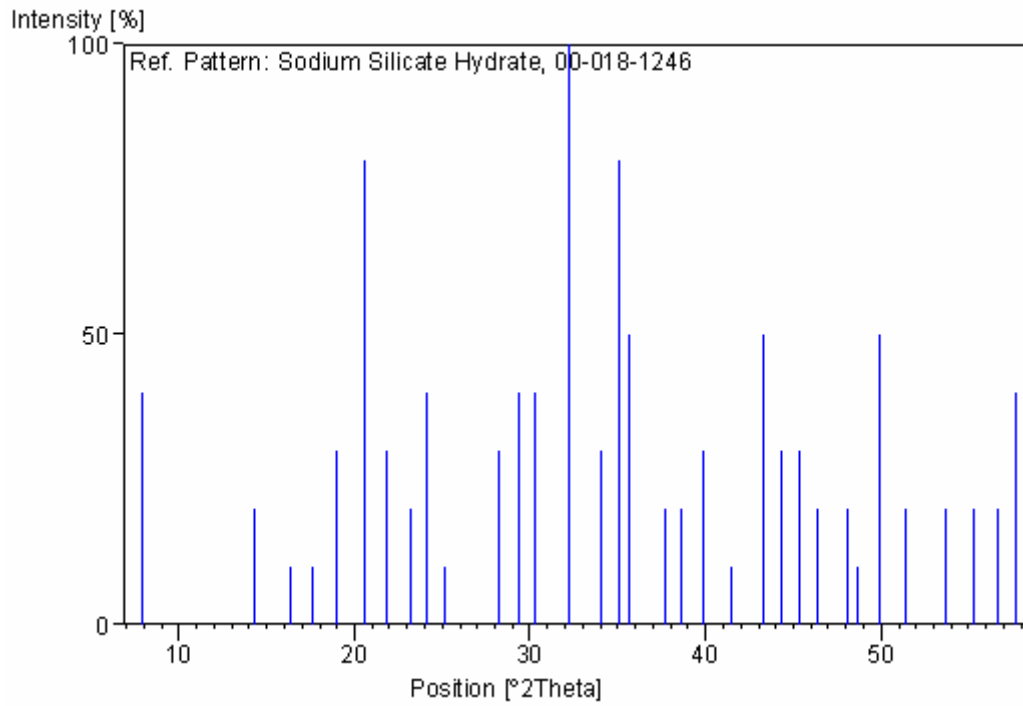
Primary reference: Ryskin et al., *Bull. Acad. Sci. (USSR), Div. Chem. Sci.*, 391, (1964)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[°] | I [%] |
|-----|---|---|---|----------|-----------|-------|
| 1 | | | | 11.20000 | 7.887 | 40.0 |
| 2 | | | | 6.19000 | 14.297 | 20.0 |
| 3 | | | | 5.40000 | 16.402 | 10.0 |
| 4 | | | | 5.04000 | 17.583 | 10.0 |
| 5 | | | | 4.67000 | 18.988 | 30.0 |
| 6 | | | | 4.31000 | 20.591 | 80.0 |
| 7 | | | | 4.07000 | 21.820 | 30.0 |
| 8 | | | | 3.83000 | 23.205 | 20.0 |
| 9 | | | | 3.68000 | 24.165 | 40.0 |
| 10 | | | | 3.53000 | 25.208 | 10.0 |
| 11 | | | | 3.16000 | 28.218 | 30.0 |
| 12 | | | | 3.04000 | 29.356 | 40.0 |
| 13 | | | | 2.95000 | 30.273 | 40.0 |
| 14 | | | | 2.77000 | 32.292 | 100.0 |
| 15 | | | | 2.62900 | 34.075 | 30.0 |
| 16 | | | | 2.55700 | 35.066 | 80.0 |
| 17 | | | | 2.51500 | 35.671 | 50.0 |
| 18 | | | | 2.38500 | 37.686 | 20.0 |
| 19 | | | | 2.32700 | 38.662 | 20.0 |
| 20 | | | | 2.25900 | 39.875 | 30.0 |
| 21 | | | | 2.17600 | 41.464 | 10.0 |
| 22 | | | | 2.09000 | 43.254 | 50.0 |
| 23 | | | | 2.04000 | 44.370 | 30.0 |
| 24 | | | | 1.99700 | 45.378 | 30.0 |
| 25 | | | | 1.95700 | 46.359 | 20.0 |
| 26 | | | | 1.89200 | 48.050 | 20.0 |
| 27 | | | | 1.87000 | 48.652 | 10.0 |
| 28 | | | | 1.82400 | 49.961 | 50.0 |
| 29 | | | | 1.77800 | 51.347 | 20.0 |
| 30 | | | | 1.70700 | 53.649 | 20.0 |
| 31 | | | | 1.66100 | 55.260 | 20.0 |

| | | | |
|----|---------|--------|------|
| 32 | 1.62300 | 56.669 | 20.0 |
| 33 | 1.59800 | 57.637 | 40.0 |

Stick Pattern



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 01.03.1982

Doğum yeri Konya-Ereğli

Lise 1996-1999 İçel Fen Lisesi

Lisans 2000-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2005- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

2006 - Devam ediyor YTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi Araştırma Görevlisi