

**BORAKS'IN ENERJİ DEPOLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasan BİRCAN
Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Ocak-2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 051041**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hasan Bircan'ın "**Boraks**'ın Enerji Depolama Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 22/12/2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI
Üye	: Prof. Dr. ÖNDER ORHUN
Üye	: Prof. Dr. YUNUS ERDOĞAN
Üye	: Prof. Dr. ATALAY KÜÇÜKBURSA
Üye	: Doç. Dr. HAYDAR ARAS

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BORAKS'IN ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hasan BİRCAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2009, 114 sayfa

Bu tezde, boraks dekahidrat'ın enerji depolama ve pompalama özellikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden sağlanan numuneler kullanılmıştır. Boraksın duyulur enerji depolama kapasitesi ve gizli enerji depolama özellikleri klasik ısıtma, mikrodalga ısıtma ve kalorimetrik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir.

Dehidratize boraksın su ile tepkimesinin aktifleme sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Dehidratize boraks dekahidratın depoladığı enerjiyi su ile tepkimeye girerek geri verdiği bulunmuştur. Dehidratize boraks dekahidratın normal şartlarda su buharı ile reaksiyon vermediği vakumda ise hidrasyon tepkimesi verdiği ve soğutma işlemleri için düşük basınçta çalışılması gerektiği bulunmuştur.

Dehidrasyon sonucu oluşan numune boraks pentahidrat ile hidrasyon sonucu oluşan numune boraks dekahidrat ile ısı ve kristalografik olarak karşılaştırılmıştır. Bu amaçla TGA, DTA, DSC ısı, XRD kristalografik analiz ve SEM gibi görüntüleme teknikleri kullanılmıştır. Bu analizler sonucunda boraks-su tepkimesinin tersinir olarak gerçekleştiği ve enerji depolama için kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Boraks dekahidrat'ın TGA analiz sonuçları kullanılarak katı-gaz tepkimesinin termokinetik analizi Coats-Redfern ve Arrhenius modelleri ile yapılarak aktivasyon enerjisi ve reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Boraks dekahidrat'ın hacimsel enerji depolama kapasitesi hesaplanmış ve yaygın bazı enerji depolama malzemeleri ile karşılaştırılmıştır.

Son olarak boraks-su ısı pompası sisteminin termokimyasal özellikleri, $\ln P-1/T$ grafiği çizilerek buharlaşma entalpisi, sistemin çalıştığı sıcaklık ve basınç aralıkları belirlenmiştir. Buna göre kurulan enerji depolama ve pompalama deneysel sistemi üzerinde yapılan soğutma çalışmalarında boraks-su sisteminde oda sıcaklığından 2 °C'ye kadar inilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boraks, Enerji depolama, Termal analiz, Isı pompası, Isılanma ısısı

ABSTRACT

PhD Dissertation

INVESTIGATION OF ENERGY STORAGE PROPERTIES OF BORAX

Hasan BİRCAN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program**

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2009, 114 pages

In this thesis, energy storage and pumping facilities of borax decahydrate were investigated. Samples were obtained from Eti Mine Works. Latent energy storage properties and sensible energy storage capacity of borax have been found by using classical thermal heating, microwave heating and calorimetric methods.

Variation of reaction in which borax dehydrate reacted with water, versus activation temperature were investigated. Energy stored samples reacts with liquid water to give back energy. Under normal conditions water vapor not react with activated borax decahydrate, whereas the hydration reaction given in vacuum at low pressure for the cooling process should be run was deduced.

As a result of dehydration and hydration of borax samples were compared with borax pentahydrate and borax decahydrate respectively. For this purpose, TGA, DTA, DSC thermal, imaging techniques such as XRD crystallographic analysis and SEM were used. As a result of these analysis, the borax-water reaction occurred as a reversible and borax can be used for renewable energy storage materials.

Thermokinetic analysis of the solid-gas reaction by using borax decahydrate TGA data with Coats-Redfern and Arrhenius models was investigated and the activation energy, frequency factor, reaction rate were determined. Volumetric energy storage capacity of borax were calculated and compared with common several energy storage materials.

Finally thermochemical properties of borax-water heat pump system, evaporation enthalpy of the system, running temperature and pressure range have been determined from plotted $\ln P-1/T$ graph. To test energy storage and pumping properties, experimental apparatus was established according to determined conditions and the borax-water system cooled from room temperature to 2 °C was achieved.

Keywords: Borax, Energy storage, Thermal analysis, Heat pump, Immersion heat

TEŞEKKÜR

Doktora çalıőmamda danıőmanlıęımı yürüten, deneysel çalışmalarda gerekli imkanları sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOğULLARI'na en içten teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım süresince ilgi ve önerilerinden dolayı tez izleme komitemdeki Sayın Prof. Dr. Önder ORHUN'a ve Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOğAN'a, teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat numunelerini sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne, Sıcaklıkla buhar basıncı değişimi ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Araő. Gör. Dr. Sedef DİK MEN'e, SEM ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Uzm. Dr. Zafer DİK MEN'e, su adsorpsiyon izoterm ölçümü deneylerindeki yardımlarından dolayı Araő. Gör. Burcu ALVER'e ve Yard. Doç. Dr. Meryem SAKIZCI'ya, rotavapor ile yaptığım deneylerde ve veri kaydedicinin basınç kalibrasyonu ölçümlerindeki ilgi ve yardımlarından dolayı kimya bölümünden Yard. Doç. Dr. Deniz HÜR'e, teőekkürlerimi sunarım.

Desteği ile yanımda olan eőim Esra BİRCAN'a, canım kızım Betül'e ve yaőamım boyunca beni her zaman destekleyen anneme, babama ve kardeőlerime, teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Hasan BİRCAN

Ocak-2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti	3
1.2. Araştırmanın Amacı ve Önemi	4
2. ENERJİ DEPOLAMA YÖNTEMLERİ	6
2.1. Duyulur Isı Yöntemi	7
2.2. Gizli Isı Yöntemi.....	8
2.3. Kimyasal Tepkime Isısı Yöntemi	8
2.4. Kimyasal Isı Pompası.....	11
2.5. Termokimyasal Isı Borusu	13
2.6. Adsorpsiyonlu Isı Pompası	13
2.7. Faz Değiştiren Maddeler	14
2.7.1. Tuz Hidratlar	15
2.7.2. Parafinler	16
2.7.3. Yağ Asitleri	16
2.7.4. Organik ve İnorganik Bileşiklerin Ötektik Karışımları	17
3. BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ	19
3.1. Bor Elementi	19
3.2. Bor'un Tarihçesi.....	23
3.3. Türkiye'de Bor Üretiminin Tarihçesi.....	23
3.4. Bor Mineralleri.....	23

3.5. Ticari Bor Mineralleri	24
3.5.1. Boraks (Tinkal)	25
3.5.2. Boraks Pentahidrat (Tinkalkonit).....	25
3.5.3. Kolemanit.....	26
3.5.4. Üleksit	27
3.5.5. Borik Asit (Sassolit).....	29
3.5.6. Kernit	30
3.5.7. Pandemit	31
3.5.8. Hidroborasit	32
3.5.9. Probertit.....	32
3.5.10. Bor Oksit	33
3.6. Boratlar.....	33
3.7. Dünya Bor Rezervleri	34
3.8. Türkiye’de Bor Madenciliği.....	35
3.9. Türkiye Bor Rezervleri	35
3.10. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	36
3.10.1 Cam Sanayi	37
3.10.2 Seramik Sanayi.....	38
3.10.3 Temizleme ve Beyazlatma Sanayi	38
3.10.4 Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler	38
3.10.5 Tarım Sektörü.....	39
3.10.6 Metalürji Sanayi	39
3.10.7 Nükleer Uygulamalar	39
3.10.8 Enerji Depolama.....	39
3.10.9 Otomobil Sanayi	40
3.10.10. Atık Temizleme.....	40
3.10.11. Yakıt.....	40
3.10.12. Sağlık	40
3.10.13. Bor’un Diğer Kullanım Alanları	40

4. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR	41
4.1. Numune	41
4.2. Boraksın Yapısı	41
4.3. Boraks Dekahidrat ve Boraks Pentahidrat'ın XRF (X-Ray Fluorescence) ile Kimyasal Analizi	45
4.4. Boraks Dekahidrat'ın EDX (Energy Dispersive X-Ray) Analizi	45
4.5. XRD (X-Ray Diffraction) ile Mineralojik Analiz.....	47
4.6. Dehidrasyon Deneyi (Etüv).....	49
4.7. Dehidrasyon Deneyi (Mikrodalga Fırın).....	51
4.8. Termal Analiz (TGA ve DTA).....	52
4.9. Isıl Analizler (DSC)	53
4.10. Islanma Isısı Tayini	55
4.11. Boraks Dekahidrat'ın Isı Sığası Tayini	56
4.12. Rotavapor ile Yapılan Dehidrasyon Deneyi	59
4.13. Dehidratize Boraks'ın Su Buharı ile Tepkimesi	60
4.14. Dehidratize Boraks'ın Su ile Tepkimesi	61
4.15. Dehidratize Boraks'ın Hidrasyon Deneyleri.....	62
4.16. Hidrate Numunelerin Karşılaştırma Deneyleri	63
4.17. Su Adsorpsiyonu Deneyi	71
4.18. Su ve Boraks'ın Deneysel ve Kuramsal Buharlaşma Entalpileri.....	74
4.19. Boraks dekahidrat'ın Dehidrasyonunun Kinetik Analizi.....	85
4.19.1. Coats-Redfern Metodu	85
4.19.2. Arrhenius Metodu	88
4.20. Boraks Su Katı Gaz Tepkimesine Dayalı Isı Depolama ve Isı Pompalama Sistemi.....	91
4.21. Boraksın Hacimsel Enerji Depolama Kapasitesi	96
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	103

EKLER**112**

Ek 1. Boraks dekahidrat'ın 40 °C'de ıslanma ısısı grafiği	112
Ek 2. 50 °C'de dehidratize boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısı grafiği	112
Ek 3. 80 °C'de dehidratize boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısı grafiği	113
Ek 4. 110 °C'de dehidratize boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısı grafiği	113
Ek 5. Boraks pentahidrat'ın 40 °C'de ıslanma ısısı grafiği	114
Ek 6. Almemo 2505-9 cihazının basınç sensörünün kalibrasyon eğrisi	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Isı depolamada uygulanan yöntemler.....	7
2.2.	Kimyasal ısı pompasının çalışma ilkesi.....	11
2.3.	Kimyasal ısı pompası depolama sisteminde sıcaklık basınç ilişkisi.....	12
2.4.	Adsorpsiyonlu ısı pompası.....	14
2.5.	Faz değiştiren maddelerin sınıflandırılması.....	15
3.1.	Bor elementinin görünümü.....	20
3.2.	Bor'un kristal faz diyagramı ve fazları.....	21
3.3.	Boraks'ın görünümü.....	25
3.4.	Boraks pentahidrat'ın görünümü.....	25
3.5.	Kolemanit minerali.....	26
3.6.	Üleksit'in görünümü.....	27
3.7.	Doğal borik asit'in görünümü.....	29
3.8.	Kernit'in mineral görünümü.....	30
3.9.	Pandermit minerali.....	31
3.10.	Hidrobarasit minerali.....	32
3.11.	Probertit minerali.....	32
3.12.	Tetraborat anyonu ve kimyasal yapısı.....	34
3.13.	Boraksta hidrojen bağlı $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ iyon sistemi.....	34
4.1.	Borat anyonu $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ yapısı.....	41
4.2.	Borat anyonu ve su molekülleri ile çevrili sodyum atomlarının yapıyı oluşturması.....	42
4.3.	Boraksın birim hücre yapısı.....	42
4.4.	Boraks dekahidrat'ın kristal şekli.....	43
4.5.	Boraksın birim hücresinin a ve c ekseninden görünümü.....	43
4.6.	Boraksın birim hücresinin b ekseninden görünümü.....	43
4.7.	Boraks dekahidrat numunesinin EDX analizi.....	46
4.8.	Boraks dekahidratın XRD Kırınım Deseni.....	48
4.9.	Boraks pentahidratın XRD Kırınım Deseni.....	48
4.10.	Boraks dekahidrat'ın yüzde kütle kaybı grafiği.....	50
4.11.	Boraks dekahidrat'ın FN500 etüvde attığı suyun mol miktarları.....	50

4.12. Boraks dekahidrat'ın mikrodalga fırında yüzde kütle kaybı grafiği.....	51
4.13. Boraks dekahidrat'ın TG-DTA analizi.....	52
4.14. Boraks dekahidrat'ın DSC analizi.....	53
4.15. Boraks dekahidrat'ın Calvet C80 kalorimetre cihazında çekilen DSC ısı analiz grafiği.....	54
4.16. Boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısının sıcaklıkla değişimi.....	56
4.17. Boraks dekahidratın C_p grafiği.....	58
4.18. Rotavapor cihazı genel görünümü.....	60
4.19. 90 °C'de dehidratize boraksın su buharı ile tepkimesi.....	61
4.20. 90 °C'de dehidratize boraks'ın su ile tepkime deneyi.....	62
4.21. Boraks'ın dehidrasyon ve hidrasyon grafiği.....	63
4.22. Dehidrasyona uğramış boraks'ın XRD spektrumu.....	64
4.23. Hidrasyona uğramış boraks'ın XRD spektrumu.....	64
4.24. Boraks pentahidrat'ın SEM görüntüsü.....	65
4.25. Boraks dekahidrat'ın SEM görüntüsü.....	66
4.26. Dehidrasyona uğramış boraks'ın SEM görüntüsü.....	66
4.27. Hidrasyona uğramış boraks'ın SEM görüntüsü.....	67
4.28. Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın TGA analizleri....	68
4.29. Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın DTA analizleri....	68
4.30. Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın DSC analizleri....	69
4.31. Dehidrasyona uğramış boraks'ın su adsorpsiyon izotermi.....	72
4.32. Boraks dekahidratın buhar basıncının sıcaklıkla değişimi.....	75
4.33. Su ve Boraks'ın deneysel ve teorik buhar basınçları.....	79
4.34. Su ve boraks'ın sıcaklıkla buharlaşma entalpi değişimi grafiği.....	83
4.35. Boraks ve suyun $\ln P - T$ değişimi grafiği.....	84
4.36. Boraks ve suyun $\ln P - 1/T$ grafiği.....	85
4.37. Boraks dekahidratın reaksiyon hızı ve dönüşüm grafiği	89
4.38. Boraks dekahidrat'ın Coats-Redfern eğrileri ve doğrusal fit uygulaması	90
4.39. Boraks dekahidrat'ın Arrhenius eğrileri ve doğrusal fit uygulaması....	90

4.40. Katı gaz tepkimesine dayalı ısı depolama ve ısı pompalama sistemi deney düzeneği	92
4.41. Boraks-su sisteminde sıcaklık ile basınç değişimi.....	94
4.42. Boraks su sistemine ait deneysel $\ln P-1/T$ grafiği.....	94
4.43. Boraks su sisteminin sıcaklık ve basınç grafiği.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	Enerji çeşitleri ve kaynakları.....	2
2.1.	FDM olarak kullanılabilen bazı tuz hidratları.....	16
2.2.	Bazı yağ asitlerinin fiziksel özellikleri.....	17
2.3.	Isı depolama için organik ve inorganik maddelerin kıyaslanması.....	17
2.4.	FDM seçiminde aranan özellikler.....	18
3.1.	Bor'un kristal fazının hücre parametreleri.....	20
3.2.	Bor'un kristal fazlarına ait bazı özellikler.....	21
3.3.	Bor atomunun bazı fiziksel özellikleri.....	22
3.4.	Ticari önemi olan bor mineralleri.....	24
3.5.	Dünya Bor Rezervleri.....	35
3.6.	Mineral bazında Türkiye bor rezervleri (brüt cevher bazında ton).....	36
3.7.	Mineral bazında Türkiye bor rezervleri (ton B ₂ O ₃ bazında).....	36
3.8.	Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları.....	37
4.1.	Boraks dekahidrat'ın birim hücre başına düşen atom sayısı.....	44
4.2.	Boraks molekül atomlarının indirgenmiş koordinatları.....	44
4.3.	Boraks dekahidrat ve boraks pentahidratın kimyasal bileşenleri.....	45
4.4.	Boraks dekahidrat ve boraks pentahidratın XRD hesaplamaları.....	49
4.5.	Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın TGA, DTA, DSC verileri.....	70
4.6.	90 °C'de dehidratize boraksın adsorpladığı su miktarı	73
4.7.	Su ve boraks'ın sıcaklık basınç ve buharlaşma entalpi değerleri.....	80
4.8.	Su ve boraks'ın buharlaşma entalpi ve entropi değerleri.....	85
4.9.	Boraks dekahidratın aktivasyon enerjisi ve kinetik parametreleri.....	91
4.10.	Bazı enerji depolama malzemelerinin 20-80 °C sıcaklık aralığında hacimsel ısı kapasitesi.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E	: Enerji
h	: Plank sabiti
v	: Frekans
m	: Kütle
c	: Işık hızı
S	: İnorganik tuz
G	: Gaz fazda bulunan madde
L	: Sıvı fazda bulunan madde
Q	: Isı
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
T	: Sıcaklık
ΔS	: Entropi değişimi
BD	: Boraks dekahidrat
BP	: Boraks pentahidrat
DBD	: Dehidratize boraks dekahidrat
HBD	: Hidrasyona uğramış boraks dekahidrat
P	: Basınç
R	: Evrensel gaz sabiti
C_p	: Isı sığası (sabit basınçta)
XRF	: X-Ray Fluorescence
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
XRD	: X-Ray Diffraction
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
R^2	: Korelasyon sabiti
FDM	: Faz değiştiren madde
ΔH_{vap}	: Buharlaşma entalpisi
ΔS_{vap}	: Buharlaşma entropi değişimi

A_r	: Arrhenius sabiti
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
t	: zaman
MTA	: Maden Tetkik Arama
BOREN	: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
PDF	: Toz kırınım dosyası (Powder diffraction file)
x	: Dönüşüm oranı
k	: Reaksiyon hız sabiti
n	: Reaksiyon derecesi
W_o	: Numunenin ilk ağırlığı
W	: Ağırlık
q	: Isıtma hızı
k_o	: Frekans faktörü
$T_n(x)$: Birinci tip Chebyshev polinomları
HF_{numune}	: Numunenin ısı akışı
$HF_{boş}$: Boş kalorimetre hücresinin ısı akışı
M_{numune}	: Numunenin kütlesi
Sabit(T)	: Kalorimetreye has özel sabit

1. GİRİŞ

Enerji toplumların gelişmişliğinin önemli ölçütlerinden birisidir. Uluslararası önemli ve stratejik anlaşmalar enerji alanlarında yapılmaktadır. Enerji, insanlık tarihi boyunca çağdaşlaşma alanında en önemli gelişmeleri sağlayan, fizik, kimya, biyoloji, mühendislik ve ekonominin tüm alanlarını ilgilendiren fiziksel bir niceliktir. İnsanoğlunun artan nüfusu ve teknolojinin gelişmesi enerji ihtiyacını arttırmaktadır. Bu nedenle enerjinin tasarruflu kullanılması ve depolanması çalışmaları önem kazanmıştır.

Bir fizik kavramı olarak enerji, kuvvetin iş yapabilme yeteneği şeklinde tanımlanır. Skaler bir büyüklük olup SI birim sisteminde birimi joule (J)'dur. Enerji yaratılmaz ve yok edilemez, bu olguya Enerjinin Korunumu İlkesi denir. Enerji bir enerji formundan, başka bir enerji formuna dönüşebilir Buna da Enerjinin Dönüşümü İlkesi denir. Enerji kinetik, potansiyel, elektromanyetik, nükleer, ısı, ışık, kimyasal gibi çeşitli biçimlerde bulunabilir.

Dünyada kullandığımız çoğu enerjilerin asıl kaynağı güneştir. Güneş ısıtma sistemleri sıcak su sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtlar (petrol, kömür, doğalgaz) milyonlarca yılda oluşmuş enerji depolarıdır. Fosil yakıtlar hazır bir enerji deposu olarak kullanılmaktadır ve yenilenemez özelliktedirler; daha doğru bir ifade ile yenilenmeleri milyonlarca yıl alır. Günümüzde fosil yakıtlar o kadar hızlı bir şekilde kullanılmaktadır ki, yakın bir gelecekte tükenmeleri söz konusudur (Güler ve Çobanoğlu 1997).

Fosil yakıtlar içindeki karbonun havadaki oksijen ile yanma tepkimesinden CO₂ ve CO gazları ortaya çıkmaktadır. Yine yakıt içerisinde eser miktarda bulunan kurşun, kükürt gibi elementler yanma sıcaklığında oksijen ile birleşerek insan sağlığı açısından önemli tehdit oluşturan bileşikler (SO_x, PbO, NO_x...) oluşturmaktadır. Sera Etkisi olarak bilinen bu etki insan sağlığını önemli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla endüstrinin veya toplumun enerji talebi düşünülürken, seçilecek enerji türünün çevre ve insana olan etkisini de düşünmek gerekir (Ünalın 2009).

İnsanoğlunun enerji ihtiyacı artmaktadır. Fosil yakıtlar sonlu kaynaklar olduklarından insanoğlu alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir.

Klasik enerji kaynakları olan hidrolik enerji ve fosil yakıtlara alternatif olabilecek enerjiler Çizelge-1.1 görüldüğü gibi sınıflandırılabilir.

Çizelge 1.1. Enerji çeşitleri ve kaynakları (Acaroğlu 2003).

Enerji Türü	Kaynak veya yakıtı
Güneş enerjisi	Güneş
Nükleer enerji	Uranyum gibi ağır atomlar
Rüzgar enerjisi	Atmosferin hareketi
Dalga enerjisi	Okyanus ve denizler
Doğal gaz, petrol, kömür vb.	Yer altı kaynakları
Jeotermal enerji	Yer altı suları
Hidrolik enerji	Nehirler, denizler
Hidrojen	Su ve hidroksitler
Biyokütle	Biyolojik artıklar, yağlar

Çizelge 1.1’de verilen ve kaynak itibariyle insanlık hayatı açısından sonsuz sayılabilecek kadar uzun ömürlü olan enerjiler yenilenebilir enerji kaynakları olarak isimlendirilir.

Yukarıda kısaca açıklanan çevre ve enerji ihtiyacı gibi nedenlerden dolayı enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması ve taşınması çalışmaları önemli araştırma alanlarıdır. Enerjinin verimli kullanılmasında enerjinin çok olduğu zamanlarda depo edilerek daha sonra kullanılması ve enerjinin en az kayıpla taşınması önemli bir kazanç sağlayacaktır.

Çok çeşitli enerji depolama ve taşıma yöntemleri vardır. Enerjinin tipine göre depolama ve taşıma yöntemleri de değişmektedir (Zalba ve ark. 2003; Ataer 2006). Enerjinin uzun süreli depolanmasında, taşınmasında ve gerekli olduğu zaman kullanılmasında ilgi çeken çözüm yöntemlerinden birisi de termokimyasal enerji depolamasıdır. Çeşitli termokimyasal reaksiyonlar arasında çevre sağlığı ve güvenliği açısından en güvenilir reaksiyon olarak katı-gaz reaksiyonları gösterilmektedir (Yörükoğulları ve Yersel 1991).

Katı-gaz tepkimelerine dayalı termokimyasal enerji depolama tepkimelerine bir örnek olarak boraksın dehidrasyon (susuzlaştırma) tepkimesi

gösterilebilir, Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) bileşiği de enerji depolama malzemesi olarak kullanılabilir (Yörükoğulları ve Bircan, 2003). Katı-gaz reaksiyonu boraks-su buharı olup, bu reaksiyon yardımıyla düşük sıcaklıklarda gerek güneş enerjisinin gerekse konut ve endüstrideki atık ısıların depolanması amaçlanmıştır. Depolanan bu enerji gerek konut ısıtma gerekse konut serinletilmesinde kullanılabilir.

1.1. Literatür Özeti

Enerji depolama ve kimyasal ısı pompaları ile ilgili literatürde çok sayıda makale ve patent çalışmaları bulunmaktadır. Enerji depolama malzemesi olarak zeolitler, killer, tuz hidratları, yağ asitleri, parafinler, ötektik karışımlar çalışılmaktadır. Katı-gaz tepkimesine dayalı ısı pompaları üzerine yapılan çalışmalar ise zeolitler, tuz hidratları ve bazı kimyasallar üzerine yoğunlaşmıştır.

Üstün adsorpsiyon özelliklerinden dolayı zeolitlerle yapılan çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Tchernev (1974, 1983) güneş enerjisine dayalı birleşik ısıtma-soğutma sistemi kullanılarak, güneş panelleri içinde bulunan zeolit yapıdaki suyu yapıdan uzaklaştırmış bir seri ısı transfer ve su depolama bileşenleri kullanarak buharlaşma ısısından gece boyunca soğuk su, yoğunlaşma ısısından ise gün boyu sıcak su elde etmeye yönelik prototip sistem tasarlamıştır.

Abhat ve Huy (1983) katı-gaz olarak boraks-su tepkimesi üzerine çalışmışlar ve depolamada depolayıcı yatakta kanat sistemi kullanmışlar, boraksın hacimsel enerji depolama kapasitesini belirtmişlerdir.

Ülkü ve çalışma arkadaşlarının ısı pompaları, zeolitlerin enerji depolama ve ısı pompası özellikleri üzerine çalışmaları bulunmaktadır (Ülkü 1986; Ülkü ve ark. 1987; Ülkü ve Mobedi 1989a, 1989b).

Yörükoğulları ve Yersel (1991) yığın yoğunluğa göre boraksın depolama kapasitesini diğer bazı depolama malzemeleri ile karşılaştırmışlardır.

Perez-Davis ve DiFilipo (1990) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2$ tepkimesinin kimyasal ısı pompası özelliklerini incelemişlerdir.

Tatlier ve Şenatarlar kimyasal ısı pompaları üzerine ve bu sistemlerde kullanılan metal üzerinde zeolit büyütme ve ısı transfer modellemeleri üzerine çalışmalar yapmıştır (Tatlier ve ark. 1999; Tatlier ve Şenatarlar 1999).

Yörükoğulları ve Orhun (1997), zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması üzerine çalışmışlar ve modifiye zeolitlerin enerji depolanmasında doğal formlarına göre daha verimli olduğunu bildirmişlerdir.

Fischer (1998) tarafından tasarımı yapılarak Almanya'nın Münih kentinde bir okul adsorpsiyonlu bir sistemle ısıtılmıştır. Haziran 1997'den Şubat 1998'e kadar işletilen bu sistemin gücü 95 kW olup, 14 saat boyunca çalıştırılmıştır. Bu sistemde 7.000 kg 13X Zeolit kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi 130 °C'lik bir sıcaklıkta özellikle geceleri, adsorpsiyon işlemi ise gündüzleri gerçekleştirilmiştir.

Lemmini ve Errougani (2007) aktif karbon ve methanol çifti ile adsorpsiyona dayalı güneş enerjisi ile soğutma yapan bir prototip sistem yapmışlardır.

Demir ve ark. (2008) adsorpsiyon ısı pompalarının problem ve çözümlerini tartışmışlardır.

Literatürde enerji depolamaya yönelik parafinler, tuz hidratları, yağ asitleri ve ötektik karışımlar araştırılmaya devam etmektedir. Kimyasal ısı pompası özellikleri üzerine özellikle zeolitler ve bazı tuz hidratlarının termokimyasal tersinir tepkimeleri üzerine araştırmalar devam etmektedir. Bir tuz hidratı olan boraksın özellikleri üzerine çalışmalar ise oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada yerel madenlerimizden elde edilen boraksın klasik ısıtma, mikrodalga ısıtma gibi çeşitli enerjiler kullanılarak enerji depolaması, enerji depolama kapasitesi ve kimyasal ısı pompası özellikleri araştırılmıştır.

1.2. Araştırmanın Amacı ve Önemi

Araştırmanın amacı atık ısı kaynaklarından veya güneşten sağlanan ısı enerjisinin uzun ve kısa dönemler için depolanması için yurdumuzdaki doğal bor kaynaklarından olan borakstan yararlanmak, depolanan ısı enerjisi ısıtma ve serinletme sistemlerinde kullanılmaktır. Çalışmada termokimyasal depolama seçilmiştir, duyulur ısı depolama özelliği için ısı sığası ölçümü de yapılmıştır. Bir malzemenin, termokimyasal depolama yönteminde depolayıcı olarak seçilebilmesi için başlıca; 1) Depolayıcı maddenin bulunabilirliği, 2) Etkin enerji depolama yoğunluğu, 3) Depolayıcı malzemenin fiyatı, 4) Tekrar yenilenebilme

özelliği, 5) Maddenin toksik olmaması, 6) Depolama sisteminin kolay tasarımı ve maliyeti gibi özellikleri taşıması gerekir. Bu özellikler göz önüne alındığında boraks bu amaçla kullanılabilir.

Bu araştırmada genel olarak 0-90 °C sıcaklık aralığında atık ısı veya güneş enerjisini herhangi bir diğer enerji şekline dönüştürmeden depolanması amaçlanmaktadır. Bu çalışma sayesinde boraks madeninin kullanım alanı genişleyecek ve değer artacaktır. Çalışmada boraksın enerji depolama kapasitesi belirlenmiştir, tersinir tepkime gerçekleştirilerek hangi şartlarda enerjinin geri alınacağı tespit edilmiştir. Bulunan şarlara uygun prototip bir düzenekte soğutma gerçekleştirilmiştir. Bu sistem kimyasal ısı pompası olarak çalışmaktadır. Katı-gaz reaksiyonuna dayanan bu sistem su buharına dayalı olduğu için çevre kirlenme sorunu yoktur.

Boraksın enerji depolayıcı bir malzeme olarak kullanımının yaygınlaşması ve gelecekte böyle bir sistemin yaygınlaşması yurt ekonomisine katkı sağlayacağı açıktır.

2. ENERJİ DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

Enerji çok farklı hallerde bulunduğundan bunlara uygun çeşitli enerji depolama teknikleri vardır. Bunlar başlıca:

- **Biyolojik Enerji Depolama:**

Biyolojik besinler olan protein, yağ ve karbonhidratlar enerji kaynaklarıdır. Bunlara genel olarak biyokütle denilmektedir. Yediğimiz besinler birer enerji deposudur. Bitkiler fotosentez reaksiyonu ile enerji depolar.

- **Elektrokimyasal Enerji Depolama:**

Bu yöntemde enerji uygun pil reaksiyonları kullanılarak depolanır. (Piller, Aküler, yakıt pilleri vb.)

- **Elektriksel Enerji Depolama:**

Elektrik enerjisinin kapasitörler, süperiletken magnetik enerji depolama vb. şekillerde depolanmasıdır. Elektrik enerjisinin depolama uygulamaları güçtür.

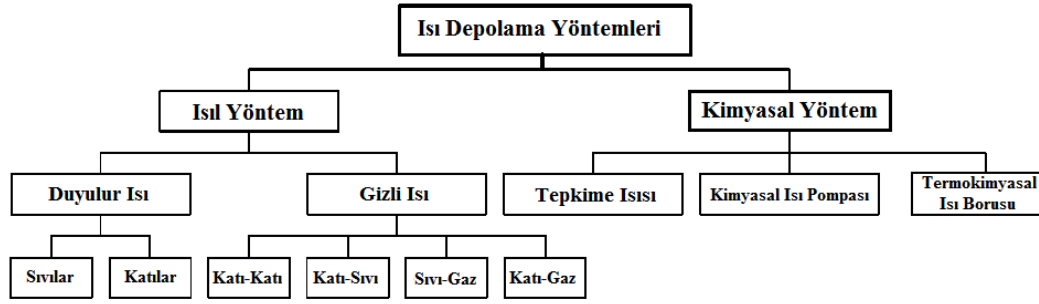
- **Mekanik Enerji Depolama:**

Bir cismin mekanik enerjisini kullanarak yapılan uygulamaları kapsar. Sıkıştırılmış hava, yay, hidroelektrik baraj veya su depoları, dönen çarklar vb. örnek olarak gösterilebilir.

- **Isıl (Termal - Kimyasal) Enerji Depolama:**

Bir maddenin erimesi, buharlaşması, sıcaklığının artması ve endotermik (ısı alan) reaksiyonlar sonucu enerji depolanır. Deniz, göl ve okyanuslardaki suyun ısınması ve buharlaşması buna bir örnektir.

Isı enerjisini depolamak için temelde üç yöntem bulunmaktadır. Bunlar; duyulur, gizli ve termokimyasal ısı depolamalarıdır. Bu yöntemler birim hacimde depolayabildikleri enerji bakımından ayrılırlar (Abhat 1980; Lane 1983). Isıyı depolayan materyalin iç enerjisindeki değişim sonucunda; duyulur ısı, gizli ısı ve bunların bileşimi şeklinde tanımlanır. Genel olarak, birim hacimdeki iç enerji değişiminin fazla olduğu ısı depolama materyali kullanılması durumunda, istenilen ısı miktarını depolamak için gereken hacim azalır. Isıl enerjinin 0 - 90 °C gibi düşük sıcaklıkta depolanması için genel olarak kullanılan yöntemler Şekil 2.1'de şema olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Isı depolamada uygulanan yöntemler (Abhat 1983)

Termal enerji depolama sistemlerinin temelinde depolama sistemine enerji sağlanması, bu enerjinin depolanması ve depolanan enerjinin ihtiyaç duyulan zamanlarda kullanılması prensibi yatmaktadır. Bu kısaca; yükleme, depolama, geri kazanma olarak özetlenebilecek bir süreçtir (Dinçer ve Rosen 2002, Öztürk 2008a).

2.1. Duyulur Isı Yöntemi

Isı depolama malzemesinin sıcaklığındaki değişimi kullanarak yapılan enerji depolama işlemidir. Duyulur ısı depolanmasında kullanılan sıvılar genellikle; su, etilen glikol, su-etilen glikol (%50-%50) ve bazı alkollerdir (Paksoy 1992). Depolanan ya da depolanabilecek ısı aşağıdaki formülden hesaplanabilir (Sharma ve ark. 2009).

$$Q = mC_p(T_s - T_b) \quad (2.1)$$

Burada

Q : Depolanan toplam ısı

T_b : Başlangıç sıcaklığı

T_s : Son sıcaklık

m : Enerji depolayan maddenin kütlesi

C_p : T_b ve T_s arasındaki ortalama özgül ısı'dır.

Bu yöntemle ilgili sistemler tasarlanabilir. Sistemde depolama ve geri kazanma süresince depolama materyalinin sıcaklığı değişir. Çok sayıda depolama ve geri kazanma çevriminin gerçekleştirilmesi ve hem sıcak hem soğuk depolama yapılabilmesi bu sistemin avantajı, gereksinim duyulan depo hacminin büyük olması ise dezavantajıdır (Lane, 1980; Mazman 2006).

2.2. Gizli Isı Yöntemi

Gizli ısı, maddenin faz değişimi sırasında aldığı ya da verdiği ısıdır. Depolama işlemi katı-sıvı, katı-katı, sıvı-buhar ve buhar-katı dönüşümleri kullanılarak gerçekleştirilir. Bu konuda çeşitli çalışmalar yürütülmektedir (Lane 1983). Bu yöntemde depolanan toplam enerji (Sharma ve Sagara 2005):

$$Q = m(\Delta H_e + C_{pb}(T_e - T_b) + C_{ps}(T_s - T_e)) \quad (2.2)$$

ile bulunur, burada

- m : Enerji depolayan maddenin kütlesi
T_e : Erime sıcaklığı
ΔH_e : Birim kütlenin erime entalpisi
C_{pb} : T_e ve T_b arasındaki özgül ısı
C_{ps} : T_s ve T_e arasındaki özgül ısı'dır.

Gizli ısı depolama yöntemleri için gerekli depo hacmi duyulur ısıya göre daha küçüktür. Faz değiştiren maddeler (FDM) sabit bir sıcaklık aralığında depolama olanağı sağlar ve erime sıcaklığına bağlı olarak hem ısıtma hem soğutma amaçlı kullanılabilirler (Feldman ve ark. 1986; Sarı 2000).

2.3. Kimyasal Tepkime Isısı Yöntemi

Kimyasal tepkime ısısı, kimyasal reaksiyon olayında alınan veya verilen ısıdır. Temelde endotermik olarak ısı alan tepkimenin ekzotermik reaksiyonla bu ısyı geri vermesi esasına dayanır. Reaksiyon ısısının enerji depolama için kullanılması yöntemine termokimyasal enerji depolama denir. Bu yöntemde depolanan enerji

$$Q = m\Delta H_r \quad (2.3)$$

ile bulunur, burada ΔH_r , birim kütlenin reaksiyon ısısıdır (Sharma ve Sagara 2005).

Kimyasal bağların tersinir olarak ayrışması ve tekrar birleşmesi sırasında, enerji değeri yüksek olan işlemler gerçekleşir. Bu nedenle, kimyasal tepkimelerde ısı depolama kapasitesi genellikle yüksektir.

Güneş enerjisinin veya atık ısının uzun süreli depolanmasında termokimyasal enerji depolama tekniği kullanılabilir. Termokimyasal enerji depolamada birçok ve birbirinden farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler incelendiğinde çevre açısından en uygun enerji depolama yöntemi olarak Katı-Gaz (Buhar) tepkimeleri önerilmektedir.

Enerji depolamada kullanılacak katı-gaz tepkimesinin en genel hali:



şeklinde. Bu eşitliklerde, S inorganik tuzu, G gaz fazı, L sıvı fazı göstermektedir. Eşitlik 2.4 bünyesinde su bulunduran inorganik tuzun, ısıtma sonucu katı ve buhar olarak bileşenlerine ayrılmasını, Eşitlik 2.5 ise oluşan bu buharın yoğunlaşmasını diğer deyişle sıvı hale dönüşmesini ifade etmektedir. Bu tepkimeler tersinir olup, buhar ve katı bileşenlerin birleşmesi sonucu inorganik tuz yanında ısı açığa çıkmaktadır. Ürünlerin farklı fazlarda olması ürünlerin birbirinden ayrılmasını, özellikle ürünlerden birinin gaz fazında olması da taşınmasını kolaylaştırmaktadır.

Termokimyasal enerji depolamanın ilkesi, kimyasal reaksiyonlar veya termal bozunma ile ısı enerjisinin depolanmasıdır. Termokimyasal enerji depolama işlemi ısı alan reaksiyonlarla olur. Bu reaksiyonlar çift yönlü olup ters yöndeki gerçekleşen çevreye ısı veren reaksiyonlardır. Kimyasal reaksiyonlar genellikle yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahiptirler. Çünkü bu

reaksiyonlar tersinir işlemlerde büyük enerjili işlem olan kimyasal bağ oluşumu veya bozunmasını içermektedir. Kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen reaksiyon ürünler düşük sıcaklıklarda kararlı olup uzak mesafelere taşınabilirler. Böylece enerjinin nakledilmesi de mümkün olmaktadır. Kimyasal depolamada kullanılan en basit reaksiyon,



şeklinde gösterilir. Burada reaksiyona Q ısısının verilmesiyle AB bileşiği T sıcaklığında A ve B bileşenlerine ayrılır. Tersinir reaksiyon T sıcaklığında meydana gelir ve Q ısı açığa çıkar. Bu nedenlerden dolayı Gibbs Serbest Enerjisi değişimi, $T_1 < T < T_2$ de sıfır olacaktır. Buradan,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (2.7)$$

$$\Delta H = T\Delta S \quad (2.8)$$

olur. Eğer ΔH 'ın büyük bir değerde olması istenirse, ΔS büyük değerde olmalıdır.

Bu koşulları sağlayan birkaç reaksiyon vardır. Bilinen bazı kimyasal reaksiyonların maliyeti yüksek olduğundan bu reaksiyonlar enerji depolamada ilgi çekici değildir. Bunlara reaksiyonlara derişik sülfirik asit-su tepkimesi ve amonyak-su tepkimesi örnek verilebilir. Termal bozunma reaksiyonları, bozunma ürünleri iki ayrı faz olarak bulunur ve kolayca ayrılabilirlerse ilgi çekici reaksiyon olabilirler. Genel olarak kimyasal enerji depolama alanındaki araştırmalar bu sınıf reaksiyonlar üzerinde yoğunlaşmış olup orta ve düşük sıcaklık bölgesindeki çalışmalar yürütölmektedir (Yörükoğulları ve Yersel 1991).

Güneş enerjisinin termokimyasal yöntemle depolanmasında yararlanılacak tepkimelerin bazı koşulları sağlaması gereklidir:

- Tepkime tersinir olmalıdır,
- Birim hacimde ısı depolama kapasitesi yüksek olmalıdır,
- Tepkimeye giren kimyasal madde kolay bir şekilde ayrışabilmelidir,

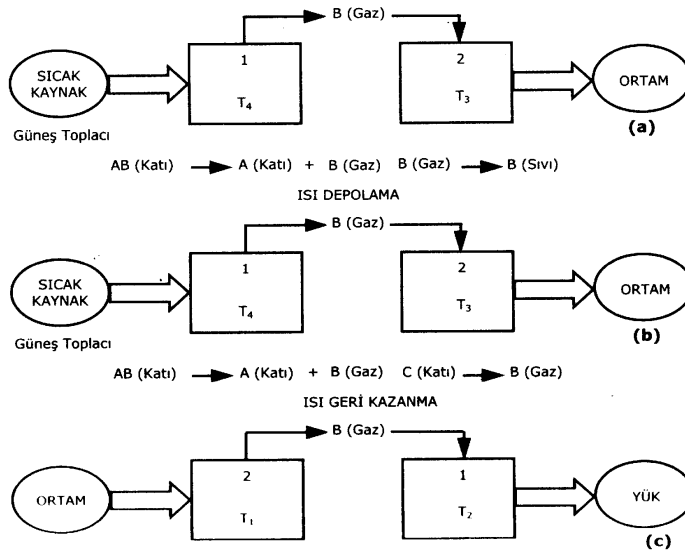
- Tepkimeye giren kimyasal madde ucuz olmalıdır,
- Tepkimenin termodinamik etkinliği yüksek olmalıdır,
- Tepkime sonunda çıkan ürünler kolay bir şekilde depolanmalı ve taşınabilmelidir.

Termokimyasal ısı depolama amacıyla yararlanılan tepkimeler üç grup altında incelenebilir. Bunlar;

1. **Düşük Sıcaklık Tepkimeleri:** Bu tip tepkimeler, sulu çözeltilerdeki ve olası tuz hidratlarındaki iyonik tepkimelerden oluşur. Sıcaklık sınırı 100 °C düzeyindedir.
2. **Orta Sıcaklık Tepkimeleri:** Gazlı ayrışma tepkimeleri bu grup içerisinde değerlendirilir. Gerekli sıcaklık yaklaşık 700 °C'dir.
3. **Yüksek Sıcaklık Tepkimeleri:** Hidrokarbon/su tepkimelerinden oluşur. Bu tip tepkimeler, esas olarak 600-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bu amaçla, yüksek sıcaklıktaki nükleer reaktörlerden açığa çıkan ısıdan yararlanılabilir.

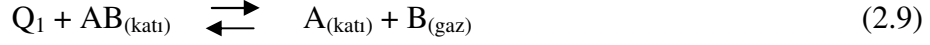
2.4. Kimyasal Isı Pompası

Kimyasal ısı pompası, tersinir tepkimeler yardımıyla aralarında gaz bileşenin transfer edildiği iki alt sistemden oluşur. Kimyasal ısı pompasının çalışma ilkesi Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Kimyasal ısı pompasının çalışma ilkesi (Öztürk 2008b)

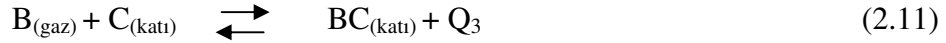
Isı depolama süresince (Şekil 2.2a) atık ısı, ısı kaynağı veya güneş kolektörlerinden kazanılan ısıyla T_4 sıcaklığındaki 1 no'lu depo içerisinde, ekzotermik kimyasal tepkime oluşur ve denge basıncında B gazı üretilir.



Ortam sıcaklığında (T_3) bulunan 2 nolu depo içerisinde oluşan endotermik tepkimeyle, denge basıncında B gazı yoğunlaşır

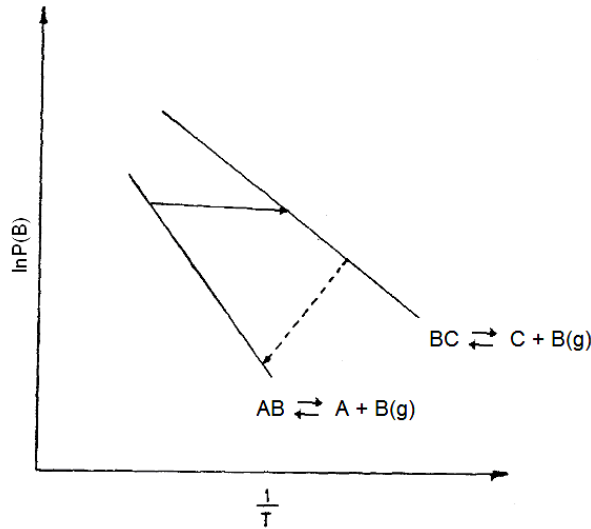


veya soğurulur (Şekil 2.2b).



Isı geri kazanma süresince (Şekil 2.2c) düşük sıcaklıktaki (T_1) ısı kaynağı ve T_2 sıcaklığındaki ısı yükünden yararlanılarak tersinir tepkime gerçekleşir (Öztürk 2008a; Öztürk 2008b; Wongsuwan 2001)

Kimyasal ısı pompaları güneş enerjisi uygulamalarında, kimyasal reaksiyonların etkin şekilde kullanılma alanlarından biridir. Eşitlik (2.9) ile (2.10) veya (2.11) reaksiyonlarının entalpilerinde görünür bir fark bulunmalıdır.



Şekil 2.3. Kimyasal ısı pompası depolama sisteminde sıcaklık basınç ilişkisi

Düşük sıcaklık biriminde açığa çıkan ısı çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Depolama Şekil 2.3'de okla gösterilmiştir. Enerjinin boşalması işleminde, enerji düşük-sıcaklık birimi tarafından soğurulur. Bu birimde seçime göre B sıvısı gaz faza geçer yada BC bileşiği B(g) ve C gibi bileşenlere ayrılır. B(g) yüksek sıcaklık birimine yollanır ve yüksek sıcaklık biriminde A ile kimyasal reaksiyona girerek AB bileşiğini oluşturur. Bu reaksiyon ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyon olmaktadır.

Noktalı çizgilerle gösterilen boşalma işlemi, ısıtma ya da soğutma amaçları için kullanılabilir. Isıtma işleminde, enerji alçak sıcaklık birimi tarafından çevreden soğurulur. Yüksek sıcaklık biriminden ısı, kullanılma alanına atılır. Soğutma işleminde, ısı alçak sıcaklık birimi tarafından çevreden çekilir ve yüksek sıcaklık biriminden dış çevreye atılır (Yörükoğulları 1985).

2.5. Termokimyasal Isı Borusu

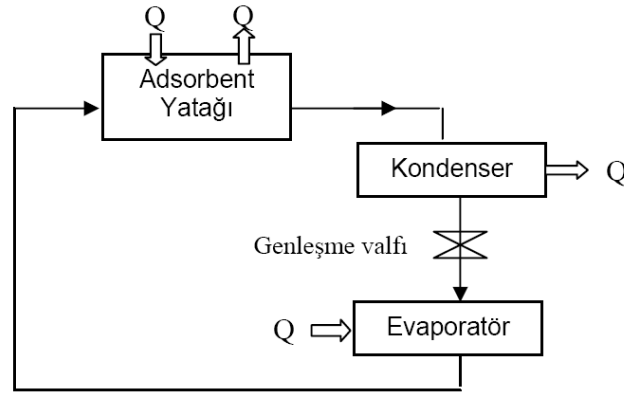
Termokimyasal ısı borularında kullanılan tepkimelerde, kolay bir şekilde yoğunlaşmayan gaz durumdaki kimyasallar bulunur. Isı enerjisinin, ısı borusuyla uzun mesafelere iletilmesi için tepkime ürünlerinden yararlanır.

Enerjinin veya atık ısının tersinir kimyasal tepkimelerle depolanması, gelişme aşamasında olan yeni bir yöntemdir. Bununla birlikte aşağıda belirtilen olumsuzluklar termokimyasal ısı depolama yönteminin yaygın olarak uygulanmasını engellemektedir. Tepkimeden çıkan ürünlerin depolanması için pahalı depolama üniteleri gereklidir. Duyulur ve gizli ısı depolama sistemleriyle karşılaştırıldığında, kimyasal yöntemle ısı depolama sistemleri daha karmaşıktır. Sistem maliyetlerine ilişkin yeterli bilgi bulunmamakla birlikte, maliyet genellikle yüksektir. Toksik etki, yangın tehlikesi ve emniyetle ilgili olarak önemli sorunlarla karşılaşmaktadır (Demir 2008).

2.6. Adsorpsiyonlu Isı Pompası

Kimyasal ısı pompaları ve adsorpsiyonlu ısı pompalarının çalışma prensipleri temelde çok benzerdir (Ülkü 1997). Adsorpsiyonlu ısı pompaları Şekil 2.4'deki gibi adsorbent (adsorplayan madde), adsorbent yatağı (reaksiyon

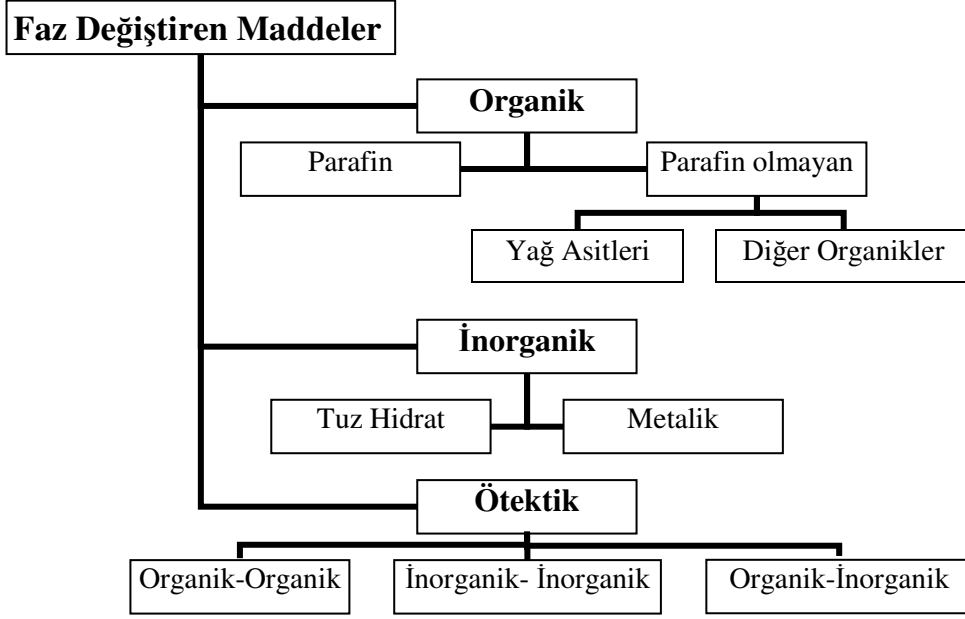
yatağı), kondenser (yoğunlaştırıcı), evaporatör (buharlaştırıcı), genişleme vanası ve adsorbattan (adsorplanan gaz) oluşmaktadır. Soğutma periyodunda evaporatörde bulunan adsorbat çevreden ısı çekerek buharlaşmakta, adsorbent yatağında kuru durumda bulunan adsorbent tarafından adsorplanmaktadır. Yoğuşma sırasında ise, adsorbent yatağına transfer edilen ısı ile adsorbat desorbe edilip, adsorbent yatağını terk etmekte ve kondenserde çevreye ısı bırakarak yoğuşmaktadır. Kondenserde yoğuşan adsorbat daha sonra genişleme vanasından geçirilerek evaporatöre aktarılmaktadır. İzoster grafiği genellikle yatay ekseni ($-1/T$) ve dikey ekseni ($\ln P$) olarak çizilmektedir ve adsorpsiyonlu ısı pompası tasarımı esnasında, sistemin çalışma sıcaklıklarına bağlı olarak adsorbent-adsorbat çiftlerinin seçiminde ve sistemin teorik performans katsayısının hesaplanmasında faydası vardır (Ülkü S., 1986; Ülkü S., ve ark. 1987; Ülkü S., ve Mobedi M, 1989a,1989b; Demir, H., 2005; Yu ve ark. 2008).



Şekil 2.4. Adsorpsiyonlu ısı pompası

2.7. Faz Değiştiren Maddeler

Enerji depolama malzemesi (FDM) seçimi yapılırken uygulamada gerekli sıcaklık aralıklarında faz değişimi göstermesine bakılır. 0–120 °C aralığında sıcaklık değişimi gösterenler FDM olarak kullanılmaya adaydırlar. Bunlar organik ve inorganik bileşikler ve onların karışımları olarak Şekil 2.5'deki gibi gruplandırılırlar. İnorganik FDM'ler grubunda bulunan tuz hidratları ısı depolama için uygun ergime aralığı, ergime gizli ısısı ve düşük hacim değişimiyle tercih edilir olduklarından çalışmalar bu alanda yoğunlaşmıştır.



şekil 2.5. Faz değiştiren maddelerin sınıflandırılması (Sharma ve Sagara 2005; Dinđer ve Rosen, 2002)

Çeşitli FDM'ler genel olarak řu şekilde incelenebilir:

- Tuz hidratları
- Parafinler
- Parafin olmayan organikler ve bunların ötektikleri

2.7.1. Tuz Hidratları

$S.nH_2O$ ile gösterilirler. S burada inorganik bileşiktir. Enerji depolama amacıyla kullanılan bazı hidratlı tuzlar Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Hacimsel gizli ısı depolama kapasiteleri yüksek olduğundan depolama maddesi olarak önemli bir yere sahiptirler. 0–150 °C sıcaklık aralığında daha çok kullanılırlar. Genellikle suda çözünebilen tuzları depolama amacıyla kullanılır. En önemli özellikleri:

- Ergime gizli ısılarının yüksek olması
- Ergime – donma sonucunda hacim değişiminin az olması
- Organik FDM'lere göre ısı iletkenliklerinin yüksek olması

şeklinde sıralanabilir.

Tuz hidratlarının kullanımındaki en önemli problem tuz hidratlarının çoğunun düzensiz erimesidir. Önemli diğer bir problemde zayıf çekirdekleştirme özelliklerinden dolayı sıvı tuz hidratlarının donarken aşırı soğumasıdır.

Çizelge 2.1. FDM olarak kullanılabilen bazı tuz hidratları (Zalba 2003; Mazman 2006)

Tuz Hidratları	Ergime sıcaklığı (°C)	Ergime Isısı (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/m³)	Özgül Isı (kJ/(kgK))
H ₂ O	0	333	998	4,18
CaCl ₂ .6H ₂ O	29,7	171	1710	1,45
NaSO ₄ .10H ₂ O	32,4	254	1485	1,93
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48,0	201	1730	1,46
NaHPO ₄ .12H ₂ O	35,0	281	1520	1,70
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	36,4	147	2065	1,34
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78,0	267	2180	1,17
MgCl ₂ .6H ₂ O	117	169	1570	1,72
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	68,1	-	1715	-

2.7.2. Parafinler

Parafinler petrol türevleri olup, genel olarak C_nH_{2n+1} şeklinde belirtilen ve “alkan” olarak adlandırılan önemli bir bileşen içerirler. Parafin mumlarındaki alkan içeriği genelde %75’den fazladır. Alkanların erime noktası karbon sayısının artmasıyla artar. Karbon atomu sayısı 14-40 arasında olan alkanların ergime noktası, 6°C ile 80°C aralığındadır. C₁₅H₃₂ ve C₅H₁₂ arasındaki bileşikler sıvıdır. 15’den fazla karbon atomu bulunan bileşikler oda sıcaklığında mum gibi katı durumdadır. Bunların ergime ısıları ve ergime noktaları molekül ağırlıklarıyla artar. Böylece C₁₄H₃₀’dan C₄₀H₈₂’ye kadar olan seri içindeki bileşiklerden birinin seçilmesiyle 6 °C’den 80 °C’ye kadar değişen ergime sıcaklığında ısı depolama için uygun parafin seçilebilir.

2.7.3. Yağ Asitleri

Genellikle soğutma uygulamalarında kullanılan yağ asitleri içinde henüz ticari öneme sahip olanı yoktur. Yağ asitlerinin çoğu oda sıcaklığı veya altında erime aralığına sahiptir ve birbirleriyle kolaylıkla karışabilirler. Ayrıca ucuz, termal özellikleri iyi ve güvenilirlerdir (Zalba ve ark. 2003; Sarı ve Kaygusuz, 2001).

Yağ asitleri yenilenebilir ergime ve donma özelliklerine ve çok az veya aşırı soğuma olmadan donma özelliğine sahip olduklarından FDM olarak uygun özelliklere sahiptirler. En önemli olumsuzlukları maliyetlerinin parafinlerden 2-2,5 kez daha yüksek olmasıdır (Abhat, 1983).

Çizelge 2.2. Bazı yağ asitlerinin fiziksel özellikleri (Mazman 2006; Zalba 2003)

Yağ Asidi	Ergime sıcaklığı (°C)	Ergime Isısı (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/m ³)	Özgül Isı (kJ/(kgK))	Isı İletimi (W/mK)
Kaprik Asit	31,5	153	886	-	0,149
Miristik Asit	54	187	844	-	-
Laurik Asit	42-44	178	870	1,6	0,147
Palmitik Asit	63	187	847	-	0,165
Stearik Asit	70	203	941	2,35	0,172

2.7.4. Organik ve İnorganik Bileşiklerin Ötektik Karışımları

Organik ve inorganik maddelerin ötektik karışımları sabit erime-donma noktasına sahip gizli ısı depolama maddeleridir. Maddelerin karışımlarında hem erime aralığı, hem ergime gizli ısısı düşer. Ötektik karışımların kullanılmasının sebebi kendi başına erime aralığı gereksinim duyulan bölgenin dışında olan maddelerin erime aralıklarını FDM olarak kullanılabilir bir bölgeye getirmektir. Hem organik hemde inorganik maddelerin ötektik karışımları mevcuttur (Lane, 1983). Organik ve inorganik maddelerin birbirine göre FDM olarak kullanılabilirliklerindeki avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Isı depolama için organik ve inorganik maddelerin kıyaslanması (Zalba, 2003)

	Organikler	İnorganikler
Avantaj	Korozif olmama	Yüksek erime ısısı
	Aşırı soğuma yok yada az	
	Kimyasal ve ısıl kararlılık	
Dezavantaj	Düşük erime ısısı	Aşırı soğuma
	Düşük ısıl iletkenlik	Koroziflik
	Yanıcılık	Faz ayrışması
		Kimyasal kararsızlık

FDM seçiminde aranan özellikler Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. FDM seçiminde aranan özellikler (Mazman 2006)

Termal Özellikler	Uygun faz dönüşüm sıcaklığı
	Yüksek erime ısı
	Uygun ısı transferi
Fiziksel Özellikler	Uygun Faz dengesi
	Düşük Buhar Basıncı
	Düşük genleşme
	Yüksek yoğunluk
Kinetik Özellikler	Aşırı soğuma göstermeme
	Uygun kristalleşme hızı
Kimyasal Özellikler	Kimyasal kararlılık
	Yapı malzemeleriyle uygun
	Toksik olmama
	Yanıcı olmama
Ekonomik Özellikler	Bol bulunabilir
	Ucuz

3. BOR ve BOR BİLEŞİKLERİ

Ülkemiz bor, mermer, toryum, trona, zeolit, pomza, selestit gibi madenlerde önemli rezervlere sahiptir. Ülkemiz bor rezervi açısından dünyada ilk sırada yer almaktadır. Yeni borat yataklarının belirlenmesiyle rezerv artışı sağlanmış olup bu sonuçla toplam bor rezervi dünya rezervinin % 72'si seviyesine çıkmıştır. 21. yüzyılın madeni olarak da adlandırılan Bor Mineralleri cam endüstrisinden, sabun ve deterjanlara, gübre ve tarımsal ilaçlardan alev dayanıklı malzemelere, elektronik, yüksek enerji yakıtı ve nükleer uygulamalar gibi çok farklı sektörlerde 250 çeşide ulaşan endüstriyel ürünler ile sanayinin pek çok alanında kullanılmaktadır (DPT Raporu 2008).

3.1 Bor Elementi

Bor, B harfi ile gösterilen yarımetal bir kimyasal elementtir. Bor ilk defa 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Jacques Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Bor ismi borun tuzu olan borakstan türetilmiştir (Yılmaz 2002; Garret 1998).

Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5'tir. Atomik ağırlığı 10,811'dir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ biçimindedir, metalden ziyade yarıiletkenlere yakındır. İlk üç iyonlaşma enerjileri sırasıyla 800,6, 2427,1 ve 3659,7 kJ/mol olup 3A grubundaki diğer elementlerin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler. Atomik yarıçapı 85 pm olup, 20 °C sıcaklıkta yaklaşık $1,5 \cdot 10^6 \Omega$ dirence sahiptir ve diamagnetik özellik gösterir. Yarımetal özellikler gösterip 3 valans elektronu vardır (Taşçıoğlu 1992).

Bor atomunu tabii olarak iki tane izotopu vardır, bunlar çekirdek spini 3 olan ^{10}B (%19,9) ve çekirdek spini 3/2 olan ^{11}B (%80,1) izotoplarıdır. Her ikisinin de çekirdek spini olduğu için nükleer magnetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Borun radyoaktif izotopları ^6B , ^7B , ^8B , ^9B , ^{12}B , ^{13}B , ^{14}B , ^{15}B , ^{16}B , ^{17}B , ^{18}B ve ^{19}B olup yarıömürleri çok kısadır (Lide ve Frederikse 1997; <http://www.webelements.com>).

Bor'u saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor'un genel görünümü Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir.

Bor'un 5 allotropu bilinmektedir. Bor, biri amorf ve dördü kristal olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Borun α -rombohedral yapısı en basit allotropik yapıdır ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral B12 içerir. Rombohedral birim hücre $a=5,057 \text{ \AA}$, $\alpha=58,06$ sahiptir ve 12 adet B atomu içerir (<http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>).



Şekil 3.1. Bor elementinin görünümü (<http://www.webelements.com/boron>)

Çizelge 3.1. Borun kristal fazının hücre parametreleri (Downs ve Hall-Wallace 2003; <http://www.webelements.com/boron>)

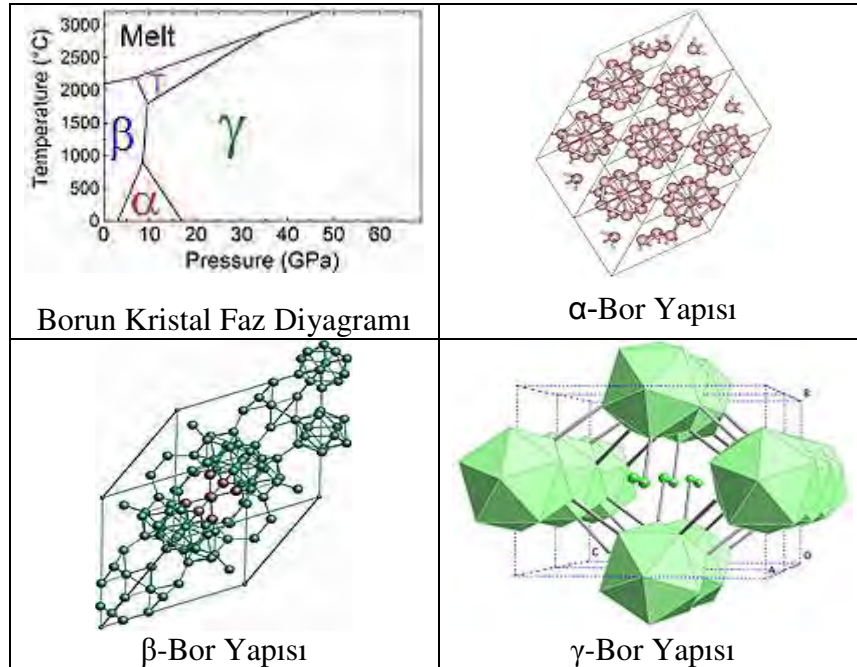
a	b	c	α	β	γ
506 pm	506 pm	506 pm	58,060 °	58,060 °	58,060 °
Yapısı			rombohedral		
Uzay grubu			R-3mr		
Uzay grup numarası			166		

Bor'un α rombohedral yapısı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de β rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde β rombohedral form dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde β rombohedral forma dönüşür. Bor elementinin kristal faz dönüşümü ve allotropları ile ilgili bazı bilgiler Şekil 3.2 ve 3.2'de verilmiştir (Oganov ve ark. 2009).

Çizelge 3.2. Borun kristal fazlarına ait bazı özellikler (<http://en.wikipedia.org/wiki/Boron>)

Boron kristal Fazları	α	β	γ	T
Simetri	Rombohedral	Rombohedral	Ortorombik	Tetragonal
Birim Hücre içindeki Atom sayısı	12	~105	28	192
Yoğunluk (g/cm ³)	2,46	2,35	2,52	2,36
Vickers Sertliği (GPa)	42	45	50-58	
Bulk modülü (GPa)	185	224	227	
Band açıklığı (eV)	2	1,6	2,1	

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (Taşçıoğlu 1992).



Şekil 3.2. Bor'un kristal faz diyagramı ve fazları (Oganov ve ark. 2009;

<http://en.wikipedia.org/wiki/Boron>)

Bor, plastik ve metallerle kullanıldığında mukavemeti artırır. Yüksek tesir kesit değerine sahip (3800 barn) ^{10}B ısıal veya yavaş nötronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında ve roket yakıtı olarak da kullanılabilir. Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için kızılötesi ışınları geçiren pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır. Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır.

Kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik / hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, yüksek sıcaklıkta yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir.

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu olan bölgelerde bulunmaktadır (DPT Raporu, 2001).

Çizelge 3.3. Bor atomunun bazı fiziksel özellikleri (DPT Raporu 2008; <http://en.wikipedia.org/wiki/Boron>; <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/pertab/B.html>)

Atomik kütle	10,811 akb	Termal İletkenlik	0,274 (W/(cmK)) (300 K sıcaklıkta)
Atomik yarıçap	1,17 Å	Kovalent Çap	0,82 Å
Yoğunluk	2,45 g/cm ³	Atomik Hacim	4,6 cm ³ /mol
Erime Noktası	2573 K	Oksidasyon sayısı	3
Kaynama Noktası	2823 K	Kararlı İzotop sayısı	2
Buharlaştırma Isısı	489,7 kJ/mol	Elektronegatiflik	2,04 (Pauling)
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol	Birinci İyonlaşma	8,298 eV
Isı Sığası	1,02 J/gK	Elektriksel İletkenlik.	$\sim 1,5 \times 10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$
Elektronik Konfigürasyon	1s ² 2s ² 2p ¹	Sertlik	9,3 Mohs

3.2. Bor'un Tarihçesi

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlılar mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan elde edilmiştir. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur.

Modern bor endüstrisi ise 13.yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunmuştur. 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır.

3.3. Türkiye'de Bor Üretim Tarihçesi

Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizamnamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yatakları bulunmuştur (<http://www.etimaden.gov.tr>).

3.4. Bor Mineralleri

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor minerallerinin genel adı borattır. Bor-oksijen bileşimi genelde eksi değerlikte olup yapı artı yüklü alkali, toprak alkali, metal, nadir toprak elementleri veya katyonlar ile elektriksel dengelenerek borat mineralleri oluşur.

Dana'nın sınıflandırmasına göre Borat mineral ailesi 24 numaralı Susuz Boratlar, 25 numaralı Hidroksil veya Halojen İçeren Susuz Boratlar, 26 numaralı

Hidroksil veya Halojen İçeren Sulu Boratlar, ve 27 numaralı Bileşik Boratlar olmak üzere dört ana grupta toplanmıştır (Gaines ve ark. 1997).

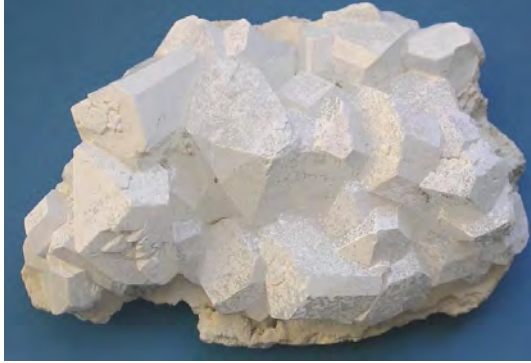
3.5. Ticari Bor Mineralleri

Doğada yaklaşık 230 mineralin bor elementi içerdiği bilinmesine rağmen, ticari açıdan değerlendirilen bor mineralleri sınırlı sayıdadır. Çizelge 3.4’de ticari bor mineralleri listesi verilmiştir.

Çizelge 3.4. Ticari önemi olan bor mineralleri (DPT Raporu, 2008)

Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Sodyum Boratlar			
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	Kırka, A.B.D, Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kalsiyum Boratlar			
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit (Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Magnezyum Boratlar			
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Çin
Kalsiyum Magnezyum Boratlar			
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Emet
Hidrojen Boratlar			
Sassolit (Doğal Borik Asit)	B(OH) ₃	56,4	İtalya

3.5.1 Boraks (Tinkal)



Şekil 3.3. Boraks'ın görünümü (www.mindat.org)

Kimyasal Formülü	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kristal Sistemi	: Monoklinik, $a=12,2 \text{ \AA}$, $b=10,6 \text{ \AA}$, $c=11,9 \text{ \AA}$ $\beta= 106,6^\circ$
Sertlik	: 2 - 2,5 Mohs
Özgül Ağırlık	: $1,715 \text{ g/cm}^3$
% B_2O_3 içeriği	: % 36,6
Ayırıcı Özellikleri	: Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünebilir.

Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla Tinkalkonit'e dönüşebilir. Kille ara katkılı Tinkalkonit ve Üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. Boraks, evaporitik ortamlarda oluşan bir mineraldir. Tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşur. Karbonatlar, sülfatlar ve halit gibi diğer evaporasyon mineralleri ile birlikte bulunur (DPT Raporu 2001; 2008).

3.5.2. Boraks Pentahidrat (Tinkalkonit)



Şekil 3.4. Boraks pentahidrat'ın görünümü (www.mindat.org)

Kimyasal Formülü : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Yoğunluğu : $1,880 \text{ g/cm}^3$

Bazık yapıda rombohedral kristalli tinkalkonit olarak da adlandırılan bir bor bileşiğidir. Sulu çözeltilerde $60,8 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde hızla kristalleşme özelliğine sahiptir (<http://www.mta.gov.tr>).

Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat $50-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yavaş ısıtıldığında boraks pentahidratı vermektedir (Othmer 1990). Boraks pentahidrat $160-170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de boraks dihidrata, $190-299 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de boraks monohidrata ve $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise susuz boraksa dönüşür (Alma ve Acemioglu 2001).

3.5.3. Kolemanit



Şekil 3.5. Kolemanit minerali (www.mindat.org)

Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır, borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir. Buralardaki kolemanitlerde izlenen görünümler; ışınal dokulu yumrular, masif taneli saçılmış kristaller yıldızsal, nodüllerin etrafında lifsel tabakalar, kil ara katkılı tabakalar bazen breşler halinde, boşluklarda yassı öz biçimli kristaller halindedir (<http://www.mta.gov.tr>)

Kimyasal Formülü	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kristal Sistemi	: Monoklinik , $a=8,74$, $b=11,26$, $c=6,10 \text{ \AA}$, $\beta=110^\circ$
Kristal Yapısı	: Kolemanitte a eksenine doğrultusunda uzanan zincirler Ca iyonları ile yatay olarak iyonik bağlanarak tabaka oluştururlar. Tabakalar zincirlerdeki hidroksil gruplar ve su molekülleri nedeni ile H bağları ile tutulurlar. Zincir biçimi $(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_2$ bileşimindedir. Burada bir BO_3 üçgeni bir $\text{BO}_3(\text{OH})$ dörtyüzlüsü ve bir $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ dörtyüzlüsü köşe paylaşarak bir halka oluştururlar.
Kimyasal Bileşimi	: % 27,28 CaO, % 50,81 B_2O_3 , % 21,91 H_2O
Sertlik	: 4,5 Mohs
Özgül Ağırlık	: $2,42 \text{ g/cm}^3$
Ayırıcı Özellikleri	: Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması, üfleç alevinde çatırda, kıvrılır, sinterleşir ve erir. Sıcak HCl'de çözünür. Çözelti soğuyunca borik asit ayrılır. Ayrışınca kalsite dönüşür.

DTA ile yapılan çalışmada $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de su ayrışmasının tamamlandığı görülür. İkinci endotermik reaksiyon ile kafes değişimi ve arkadan yeni kristal oluşumu (yeni kafes oluşumu) kademeli ekzotermik pikler ile görülmektedir. İlk eriyik başlangıcı $960 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, ancak ana eriyik bölgesi yaklaşık $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de oluşmaktadır. Eriyikten az miktarda ve stabil bir fazın kristalizasyonu olduğu ancak ısıtmanın devam etmesi ile tamamen eriyik haline dönüştüğü açıkça görülmektedir. DSC çalışmalarında $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ amorf fazına geçiş 710 ile $750 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında kristallenme, ve 900 - $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında erime pikleri gözlenmiştir (Waclawska 1997a).

3.5.4. Üleksit



Şekil 3.6. Üleksit'in görünümü (www.mindat.org)

Kimyasal Bileşimi	: NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O
Kristal Sistemi	: Triklirik, a=8,73, b=12,75, c= 6,70 Å, α =90° 16', β= 109° 08', γ=105° 07'.
Kristal Yapısı	: Yapıdaki B ₅ O ₆ (OH) ₆ polianyonu izoledir ve 2 B-O üçgeni ve 3 B-O dörtyüzlüsünden oluşur.
Kristal Bileşimi	: % 7,65 Na ₂ O, % 18,85 CaO ,% 42,95 B ₂ O ₃ , % 35,55 H ₂ O
Sertlik	: 2,5 Mohs
Özgül Ağırlık	: 1,955 g/cm ³
Ayrıcı Özellikleri	: Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, sıcak suda çözünmesi.
Ayrışması	: Ayrışarak jips ve Kolemanit'e dönüşür.

Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnıbahar, 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 inyonit ile; kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (<http://www.mta.gov.tr>).

Isıl işlemler altında, hidratlı bor minerallerinden olan Üleksit bünyesindeki kristal suyunu kaybeder ve bu esnada mineralojik yapısal değişimlere maruz kalır. Üleksit ısıl bozulmasını 60-500 °C arasında iki aşamalı dehidrasyon ve iki aşamalı dehidrosilasyon reaksiyonları ile olup, 151 °C ve 180 °C 'de endotermik DTA piki verir. Bu esnada üleksitin yapısı önce dehidrasyonun ilk aşamasında (60-180 °C) NaCaB₅O₆(OH)₃.3H₂O, daha sonra dehidrasyonun ikinci aşamasında (151-260 °C) NaCaB₅O₆.H₂O kristal fazına dönüşmüştür. Dehidrosiklasyon reaksiyonları ile amorflaşma olmuştur. Yapı önce dehidrosiklasyonun ilk aşamasında (180-260 °C) NaCa₅O₆(OH)₆.H₂O ve amorf fazlarından oluşan çok fazlı heterojen bir yapıya, dehidrosiklasyonun ikinci aşamasında da (260-500 °C) tamamen amorf yapıya dönüşmüştür. Bu aşamalı su buharı çıkışı sırasında yapıda çok sayıda mikron boyutlu çatlaklar oluşmuş ve yapı parçalanmadan tane şeklini korumuştur. Oluşan çatlaklar üleksitin porozite derecesini arttırmıştır. Amorflaşan yapı önce 636 °C'de NaCaB₅O₉ şeklinde kristallenmiş, 855 °C'de ise CaB₂O₄ şeklinde yeniden kristallenip NaB₃O₅ amorf fazda kalmıştır. Üleksitin termogravimetrik analiz verileri Coats-Redfern ve Suzuki Metodlarına göre

incelenmiş aktivasyon enerjisi birinci bölge için Coats-Redfern metoduna göre 47,34kJ/mol ile 60,01kJ/mol ve Suzuki metoduna göre 48,2 kJ/mol ile 66,7kJ/mol arasında değerler bulunmuştur (Tunç ve ark. 1997; Şener ve ark. 2000).

3.5.5. Borik Asit (H_3BO_3) (Sassolit)



Şekil 3.7. Doğal borik asitin görünümü (www.mindat.org)

Borik asit yavaş yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür. Meta borik asidin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır.

Ortorombik metaborik asit: (HBO_2 -III, ergime noktası : 176 °C)

Monoklinik metaborik asit: (HBO_2 -II, ergime noktası : 200,9 °C)

Kübik metaborik asit : (HBO_2 -I, ergime noktası : 236 °C)

Sıcaklık 150 °C'nin üzerine çıkmadığı sürece dehidrasyon HBO_2 formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklarda borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaştırılarak susuz borik asit elde edilir. Kristal susuz borik asit 450 °C'de erir. Amorf susuz borik asit belli bir ergime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C'de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500 °C'de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H_3BO_3) tamamen ayrışması sonucunda bor oksit (B_2O_3) oluşur. TGA analizinde 50-350 °C arasında elde edilen ağırlık kaybı % 43,72 dir. Bu da borik asidin ağırlık kaybıdır (Othmer 1990).

3.5.6. Kernit (Rasorit)



Şekil 3.8. Kernit'in mineral görünümü (www.mindat.org)

Kimyasal Bileşimi	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kristal Sistemi	: Monoklinik, $a= 7,02$, $b= 9,15$, $c= 15,68 \text{ \AA}$, $\beta=108^\circ$
Kristal Yapısı	: $\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 - 2n$ bileşiminde ki poliyonlar iki üçgen ve dörtyüzlü gruplardan oluşur. Bu poliyonlar birleşerek b eksenine paralel zincirler yaparlar. Bir BO_2OH üçgeni ve BO_4 dörtyüzlüleri köşelerde ki oksijeni paylaşarak altı üyeli halka oluştururlar. Üç halka her iki dörtyüzlüdeki köşe oksijen atomlarını paylaşarak bir zincir meydana getirir. Zincirler hidrojen bağları ile birleşerek c doğrultusunda uzanırlar. İki Na atomu beş oksijen atomu ve bir su molekülü ile çevrenirler.
Kimyasal Bileşimi	: % 22,66 Na_2O , % 51,02 B_2O_3 , % 26,32 H_2O
Sertlik	: 3 Mohs
Özgül Ağırlık	: $1,95 \text{ g/cm}^3$
Özellikler	: Alevde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnıbahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde hızlı çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile Boraks Dihidrat, Boraks Monohidrat ve susuz boraksa dönüşür.

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt kısımlarında yer alır.. Türkiye'de Kırka Boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm'e ulaşabilir. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur (<http://www.mta.gov.tr>).

3.5.7. Pandermit (Priseit)



Şekil 3.9. Pandermit minerali (www.mta.gov.tr)

Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye’de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur. Pandermit buralarda nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka’da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir (http://www.mta.gov.tr).

Kimyasal Bileşimi	: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Kristal Sistemi	: Triklirik
Kimyasal Bileşimi	: % 32.11 CaO , % 49.84 B_2O_3 , % 18.05 H_2O
Sertlik	: 3 – 3,5 Mohs
Özgül Ağırlık	: 2,42 g/cm^3
Ayırıcı Özellikleri	: Şekli, mükemmel dilinimi, akkor ateşte erir, suda çözünmez, asitlerde kolayca çözünür.

DTA / TGA eğrisi incelendiği zaman 480 °C civarında su kaybıyla beraber bir faz değişimi gözlenmiştir. Yaklaşık 480 °C’de amorf faz geçişi, yaklaşık 750 °C ve 800 °C’de ardışık iki ekzotermik kristallenme ve yaklaşık 1050 °C’de erime piki gözlenmiştir (Waclawska 1997b).

3.5.8. Hidroborasit



Şekil 3.10. Hidroborasit minerali (www.mta.gov.tr)

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışınsal dokulu yumrular ve bunların rastgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir (<http://www.mta.gov.tr>).

Kimyasal Formülü	: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hidroborasit)
Kristal Sistemi	: Monoklinik, $a=11,76$, $b=6,68$, $c=8,20$ Å , $\beta=102^\circ 48'$
Kristal Yapısı	: $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ polianyonu bir üçgen ve iki dörtyüzlüden oluşur. Bunlar c eksenine boyunca uzanan zincirler yapar.
Kimyasal Bileşimi	: % 13,57 CaO, % 75 MgO, % 50,53 B_2O_3 , % 26,15 H_2O
Özellikleri	: Üfleç alevinde erir ve saydam cam verir. Kapalı tüpte asit karakterli su verir. Asitlerde kolayca erir. Soğuk suda hemen hemen çözünmez. Kaynar suda kısmen çözünür.

3.5.9. Probertit



Şekil 3.11. Probertit minerali (www.mindat.org)

Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kimyasal formülüne sahiptir. 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. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (<http://www.mta.gov.tr>).

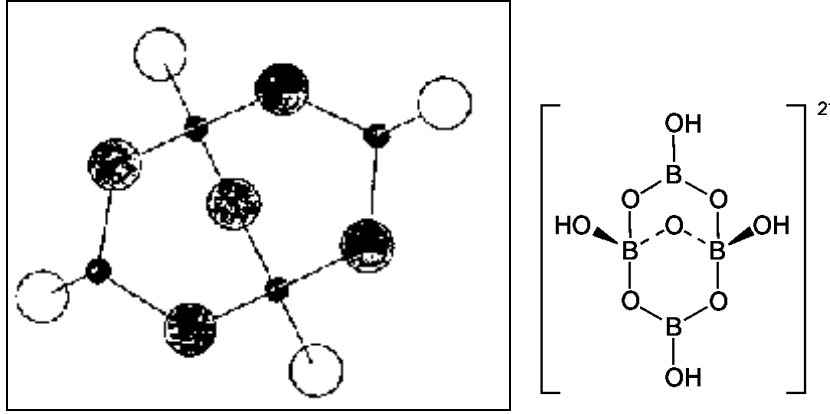
3.5.10. Bor Oksit

Borun temel oksidi bor oksittir (B_2O_3 erime noktası: 450 °C, buharlaşma noktası: 2250 °C). Kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937 'ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin dikkatlice dehidrasyonu ile elde edilir. En önemli uygulamaları kolay uygulanabilirlikleri ve termal genişleme katsayısının küçüklüğü sebebiyle bor silikat camlarının yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisinde dir.

3.6. Boratlar

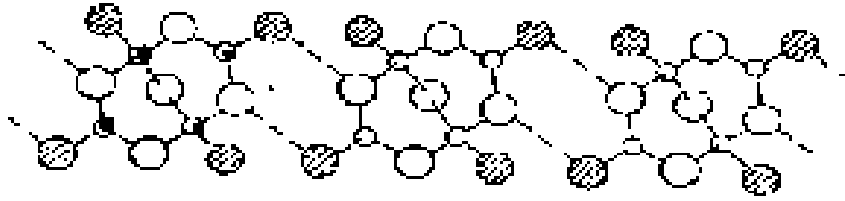
Bor minerallerinin sınıflanması kristal yapılarına, kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bor üç oksijen ile çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijen ile bağlanarak bir dört yüzlü oluşturur. Bu B-O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polinükleer anyonları yaparlar. Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşılabilen oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşir ve değişik bor minerallerini meydana getirirler.

Metal boratların yapı kimyası, sitokiyometrisi ve faz bağıntıları jeokimyasal karmaşıklıklar ve teknolojik önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Boratların yapısal biriminde mononükleer, bi, tri, tetra veya pentanükleer çok boyutlu ağ içeren yapılanmaların var olduğu bilinir. Tetraborat anyonu Şekil 3.12'de görülmektedir.



Şekil 3.12. Tetraborat anyonu ve kimyasal yapısı (Othmer 1990)

Boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) tetramerik yapısı, genel bir köprü oksijen atomuyla bağlı iki tetrahedral grupta, iki üçgen düzlem grupların sıralandığı $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ polianyonların dizilimiyle oluşur. Şekil 3.13’de görülmektedir.



Şekil 3.13. Boraksta Hidrojen Bağlı $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ iyon sistemi
(<http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>)

3.7. Dünya Bor Rezervleri

Dünyadaki önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu bilinmektedir. Dünya toplam bor rezervi (görünür+muhtemel+mümkün) 1,2 milyar ton olup; bu rezervin %72,2’si Türkiye’de (851 milyon ton B_2O_3), %8,5’i Rusya’da ve %6,8’i ABD’de bulunmaktadır.

Çizelge 3.5. Dünya Bor Rezervleri (DPT Raporu 2008)

Ülke	Görünür Rezerv (milyon ton B₂O₃)	Muhtemel + Mümkün Rezerv (milyon ton B₂O₃)	TOPLAM (milyon ton B₂O₃)	Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)
Türkiye	227	624	851	72,2
A.B.D	40	40	80	6,8
Rusya	40	60	100	8,5
Çin	27	9	36	3,1
Arjantin	2	7	9	0,8
Bolivya	4	15	19	1,6
Şili	8	33	41	3,5
Peru	4	18	22	1,9
Kazakistan	14	1	15	1,3
Sırbistan**	3	0	3	0,3
TOPLAM	369	807	1176	100

3.8. Türkiye Bor Madenciliği

Türkiye’de bilinen başlıca borat yatakları Batı Anadolu’da yer almakta ve bu yataklar dünya rezervinin % 60-70’ine sahip bulunmaktadır. Türkiye rezervlerinin % 37’si Bigadiç, % 34’ü Emet, % 28’i Kırka ve %1’i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır (www.etimaden.gov.tr). Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ve kolemanittir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervleri mevcut olup Kestelek işletmesinde üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir (DPT Raporu, 2008).

3.9. Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye’deki bilinen borat yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/ Kütahya’da bulunmaktadır. Çizelge 3.6’de Türkiye Bor Rezervi verilmektedir (DPT Raporu, 2008).

Çizelge 3.6. Mineral Bazında Türkiye Bor Rezervleri (Brüt Cevher Bazında)

Mineral Tipi	Toplam Rezerv (Ton)	Mineral Tipinin Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)
Kolemanit	2.264.621.057	73,92
Boraks (Tinkal)	750.620.373	24,50
Üleksit	48.393.780	1,58
Toplam Rezerv	3.063.635.210	100,00

Türkiye'nin dünya toplam bor rezervi içindeki payı B_2O_3 bazında 2001 yılı itibariyle %64 iken 2004 yılında %72,2'ye yükselmiştir. Çizelge 3.7'de B_2O_3 bazında Türkiye Bor Rezervi verilmektedir (DPT Raporu, 2008).

Çizelge 3.7. Mineral Bazında Türkiye Bor Rezervleri Tipi (B_2O_3 bazında)

Mineral Tipi	Toplam Rezerv (Ton)	Mineral Tipinin Toplam Rezerv İçindeki Payı %
Kolemanit	643.245.236	75,59
Boraks (Tinkal)	193.660.056	22,76
Üleksit	14.033.601	1,65
Toplam Rezerv	850.938.893	100,00

3.10. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Çizelge 3.8'de bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir. Bor yaklaşık olarak % 66 cam, % 19 frit-seramik, % 6 deterjan endüstrisinde ve %9 diğer alanlarda kullanılmaktadır (www.etimaden.gov.tr).

Çizelge 3.8. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları (DPT Raporu 2008;www.bor.balikesir.edu.tr)

Ürün	Kullanım Alanları
Sodyum bor cevheri (boraks)	Susuz boraks üretimi, boraks pentahidrat üretimi, borik asit üretimi, boraks yatak testi, alev geciktirici, antibakteriyel ve antimantar, enerji depolama, deterjan, kozmetik, tampon çözelti
Amorf Bor ve Kristal Bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde koruma
Bor Flamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor Halojenürleri	İlaç sanayi, katalizörler, elektronik parçalar, bor flamentleri ve fiber optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık, yapıştırıcılar, tekstil, finishing bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiriciler, gübre ve zirai araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama çözeltileri, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Sodyum Bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Trimetil Borat	Kaplama çözeltileri, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Bor esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, polimer stabilizatör, yangın geciktiriciler
Kalsiyum bor cevheri (kolemanit)	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, curuf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır
Susuz boraks	Gübre, cam, cam elyafı, metalürjik curuf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Sodyum perborat	Deterjan, beyazlatıcı, tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktirici, gübre

3.10.1. Cam Sanayi

Bor, pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu yada susuz boraks, borik asit veya kolemanit yada boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. 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. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin % 0,5 ile % 0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de %13,5 B₂O₃ vardır (DPT Raporu 2008; www.bor.balikesir.edu.tr).

Cam Elyafı: Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit - probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir.

Optik Cam Elyafı: Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir.

3.10.2. Seramik Sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır.

3.10.3. Temizleme ve Beyazlatma Sanayi

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. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat (NaBO₂H₂O₂.3H₂O) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır.

3.10.4. 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. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır.

3.10.5. Tarım Sektörü

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların veya toprağın temizlenmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

3.10.6. Metalürji Sanayi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

3.10.7. Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak kullanılır. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ¹⁰B kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

3.10.8. Enerji Depolama

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık % 3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır (DPT Raporu 2008;www.bor.balikesir.edu.tr).

3.10.9. Otomobil Sanayi

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır.

3.10.10. Atık Temizleme

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

3.10.11. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Diboran B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır.

3.10.12. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir (DPT Raporu 2008).

3.10.13. Bor'un Diğer Kullanım Alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme uçlarında aşınmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır (www.bor.balikesir.edu.tr).

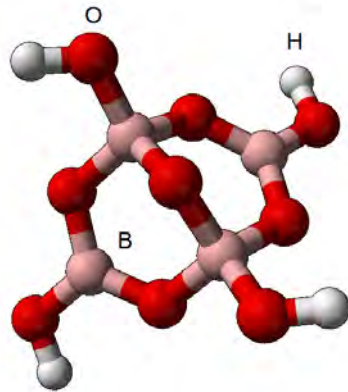
4. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR

4.1. Numune

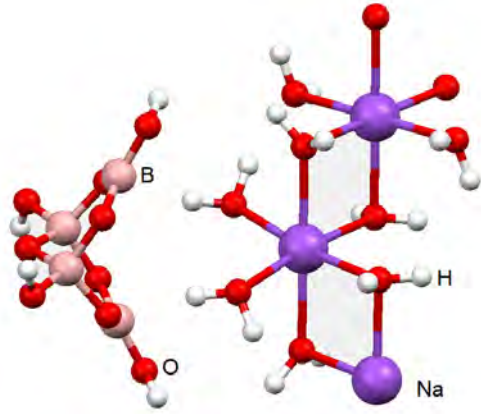
Deneyleerde kullanılan boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) numuneleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden sağlanmış olup, ihraç edilen minimum %99,90 saflıktaki işlenmiş 1 mm elek altı toz numunelerdir. Boraks dekahidrat numunesinde B_2O_3 içeriği %36,47, 70 ppm SO_4 , 50 ppm Cl, 15 ppm Fe miktarı belirtilmiştir (www.etimaden.gov.tr). Literatürde ve satışında boraks dekahidrata boraks, sodyum boraks, disodyum tetraborat dekahidrat gibi isimler de verilmektedir, doğada tabii halde bulunan mineral adı tinkaldir (DPT Raporu 2008).

4.2. Boraksın Yapısı

Boraks dekahidrat borat anyonunun sodyum tuzudur. Borat anyonu Şekil 4.1'de görülmektedir. Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) borat anyonu içerdiği için $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklinde yazılırsa daha açıklayıcı olmaktadır. Yapıyı karşılıklı 2 adet BO_4 tetrahedral dörtyüzlüsü ve 2 tane düzlemsel BO_3 üçgeni oluşturur. En dışta bulunan oksijen atomları H ile bağ yaparlar. BO_4 dörtyüzlüsünde B atomu bir fazla bağ yapmıştır. Bundan dolayı negatif yüklü gibi davranan BO_4 dörtyüzlüsü ile Na kasyonu arasında iyonik bir etkileşim vardır. Yapı oluşurken Na atomları etrafına 4 adet H_2O molekülü Şekil 4.2'deki gibi Na-O etkileşmesi ile kasyonu hidrate ederek çevrelerler (Garret 1998; Gainsford ve ark. 2008).

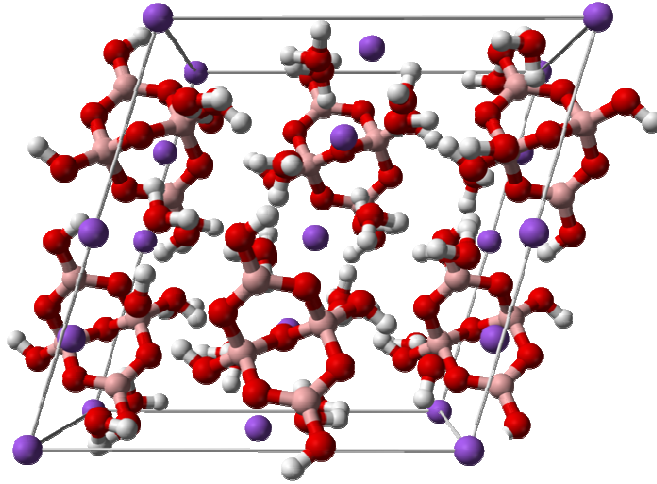


Şekil 4.1. Borat anyonu $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ yapısı



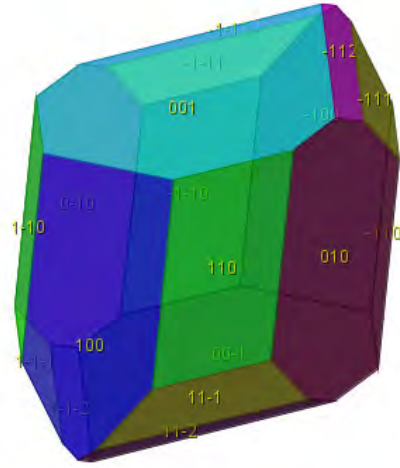
Şekil 4.2. Borat anyonu ve su molekülleri ile çevrili sodyum atomlarının yapıyı oluşturması (Levy ve Lisensky 1978)

4 boraks molekülü bir araya gelerek Şekil 4.3’de gösterilen monoklinik yapıyı oluşturmaktadır.

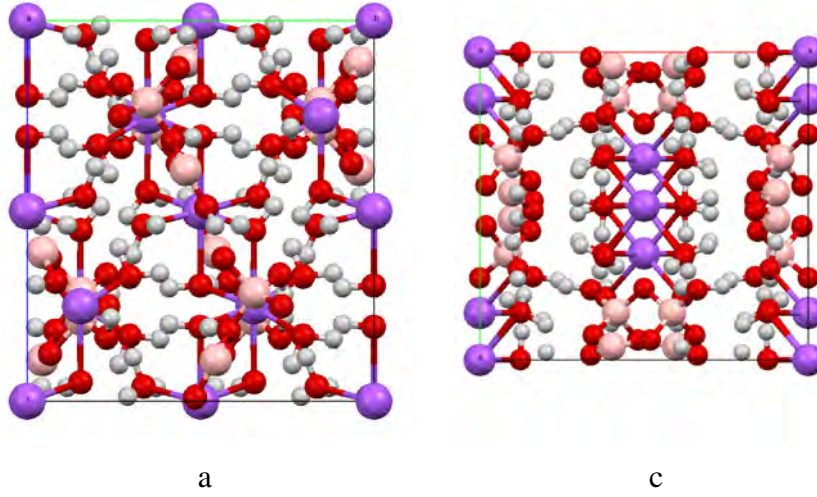


Şekil 4.3. Boraksın birim hücre yapısı

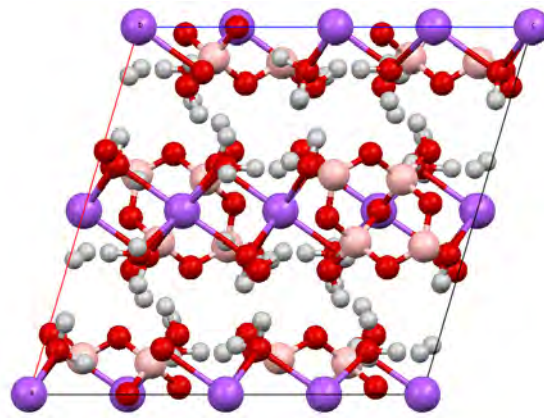
Birim hücrelerden oluşan minerallerin Miller indislerinden türetilen yüzeyler ve oluşan mükemmel kristal Şekil 4.4’deki gibidir.



Şekil 4.4. Boraks dekahidrat'ın kristal şekli (www.webmineral.com)



Şekil 4.5. Boraksın birim hücresinin a ve c ekseninden görünümü



Şekil 4.6. Boraksın birim hücresinin b ekseninden görünümü (Levy ve Lisensky 1978)

Çizelge 4.1. Boraks dekahidrat'ın birim hücre başına düşen atom sayısı

Atom	Adet
Na	8
B	16
O	68
H	80

Boraksın birim hücresi içindeki atomların koordinatları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Burada a, b, c birim hücrenin kenar uzunluklarıdır.

Çizelge 4.2. Boraks molekül atomlarının indirgenmiş koordinatları

No	Atom	x/a	y/b	z/c
1	B	1,0360	-0,5450	-0,6430
2	B	0,9910	1,6220	0,3480
3	B	-0,8280	-1,3570	0,7270
4	B	-1,0370	0,6150	-0,5940
5	H	3,4590	-1,3780	-1,4520
6	H	-3,3680	2,0750	-1,3970
7	H	3,1550	3,1430	0,8160
8	H	-2,7540	-3,1430	1,4680
9	Na	5,8250	-1,0290	-0,9400
10	Na	-5,8250	1,1010	-0,2970
11	O	1,9360	-1,3780	-1,4520
12	O	1,6840	2,7490	0,8160
13	O	-1,4350	-2,3810	1,4680
14	O	-1,6490	-0,3450	0,3230
15	O	-0,3220	1,6890	0,2310
16	O	0,4550	-1,4570	0,4410
17	O	-0,0600	-0,0360	-1,4680
18	O	1,7590	0,5480	0,0080
19	O	-2,0490	1,3140	-1,3970

4.3. Boraks Dekahidrat ve Boraks Pentahidrat'ın XRF (X-Ray Fluorescence) ile Kimyasal Analizi

Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrata ait saflık ve kimyasal bileşenlerin yüzde oranlarının tayini Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nde bulunan Rigaku ZSX Primus marka XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3. Boraks dekahidrat ve boraks pentahidratın kimyasal bileşenleri

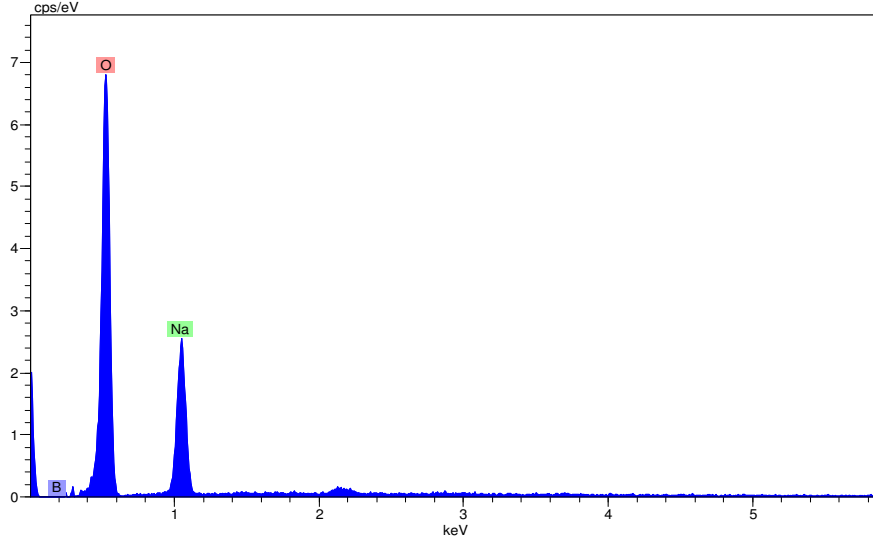
Oksit türü (%)	Boraks Dekahidrat	Boraks Pentahidrat
Na ₂ O	99,1	98,8
B ₂ O ₃		
H ₂ O		
Al ₂ O ₃	-	0,3210
SiO ₂	0,3920	0,4260
SO ₃	0,0756	0,1010
CaO	0,1840	0,1350
Fe ₂ O ₃	0,1360	0,1460
CuO	0,0522	0,0502
P ₂ O ₅	0,0276	-
Toplam	99,9674	99,9792

XRF cihazı tarafından bor atomuna ait donanım yetersizliğinden tayin edilememektedir. Bu nedenle ana bileşen dışındaki diğer safsızlıkların tayini yapılmıştır. Numunelerin yaklaşık %99 saflıkta oldukları bulunmuştur.

4.4. Boraks Dekahidrat'ın EDX (Energy Dispersive X-Ray) Analizi

Bu analiz Taramalı Elektron Mikroskopuna bağlanan EDX (Energy Dispersive X-Ray spectrum) Bruker AXS XFlash cihazı ile elde edilmiştir. Yüzey iletkenliği sağlamak amacıyla SEM analizi için hazırlanan numunelerin yüzeyleri altın-paladyum metal alaşım ile kaplanmış toz halindeki boraks numunesi üzerinde rastgele bir dikdörtgen alan üzerinden EDX analizi yapılmıştır. Analiz

sonucunda yapıda bulunan element türleri belirlenmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere Na, O görülmektedir.



Şekil 4.7. Boraks Dekahidrat numunesinin EDX analizi

Element	[ağırlık %]		[ağırlık %]
Bor	0,00	B ₂ O ₃	0,00
Sodyum	19,75	Na ₂ O	100,00
Oksijen	80,24		

Toplam:	99,99		

Bor cihazın ölçüm aralığının alt sınırındaki elementtir. Şekil 4.7’de boraks dekahidratın EDX analiz verilerinde görüldüğü üzere bor elementi cihaz tarafından ölçüm aralığındaki en hafif element olduğundan dolayı kantitatif olarak tespit edilememiştir, ancak kalitatif olarak var olduğu belirtilmiştir. Bor elementinden daha hafif olan hidrojeni ise cihaz tespit edememiştir. Oksit bileşenleri ise XRF analizinde verilen Çizelge 4.3’deki boraksın kimyasal formülünden hesaplanan %99,97 değerine çok yakındır. Boraks dekahidrat kristali üzerinden EDX analizinde safsızlık türü gözlenmemektedir. Cihaz EDX ölçümünde hafif hidrojen ve bor elementleri oksijen elementi yüzdesine

eklemiştir. Saf olmayan boraks atıkları ve borlu karışımlarda B₂O₃ oranı bu şekilde hesap edilmesi zor olsa bile burada boraksın molekül ağırlığı bilindiği ve kullanılan numune saf olduğu için ve Na₂O miktarından H₂O ve B₂O₃ hesabı yapılmıştır.

Boraks dekahidratın moleküler kütesinden hesaplanan bileşen yüzdesi:

Kimyasal Formül : Na₂B₄O₅(OH)₄·8(H₂O)

Bileşen : Moleküler Kütle = 381,37 g

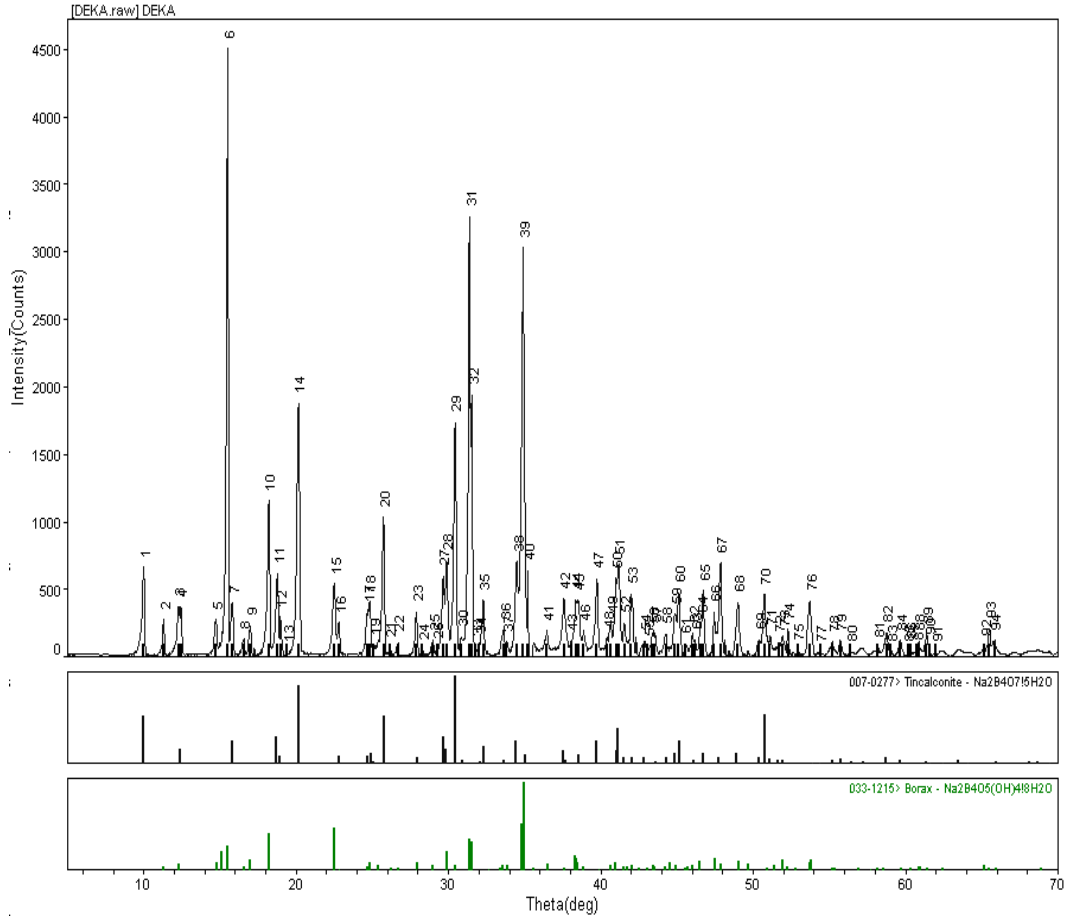
Sodyum	12,06 % Na	16,25 %	Na ₂ O
Bor	11,34 % B	36,51 %	B ₂ O ₃
Hidrojen	05,29 % H	47,24 %	H ₂ O
Oksijen	71,32 % O		
	100,00 %	100,00 %	Toplam Oksit

Empirik Formülü : Na₂B₄O₅(OH)₄·8(H₂O)

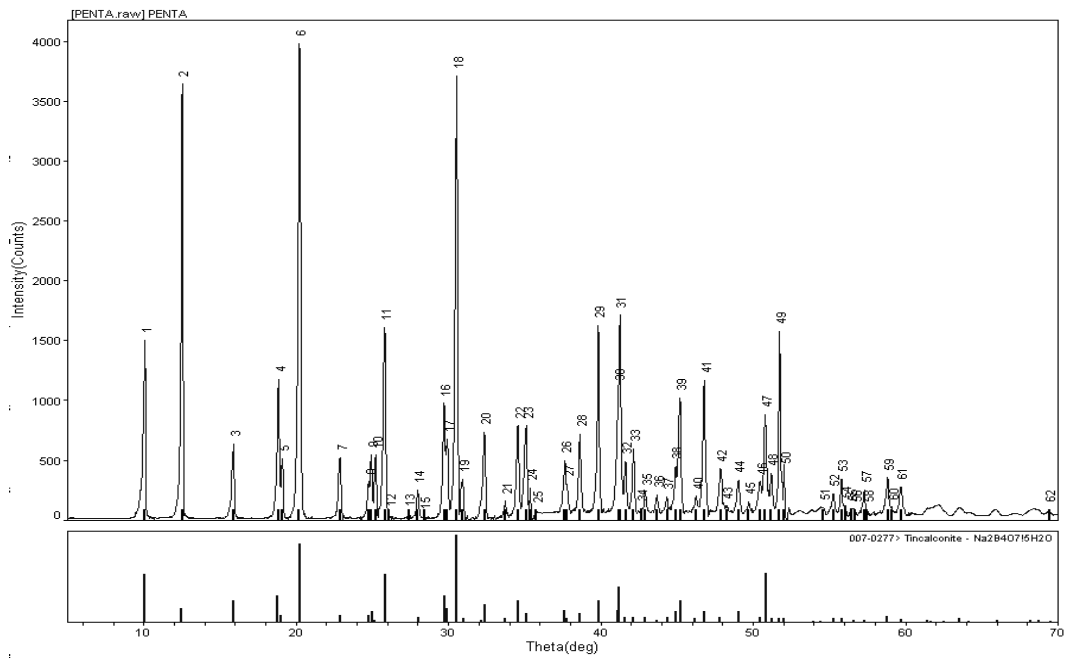
XRF ve EDX sonuçlarından numunelerin kimyasal olarak yeterince saf oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

4.5. XRD (X-Ray Diffraction) ile Mineralojik Analiz

Borak dekahidrat ve Boraks pentahidrat numunelerinin XRD mineralojik analizi Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezinde, Rigaku RINT 2000 model XRD cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz, çalışma voltajı 40kV ve çalışma akımı 30mA olan Cu- K_{α1} X-ışınları tüpü, sintilasyon sayıcısı, geniş açılı açılçer ve standart bir numune tutucusundan oluşmuştur. Kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu 1,54059Å dur. X-ışını kırınım desenleri alınırken kullanılan ölçüm koşulları ise tarama hızı 0,2 derece/dakika, tarama aralığı 5-70 derece, tarama adımı 0,02 derecedir.



Şekil 4.8. Boraks dekahidratın XRD Kırınım Deseni



Şekil 4.9. Boraks pentahidratın XRD Kırınım Deseni

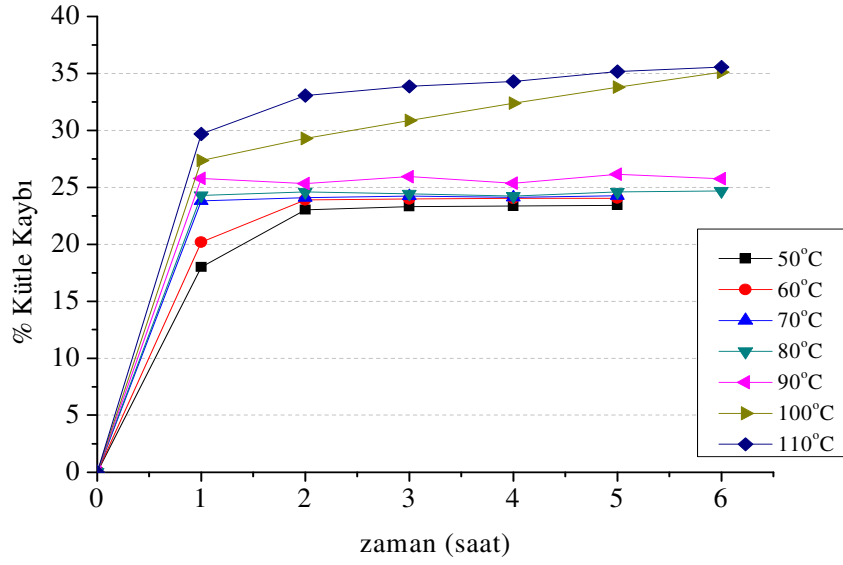
Boraks dekahidrat için (002), (400), (120), (420), (006), (-111) miller indisleri ile çakışan piklerden yapılan hesaplardan yapının PDF kart no: PDF33-1215 ile uyumlu olarak monoklinik, Boraks pentahidrat için (202), (003), (315) miller indisleri ile çakışan piklerden yapılan hesaplamalardan yapının PDF kart no: PDF07-0277 ile uyumlu olarak hegzagonal olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Boraks dekahidrat ve boraks pentahidratın XRD hesaplamaları

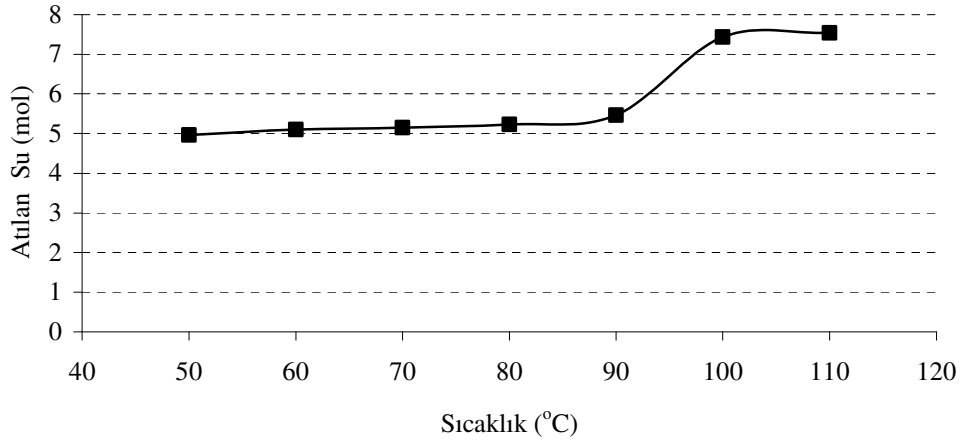
	Boraks Dekahidrat		Boraks Pentahidrat	
	PDF33-1215	Hesaplanan	PDF07-0277	Hesaplanan
a (Å)	12,219	12,248	11,12	11,124
b (Å)	10,665	10,695	11,12	11,124
c (Å)	11,884	11,903	21,2	21,2
α (°)	90	90	90	90
β (°)	106,64	106,81	90	90
γ (°)	90	90	120	120
V (Å) ³	1483,8	1492,8	2270,3	2267,9
ρ (g/cm ³)	1,709	1,698	1,848	1,920

4.6. Dehidrasyon Deneyi (Etüv)

Boraks dekahidrat numunesinin Nüve FN500 marka etüvde klasik yöntemle gravimetrik dehidrasyon deneyleri yapılmıştır. Öncelikle üç ayrı cam kaba 5'er gram boraks dekahidrat numunesi tartılmıştır. Etüv, dehidrasyonu incelenecek sıcaklığa getirildikten sonra numuneler etüve konulmuş ve birer saatlik aralıklarla her üç numune tartılarak kütleleri ölçülmüştür. Tartım işlemlerinde Sartorius CP225D hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar 0,001 gram hassasiyette yapılmıştır. Bu verilere göre ortalama yüzde kütle değişimi grafikleri çizilerek Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Her sıcaklık için yapıdan uzaklaşan suyun mol miktarı yüzde kütle azalma verilerinden hesaplanarak Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Boraks dekahidrat'ın yüzde kütle kaybı grafiği



Şekil 4.11. Boraks dekahidrat'ın FN500 etüvde attığı suyun mol miktarları

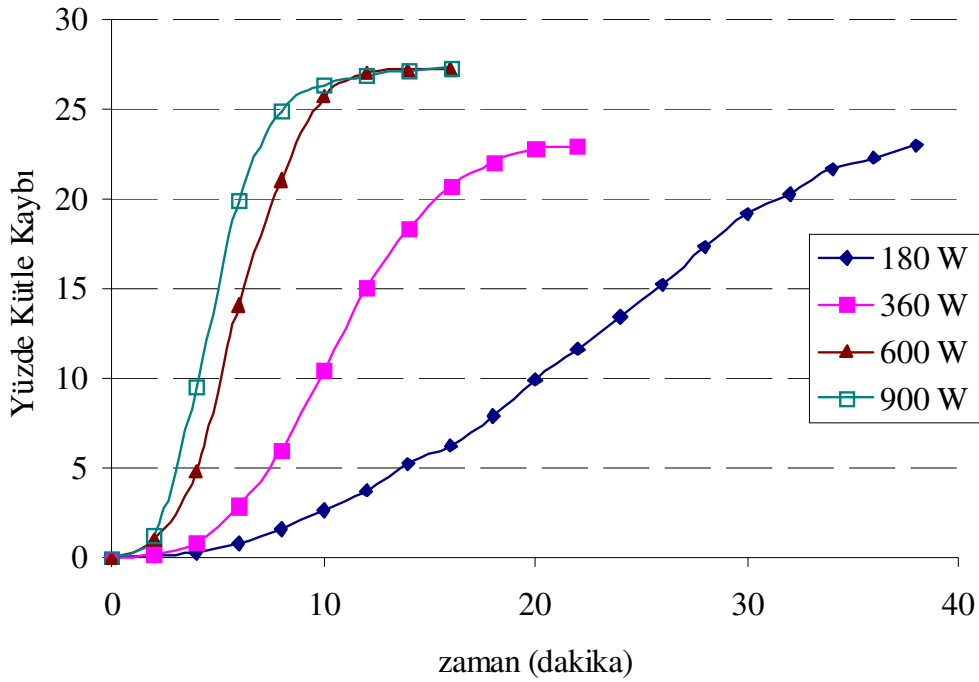
Araştıracığımız sıcaklık aralığı 50-110 °C olup 10 °C aralıklarla incelenmiştir. Enerji depolama çalışmalarında 100 °C'ye sıcaklık aralığı düşük sıcaklık aralığı bölgesidir (Dinçer ve Rosen 2002; Garg ve ark. 1985).

Boraks dekahidrat 50 °C ile 90 °C sıcaklıkları arasında 5 mol civarında su atmaktadır. Daha üst sıcaklıklar olan 100 °C ve 110 °C'de 7,5 mol su yapıdan uzaklaşabilmektedir. 50 °C ve 60 °C'de 2 saatte gerçekleşen dehidrasyon miktarı 70 °C ve 80 °C'de yaklaşık yarı sürede gerçekleştiği Şekil 4.10'dan görülmektedir.

100 °C ve 110 °C'deki sıcaklıklara çıktığında daha fazla dehidrasyon gerçekleşmektedir. Enerji depolama işlemlerinde boraks dekahidratın yaklaşık üç saatte dehidrasyona uğraması bir avantaj sağlar. Bu süre enerji depolama süresi olarak gündüz periyodu için uygundur.

4.7. Dehidrasyon Deneyi (Mikrodalga Fırın)

Boraks dekahidrat numunesinin Bosch Mikrodalga fırında 180 watt, 360 watt 600 watt ve 900 watt güç değerlerinde dehidrasyon deneyleri yapılmıştır. Üç ayrı cam kaba 5'er gram boraks dekahidrat numunesi tartılmıştır. 180 watt ve 360 watt 600 watt ve 900 watt değerlerinde iki dakika aralıklarla her üç numune tartılarak kütleleri ölçülmüştür. Bu verilere göre ortalama yüzde kütle değişimi grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.12).



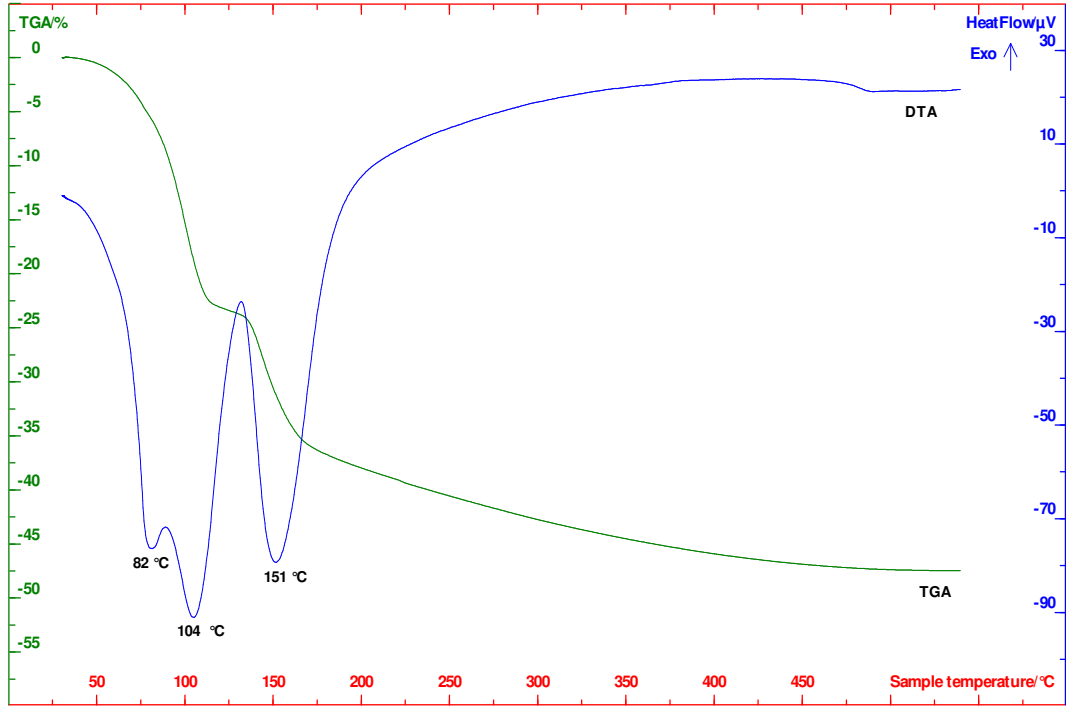
Şekil 4.12. Boraks dekahidrat'ın mikrodalga fırında yüzde kütle kaybı grafiği

Enerji depolama işlemlerinde mikrodalga kullanılabileceği Şekil 4.12'den görülmektedir. Bu araştırmada 900watt ve 600 watt kullanılarak yaklaşık 10 dakikada dehidrasyon tamamlanmıştır. 360 watt için 20 dakika, 180 watt güçte

ise 40 dakika gereklidir. Mikrodalga ile boraks etüvden daha kısa sürede dehidrasyona uğramıştır.

4.8. Termal Analiz (TGA ve DTA)

Boraks dekahidrat ve Boraks pentahidrat numunelerinin TGA (termogravimetrik) ve DTA (diferansiyel termal) analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Setaram marka Setsys Evolution 1750 cihazı ile 1600 °C'lik rod kullanılarak, 10 °C/dak ısıtma hızında, alümina (Al₂O₃) referansı kullanılarak ve 20 ml/dak azot (N₂) akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyde yaklaşık 35 mg numune kullanılmıştır.



Şekil 4.13. Boraks dekahidrat'ın TGA-DTA analizi

TGA-DTA analiz sonuçlarına göre boraks dekahidrat 30 °C ile 130 °C arasındaki birinci pik yaklaşık % 23,81 kütle kaybını göstermektedir. İkinci pik 130 °C ile 200 °C arasında % 14,16 kütle kaybını göstermektedir. Buna ait DTA pikinin maksimumu 151 °C'dedir. 200 °C ile 600 °C arasında kütle kaybı daha yavaş olup %9,59'dir. Borat anyonuna bağlı hidrosil grupların uzaklaşması ile

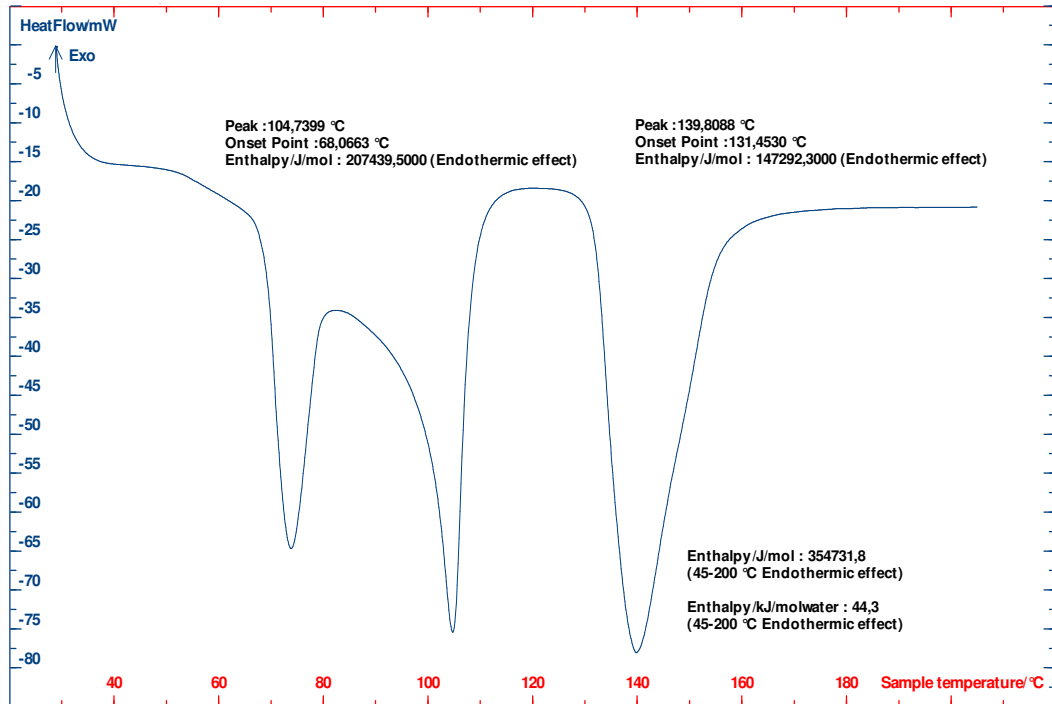
ilgilidir. Toplam kütle kaybı %47,56 olarak gerçekleşmiştir. Boraks dekahidratın 10 mol su içeriği %47,24 olarak hesaplanır.

TGA-DTA analiz sonuçlarına göre birinci pik yaklaşık 5 mol su kaybına, ikinci pik yaklaşık 3 mol su kaybını göstermektedir. Geri kalan 4OH⁻ grubun 2H₂O şeklinde uzaklaşması için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir. 2 Oksijen atomu Na₂B₄O₅'e bağlanarak susuz boraks Na₂B₄O₇ yapısını oluşturur. Bu yüzden boraks dekahidratın Na₂B₄O₅(OH)₄.8H₂O şeklinde gösterimi yapıyı daha iyi açıklamaktadır.

4.9. Isıl Analizler (DSC)

Boraks dekahidratın DSC analizleri Setaram DSC151R diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ve Setaram C80 Calvet kalorimetre ile yapılmıştır.

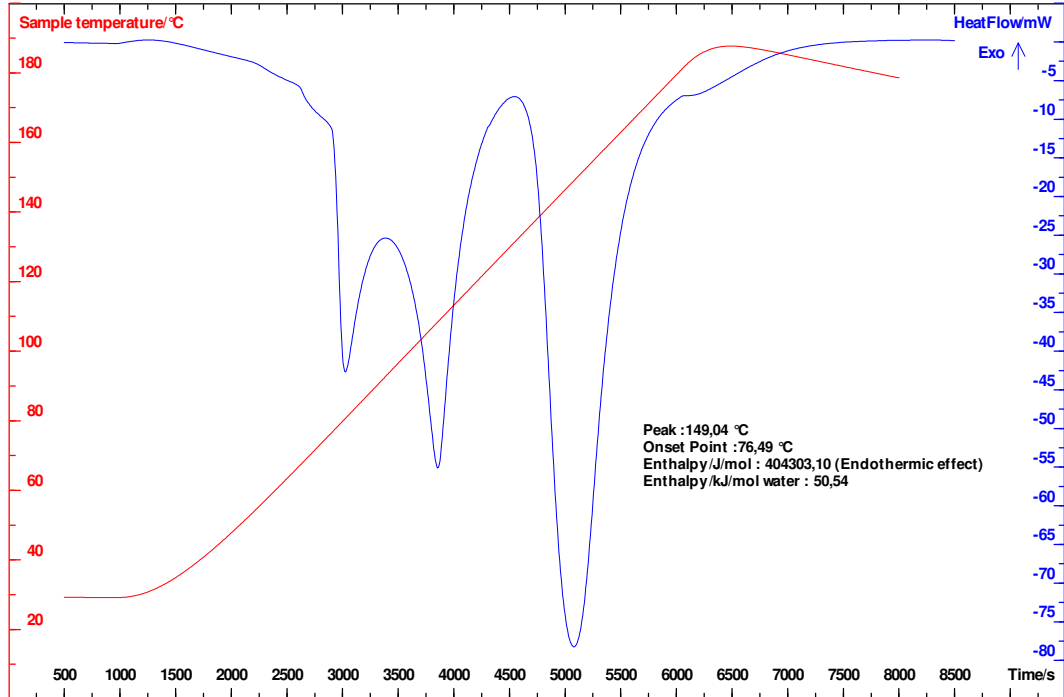
DSC151R cihazında 20 ml/dak akış hızındaki azot atmosferinde 30-210 °C sıcaklık aralığında 5 °C/dak ısıtma hızında taranarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 30 mg numune kullanılmıştır. Ölçümde alüminyum numune kabı alüminyum referans maddesi kullanılmıştır. Deney prosedüründe sistemin termal dengeye gelmesi için 30 °C'de 10 dakika beklenmiştir.



Şekil 4.14. Boraks dekahidrat'ın DSC151R cihazında çekilen DSC analizi

Şekil 4.14’de görülen boraks dekahidratın DSC analizinde yapıdaki suyun uzaklaşması ile ilgili olarak üç endotermik pik gözlenmiştir. Piklere ait maksimumlar sırasıyla 73,8 °C, 104,9 °C ve 141,8 °C’dir. 40-120 °C aralığında birinci ve ikinci pikin alanı 207439,5 J/mol, 120-200 °C aralığında üçüncü pikin 147292,3 J/mol olarak bulunmuştur. 40-200 °C aralığında tüm piklerin alanı 354,8 kJ/mol (930,3 J/g) entalpi değeri bulunur. Boraks dekahidratın TGA analiz verileri incelenirse 200 °C’ye kadar numune yaklaşık 8 mol su kaybetmiştir. Buna göre uzaklaşan suya göre hesap yapılırsa bir mol suyun yapıdan uzaklaşması için gerekli olan enerji değeri 44,4 kJ/mol su olarak bulunur.

C80 Calvet kalorimetre ile yapılan ölçümler hava atmosferinde normal şartlarda yapılmıştır. Deney prosedüründe sistemin termal dengeye gelmesi için 30 °C’de 15 dakika beklenmiştir. 30-200 °C sıcaklık aralığında 2 °C/dak ısıtma hızında taranarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 100 mg numune kullanılmıştır. Ölçümde paslanmaz çelik gaz sirkülasyon hücreleri kullanılmıştır. Cihaz boş numune kabına karşı numune bulunduran numune kabında meydana gelen ısı akışını belirler. Isı akışı bilgisayara aktarılarak zamana göre veya sıcaklığa göre çizilir.

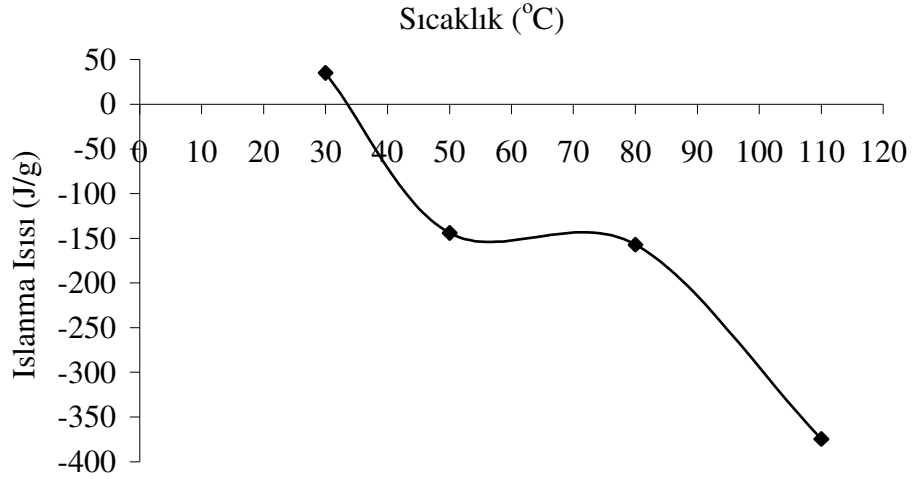


Şekil 4.15. Boraks dekahidrat’ın Calvet C80 kalorimetre cihazında çekilen DSC grafiği

Boraks dekahidratın Calvet C80 kalorimetre cihazında DSC analizi Şekil 4.15’de gösterilmiştir. DSC151R cihazı ile elde edilen DSC grafiğine benzer pikler görülmektedir. Boraks dekahidrat’ın yapısındaki suyun uzaklaşması ile ilgili olarak üç endotermik pik gözlenmiştir. Piklere ait maksimumlar sırasıyla 80,6 °C, 108,3 °C ve 149,1 °C’dir. 30-130 °C aralığında birinci ve ikinci pikin alanı 198158,3 J/mol, 130-180 °C aralığında üçüncü pikin 206141,7 J/mol olarak bulunmuştur. 30-180 °C aralığında entalpi değeri tüm piklerin alanından 404,3 kJ/mol (1060,1 J/g) olarak bulunur. Buna göre uzaklaşan suya göre hesap yapılırsa yapıdan 8 mol suyu uzaklaştığı kabulü ile bir mol suyun yapıdan uzaklaşması için gerekli olan enerji değeri 50,54 kJ/mol su olarak bulunur.

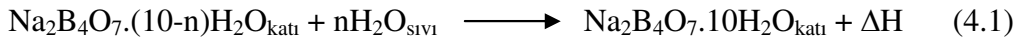
4.10. Islanma Isısı Tayini

Dehidratize boraks numunelerinin depoladıkları enerjisi su ile tepkimeye girerek geri vermelerini ve açığa çıkan bu enerji miktarını incelemek için ıslanma ısısı deneyleri yapılmıştır. Setaram marka C80 Calvet tipi kalorimetre ile numuneler ısıl aktifleme yapılmadan 40 °C deiyonize su ortamında ıslanma ısısı deneyi yapılmıştır, daha sonra Boraks dekahidrat numunesi 50 °C, 80 °C, 110 °C sıcaklıklarda 3 saat ve 6 saat aktiflendikten sonra 30 °C’deki deiyonize su ortamındaki ıslanma ısıları ölçülmüştür. Deneyler iki kere tekrar edilmiş ve ortalama değerler kullanılmıştır. Numuneler vakum ortamında özel cam hücrelere oksijen kaynağı kullanılarak kapatılır. Hazırlanan bu numuneler ıslanma ısısı için tasarlanmış özel çelik kalorimetre hücresine yerleştirilir. Her iki kalorimetre hücresi içine 4 ml deiyonize su ilave edilir. Kalorimetre bilgisayar yazılımı kullanılarak incelenmek istenen sıcaklığa getirilir. Isıl denge sağlandıktan sonra çelik hücre içindeki cam kırılır. Vakum nedeniyle su ile ıslanan numunenin ısı akışı bilgisayar tarafından kaydedilir. Kalorimetrenin bilgisayar yazılımı kullanılarak ıslanma ısısı hesaplanır. Cam hücrenin kırılmasından dolayı oluşan ekzotermik katkı ortalama olarak yaklaşık -3 J’dür. Bu değer boş cam hücresi ile deney yapılarak ortalama olarak belirlenmiş ve hesaplamalarda göz önüne alınmıştır. Numunelere ait ıslanma ısısı grafikleri Ek 1-5’de verilmiştir.



Şekil 4.16. Boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısının sıcaklıkla değişimi

Aktifleme süresi yaklaşık %25 kütle kaybının tamamlandığı süre olan 3 saatlik ve 6 saatlik süreler seçilmiştir. Aktiflenmemiş numune için gözlenen endotermik hidrasyon ısısı numunenin su içindeki çözünme ısısının baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Aktifleme sıcaklığı olan 50 °C ve 80 °C değerlerinde ıslanma ısısı yaklaşık aynı olup aktiflenmemiş numuneye göre oldukça büyüktür. 110 °C sıcaklık için ıslanma ısısı daha yüksek çıkmıştır. Aktifleme süresi etkili değildir. Kalorimetre hücresi içinde gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibi yazılır.



4.11. Boraks Dekahidrat'ın Isı Sığası Tayini

Boraks dekahidratın faz geçişi yapmadığı sıcaklık aralığında sabit basınçtaki ısı sığası deneyi yapılmıştır. Boraks dekahidratın bu sıcaklıklarda depoladığı duyulur ısı enerjisi:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mC_p dT \quad (4.2)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır. Burada

- m : kütle
C_p : maddenin sabit basınçtaki ısı sığası
T : sıcaklık
Q : ısı'dır.

Bu ifade C_p değerinin ortalama değeri kullanıldığında

$$Q = mC_p\Delta T \quad (4.3)$$

biçiminde yazılır.

C_p deneyi Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Setaram C80 Calvet kalorimetre kullanılarak yapılmıştır. Deneyde kalorimetrenin Setsoft 2000 yazılımı kullanılmıştır. Bu yazılımı çeşitli C_p hesaplama modlarına sahiptir. İsteğe bağlı olarak C_p değeri belli olan safir gibi standart referans malzeme kullanılabilir. Sürekli veya step teknikleri seçilebilir. Bu deneyde referanssız ve sürekli ölçüm tekniği kullanılmıştır. Kalorimetrenin ölçümü ve kalibrasyonunun doğruluğu için deiyonize suyun C_p deneyi yapılmış ve 30 - 44 °C arasında ortalama 4,242 J/(gK) olarak bulunmuştur.

Deneyde önce başlangıç sıcaklığında termal dengeye gelme süresi girilir. Isıtma hızı seçilir. Son sıcaklıkta termal dengeye gelme süresi girilir. Deney boş hücre için yapılarak kaydedilir. Daha sonra tamamen aynı şartlarda deney numune ile tekrar yapılır. Kalorimetreye ait Setsoft 2000 yazılımı kullanılarak C_p(T) hesaplamaları yapılır.

Yazılım otomatik olarak aşağıdaki eşitliği kullanarak C_p(T) değerini hesaplar.

$$C_p(T) = \frac{HF_{numune} - HF_{boş}}{Sabit(T).M_{numune} \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (4.4)$$

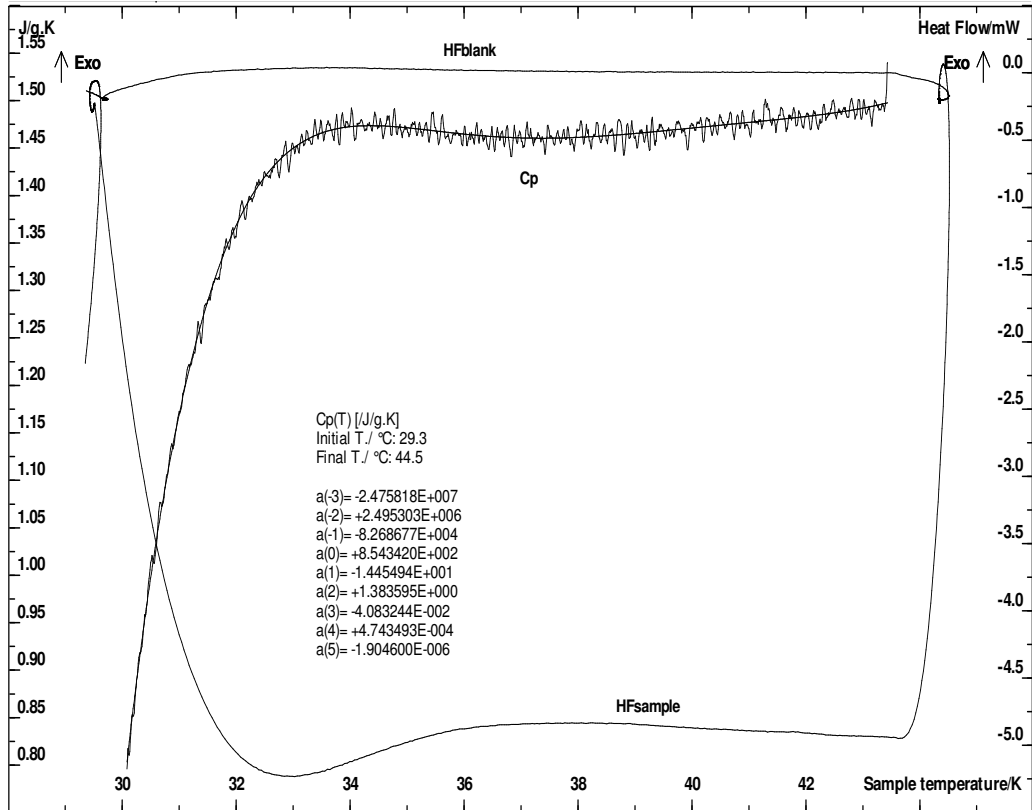
Burada

- HF_{numune} : numunenin ısı akışı
 $HF_{boş}$: boş kalorimetre hücresinin ısı akışı
 M_{numune} : numunenin kütlesi
 dT/dt : ısıtma hızı
 $Sabit(T)$: kalorimetreye has özel sabiti

göstermektedir.

Boraks dekahidratın C_p deneyine ait grafik Şekil 4.17’de gösterilmiştir. 31 °C ile 49 °C arasında boraks dekahidrat’ın ortalama C_p değeri 1,68 J/(gK) olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda Microsoft Office 2003 Excel programı kullanılmıştır. Boraks dekahidratın bu sıcaklık aralığındaki enerji depolama kapasitesi Eşitlik 2.1’den 30,24 J/g bulunur.

Abhat ve Huy (1983) boraks dekahidrat’ın 25 - 50 °C arasında özgül ısısı ortalama 1,62 kJ/(kgK), Othmer (1990) ise 1,61 kJ/(kgK) olarak belirtmiştir.



Şekil 4.17. Boraks dekahidratın C_p grafiği

4.12. Rotavapor ile Yapılan Dehidrasyon Deneyi

Rotavapor cihazı çalışma şekli bakımından katı-gaz tepkimesi enerji depolama modu ölçümleri almak için uygun bir sistemdir. Bu nedenle katı-gaz ısı depolama ve pompalama sistemi kurulmadan önce deneme amacıyla Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan rotavapor cihazı kullanılarak vakumda dehidrasyon yoluyla enerji depolama deneyi yapılmıştır. Deneyde 100,0 g boraks dekahidrat kullanılmıştır. Banyo sıcaklığı $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde ayarlanmış ve $P = 50\text{ mmHg}$ basınçta 3,5 saat periyotluk dehidrasyon deneyi yapılmıştır.

Deney sonunda 83,7 g boraks dekahidrat kaldığı ölçülmüştür. Borakstan dehidrasyon ile uzaklaşan suyun cihazın soğutma bölümünde yoğunlaştığı gözlenmiştir. Yoğunlaşan suyun mol miktarı

$$n_{\text{su}} = \frac{m}{m_a} = \frac{16,3}{18} = 0,91 \text{ mol su} \quad (4.5)$$

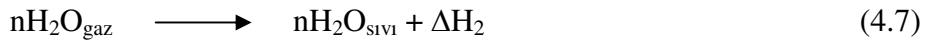
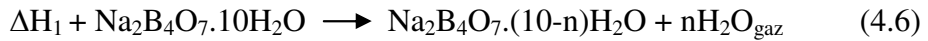
olarak bulunmuştur. Burada

m : yoğunlaşan sıvının kütlesi,

m_a : sıvının mol kütlesi,

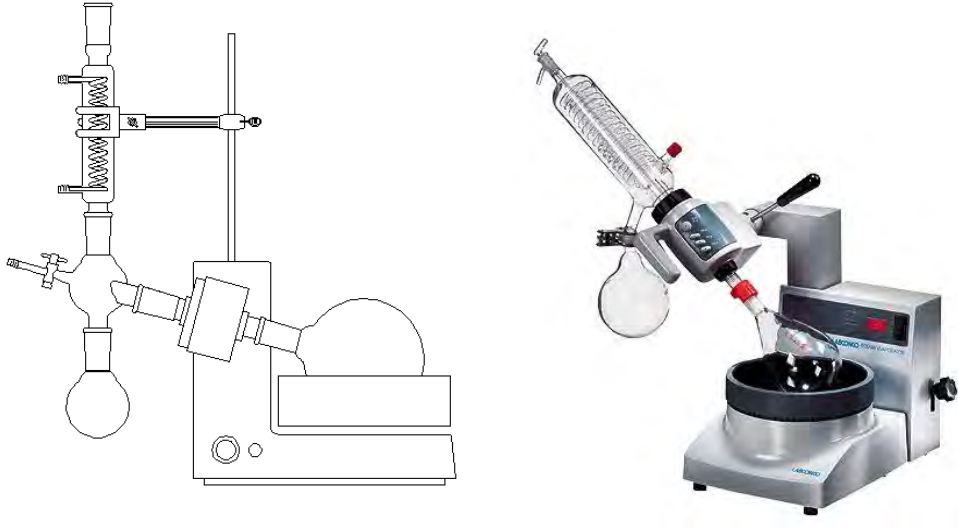
n_{su} : suyun mol miktarıdır.

Bu deney sistemin çalışma koşulları hakkında bilgi vermektedir. Burada gerçekleşen termokimyasal reaksiyonlar:



şeklindedir.

Yoğunlaşan su miktarına göre tepkime yüzdesi yaklaşık %91 olarak bulunur.

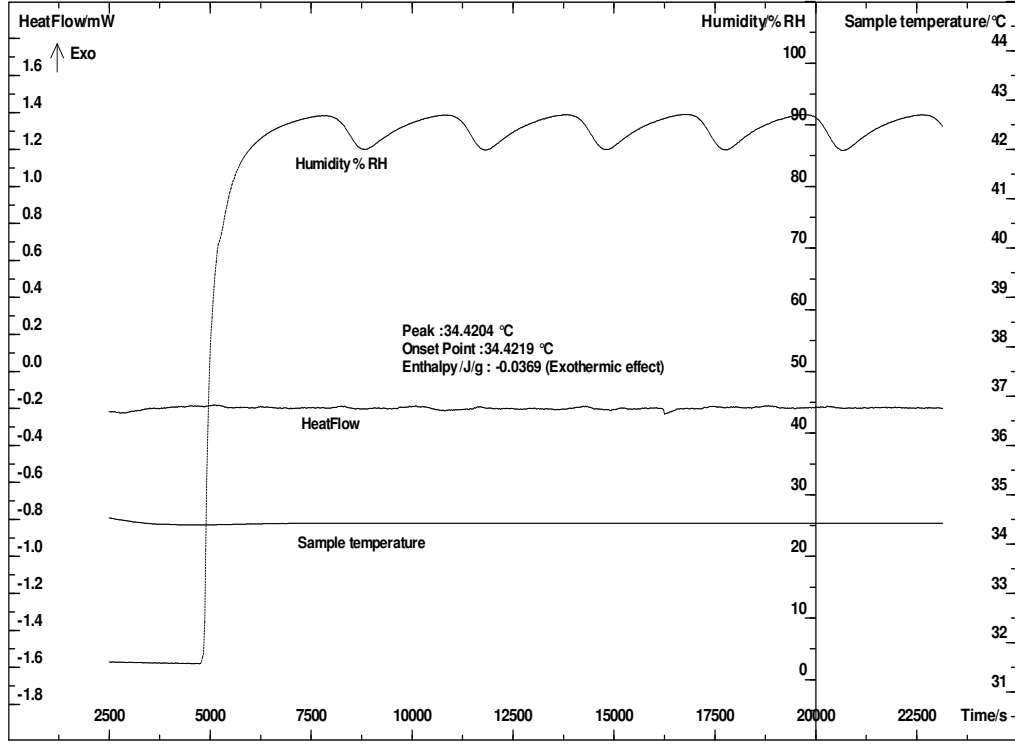


Şekil 4.18. Rotavapor cihazı genel görünümü

4.13. Dehidratize Boraks'ın Su Buharı ile Tepkimesi

Dehidratize boraksın depoladığı enerjiyi geri vermesi ve soğutma uygulamaları için su buharı ile tepkimesi incelenmiştir. Bu deneyde Setaram C80 Calvet kalorimetresinin gaz akış hücresi içine numune yerleştirilir. Setaram Wetsys sistemi belirli yüzdedeki bağıl neme sahip su buharını argon süpürücü gazını kullanarak numune üzerine gönderen bir sistemdir. Setaram kalorimetresi için tasarlanmıştır. Böylece numunenin belli sıcaklıkta ve nemde ısıl olarak aldığı veya verdiği ısı kalorimetre tarafından ölçülebilmektedir.

Deneyde 90 °C'de dehidratize boraks numunesinden yaklaşık 200 mg tartılarak gaz akış hücresi içine yerleştirilmiştir. Wetsys cihazında %0 bağıl nem ayarlandı. Bilgisayar yazılımı kullanılarak veriler kaydedilmiştir. Sistemin ısıl dengeye gelmesi beklenildi. Isıl denge kurulduktan sonra Wetsys cihazında istenen bağıl nem ayarlanarak 5 ml/dak argon gazı akış hızı ile kalorimetre hücresi içindeki numunenin su buharı ile etkileşimi kaydedilmiştir.



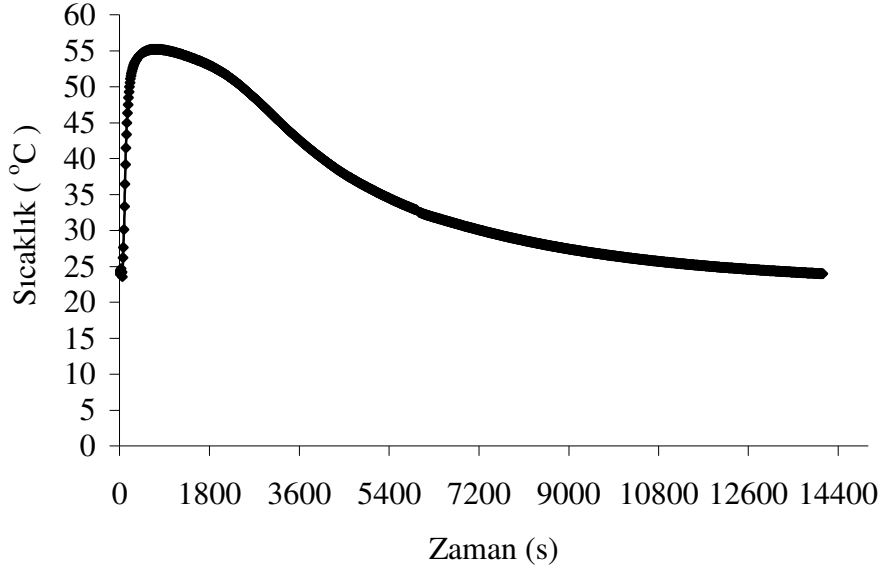
Şekil 4.19. 90 °C’de dehidratize boraksın su buharı ile tepkimesi

Sistemin yaklaşık 34,5 °C’de %5 buhar ortamında sistem termodinamik (ısı) dengeye geldiği görülmektedir. Bu denge halinde iken Wetsys cihazından nem %90 bağıl neme ayarlanmış ve 90 °C’de dehidratize boraks numunesinin su buharı ile etkileşimi deneyi yapılmıştır. Şekil 4.19’daki grafikten görüleceği üzere 4 saat süre boyunca %90 neme maruz kalan numune ile su buharı arasında kayda değer bir etkileşim görülmemiştir. Deney sonunda numunede kütle artışı gerçekleşmemiştir. Bu deney 35 °C ve %90 bağıl nem ortamında ve yaklaşık 715 mmHg (0,94 atm) basınçta su buharı ile 90 °C’de dehidratize boraks numunesinin etkileşmediği göstermektedir.

4.14. Dehidratize Boraks’ın Su ile Tepkimesi

90 °C’de dehidratize boraks numunesinden 1 mol boraks pentahidrat kütlesi olan yaklaşık 291gram tartılarak bir behere konulmuştur. Beher içine termometre yerleştirilmiştir. Almemo 2505-9 marka verikaydediciye uyumlu Pt100 termoçifti kullanılarak veriler kaydedilmiştir. Sıcaklık dengesi sonrasında beher içine 5 mol su kütlesi olan yaklaşık 90g su dökülerek boraksın enerji

pompalama deneyi yapılmıştır. Deneydeki sıcaklık değişim grafiği Şekil 4.20’de gösterilmiştir.



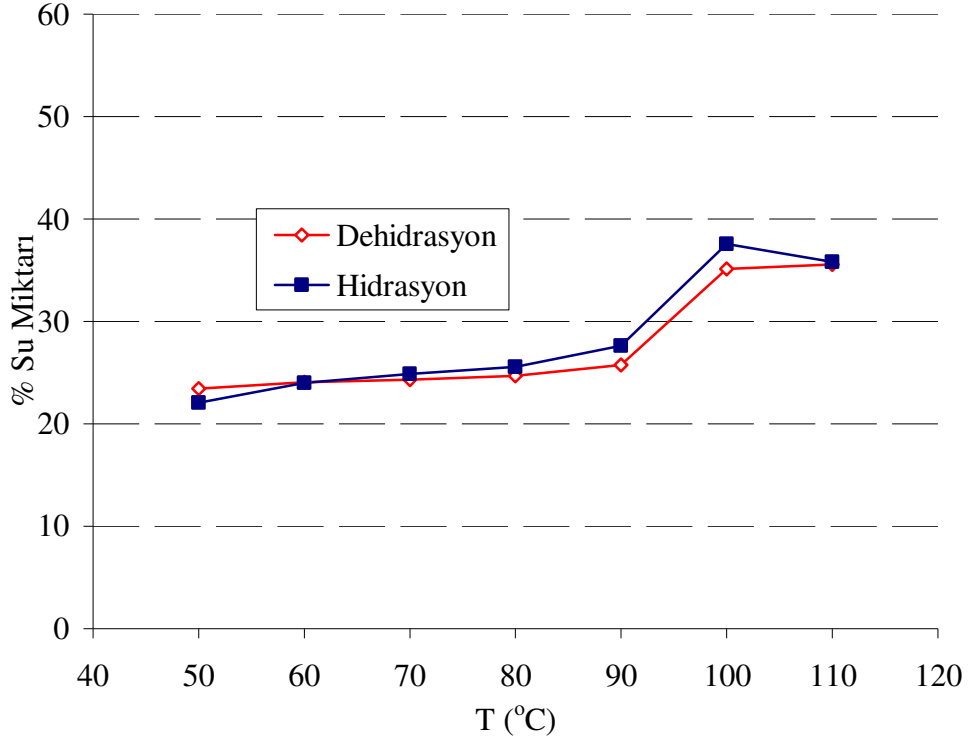
Şekil 4.20. 90 °C’de dehidratize boraks’ın su ile tepkime deneyi

Bu grafikten boraksın sıvı haldeki su ile tepkimeye girdiği görülmektedir. Sıcaklık 55 °C’ye kadar çıktığı ve 6 saat sürede oda sıcaklığına kadar düştüğü görülmektedir.

4.15. Dehidratize Boraks’ın Hidrasyon Deneyleri

Bölüm 4.13’de dehidratize boraksın normal atmosfer basınçlarında su buharı ile hidrasyon gerçekleştirmediği bulunmuştu. Bunun üzerine basınç düşürülerek deney yapılmıştır. Setaram C80 kalorimetresine bağlı Wetsys sisteminin düşük basınçlarda çalışma özelliği olmadığı için numunelere ait hidrasyon deneyleri vakumlu desikatör içinde gerçekleştirilmiştir. Çeşitli sıcaklıklarda dehidratize boraks numuneleri ile vakum ortamında yaklaşık 60 mmHg düşük basınç değerinden başlayan hidrasyon deneyleri yapılmıştır. Üç ayrı cam kaba 3,00 gram numune yaklaşık 20 °C sıcaklıktaki su ile birlikte desikatöre yerleştirilmiştir, desikatör vakuma alınmıştır. Yaklaşık 12 saat sonra numuneler tekrar tartılmıştır. Tartım işlemlerinde Sartorius CP225D hassas terazi

ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar 0,001 gram hassasiyette yapılmıştır. Ölçme sonuçlarının ortalaması alınarak ortalama yüzde kütle değişimi grafikleri Şekil 4.21’de gösterilmiştir.

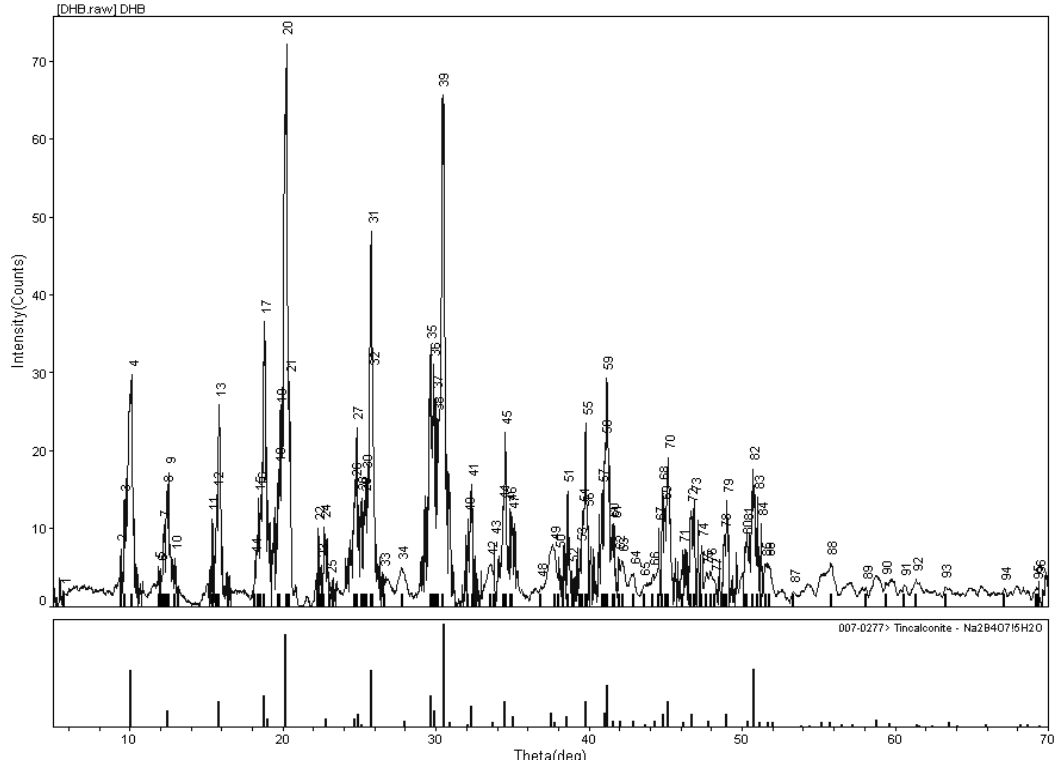


Şekil 4.21. Boraks'ın dehidrasyon ve hidrasyon grafiği

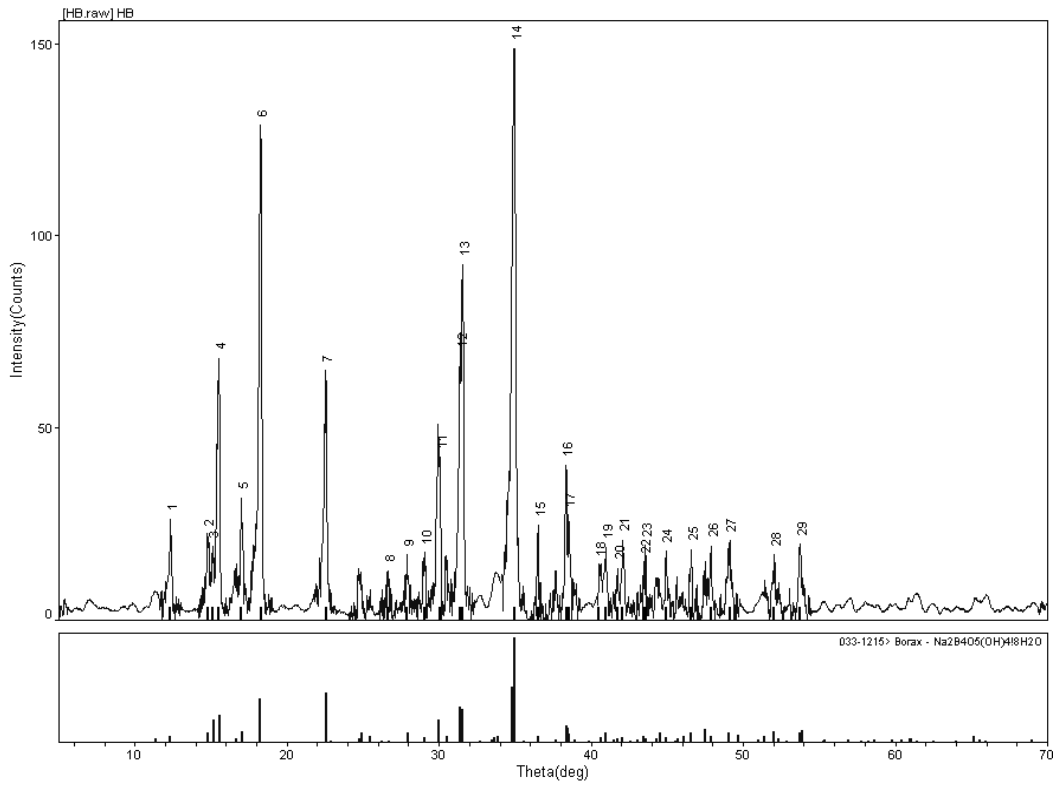
Deneyde numunelerde kütle artışı gözlenmiştir. Şekil 4.21’den anlaşılacağı üzere boraks yapısından attığı suyu vakumda geri almaktadır.

4.16. Hidrate Numunelerin Karşılaştırma Deneyleri

90 °C’de dehidratize boraksın suyu tekrar yapısına alarak tersinir termokimyasal tepkime ile enerji depolama ve pompalama reaksiyonlarını gerçekleştirdiğini kanıtlamak amacıyla deneyler yapılmıştır. Hidrasyona uğramış nem alan numunenin XRD, TGA, DTA, DSC ısı ve SEM ölçümleri yapılmıştır. Reaksiyona girmemiş ve üzerinde hiçbir işlem yapılmamış numunelere ait ölçümler ile kıyaslaması yapılmıştır.



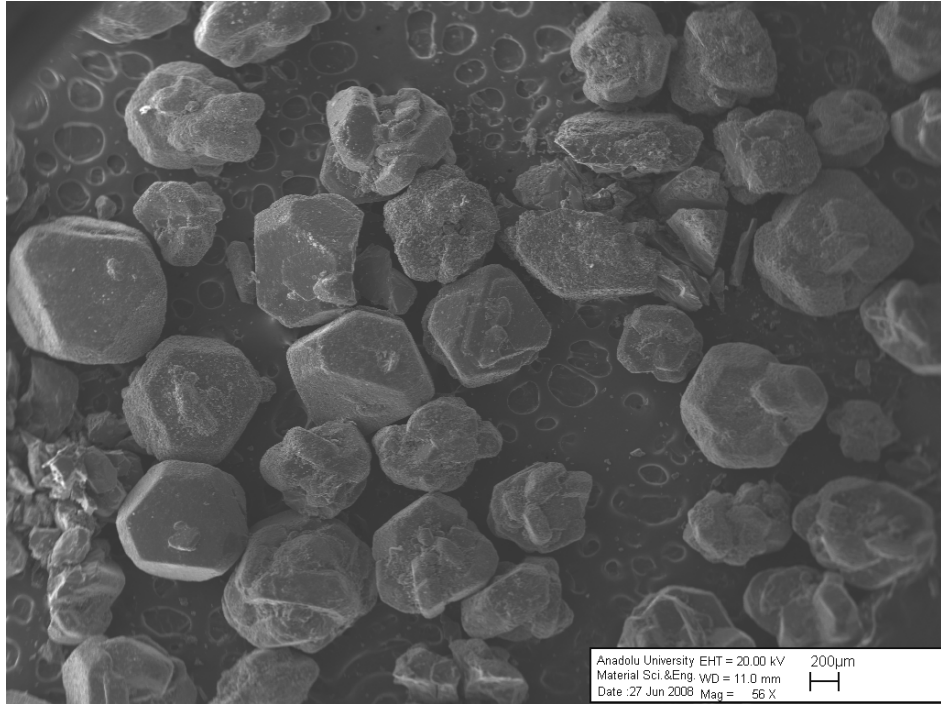
Şekil 4.22. Dehidrasyona uğramış boraks'ın XRD spektrumu



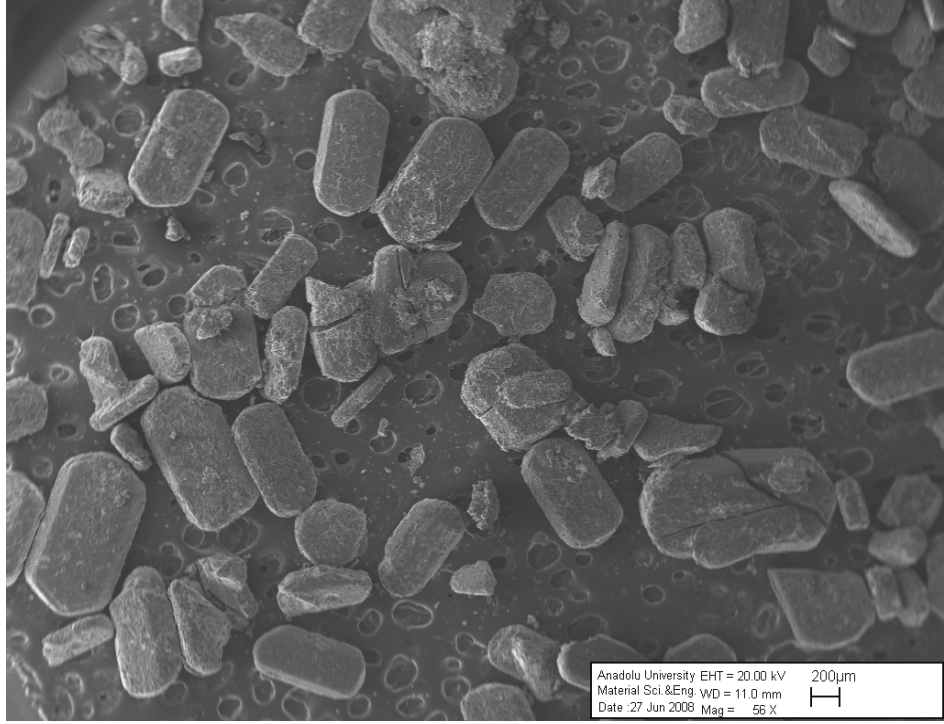
Şekil 4.23. Hidrasyona uğramış boraks'ın XRD spektrumu

Boraks dekahidratın ve boraks pentahidratın XRD spektrumları daha önce Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.22'den 90 °C'de dehidratize boraks dekahidratın boraks pentahidrat formuna dönüştüğü görülmektedir. 20 °C sıcaklık ve yaklaşık 60 mmHg basınçta buharlaşan su ile dehidrasyona uğramış numune birleşerek tekrar boraks dekahidrata dönüştüğü Şekil 4.23 ve Şekil 4.8'deki XRD analiz sonuçlarından görülmektedir.

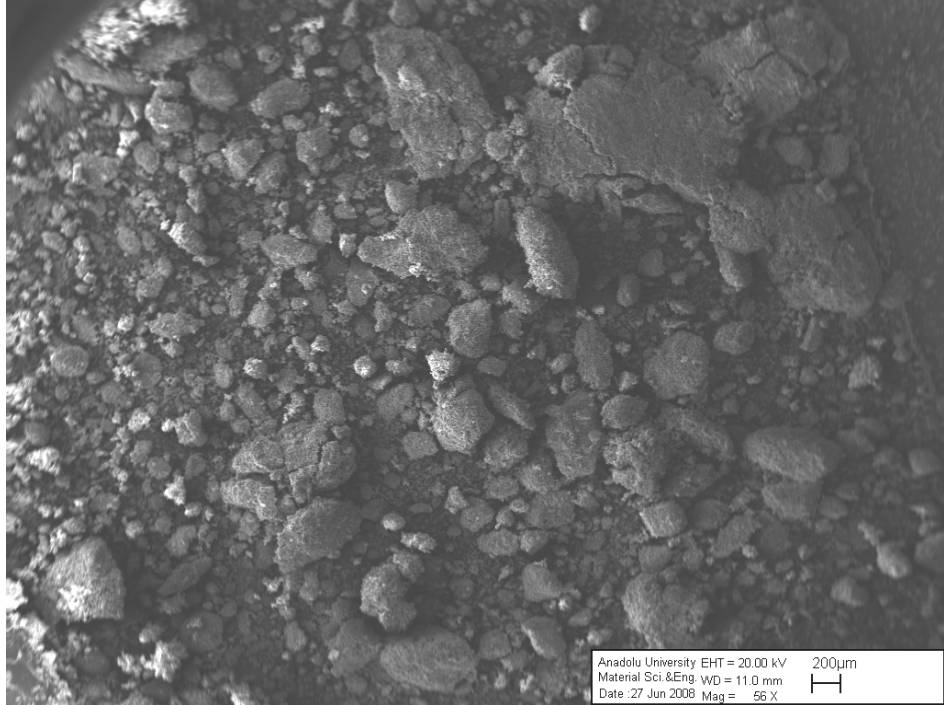
Numunelere ait taramalı elektron mikroskobu çekimleri Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezinde bulunan ZEISS EVO 50 EP SEM (Scanning Electron Mikroskop) cihazında gerçekleştirilmiştir. Yüzey iletkenliği sağlamak amacıyla SEM analizi için hazırlanan numunelerin yüzeyleri altın-paladyum metal alaşım ile kaplanmış toz halindeki numuneler kullanılmıştır. Ölçümlerde 20 kV ve 56X büyütme kullanılmıştır. Numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.24-4.27'de gösterilmiştir.



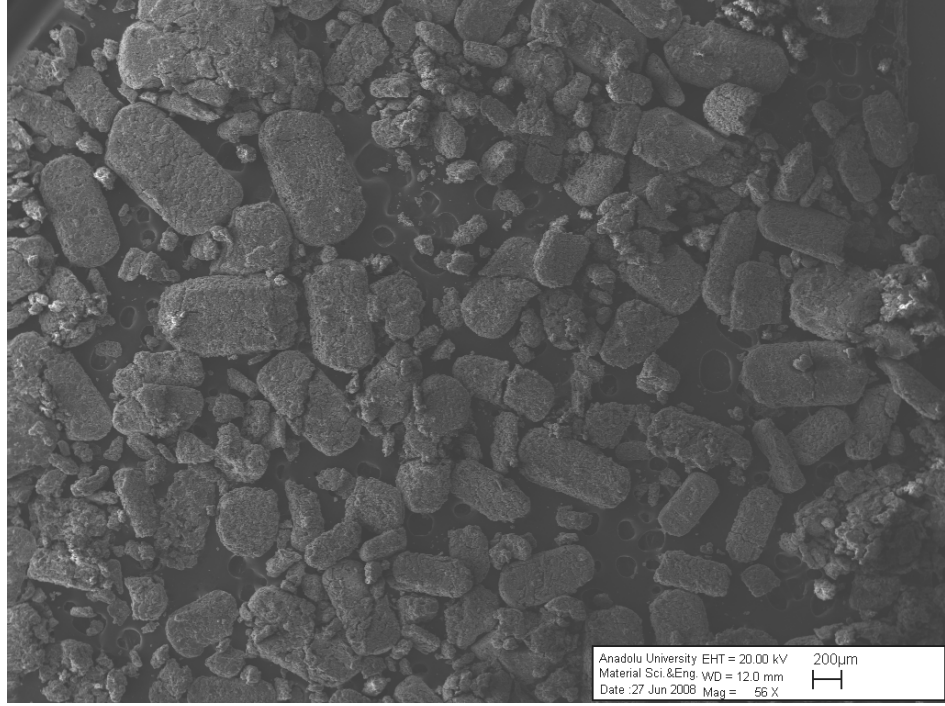
Şekil 4.24. Boraks pentahidrat'ın SEM görüntüsü



Şekil 4.25. Boraks dekahidrat'ın SEM görüntüsü



Şekil 4.26. Dehidrasyona uğramış boraks'ın SEM görüntüsü

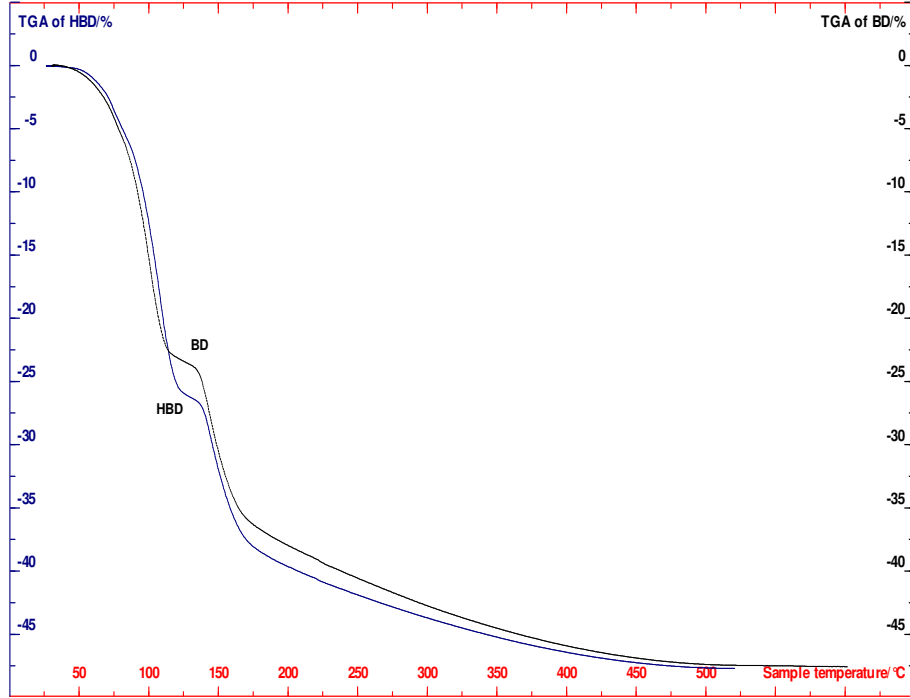


Şekil 4.27. Hidrasyona uğramış boraks'ın SEM görüntüsü

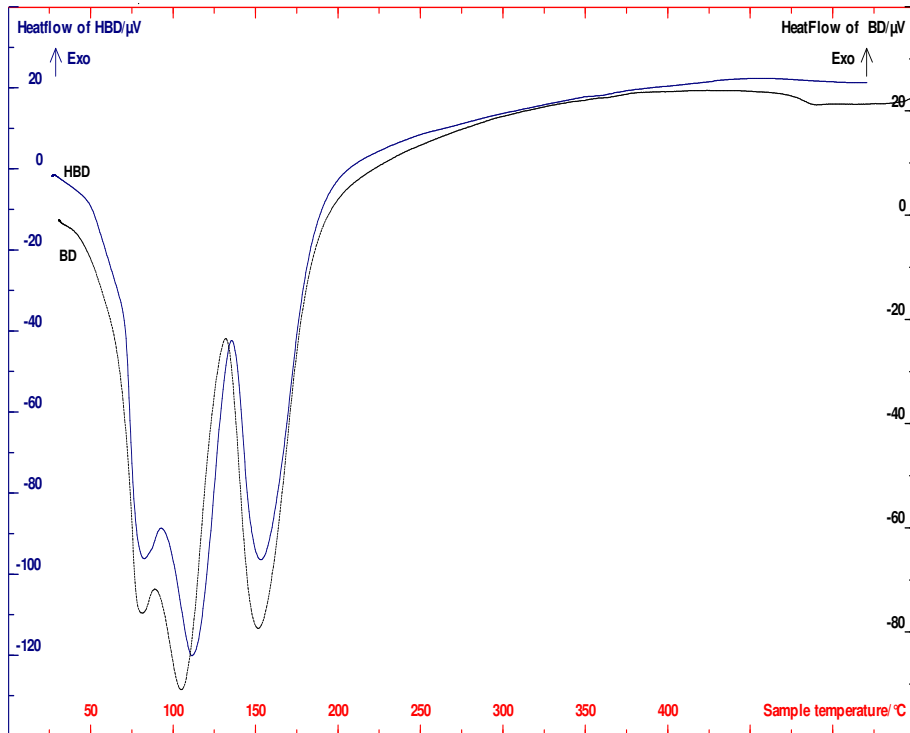
Şekil 4.24'de 800 μm uzunluğundaki pseudo octahedral (sanki sekizyüzlü) yapıdaki boraks pentahidrat kristalleri, Şekil 4.25'de 300 μm eninde ve 800 μm boyuna ulaşan değişik boyutlardaki boraks dekahidrat kristalleri görülmektedir. 90 °C'de dehidratize boraks dekahidratın yapısı Şekil 4.26'da görülmektedir. Şekil 4.27'de ise boyutları 1000 μm ye ulaşan boraks dekahidrat kristalleri tekrar oluşmuştur. 90 °C'de dehidrasyona uğramış boraks dekahidrat'ın mikro kristalleri parçalanmıştır. Şekil 4.9 ve Şekil 4.22'de verilen XRD kristalografik analiz sonuçlarına göre Şekil 4.26'da görülen numune boraks pentahidrat yapısındadır. Bu numune vakumda buharlaşan su buharı ile birleşerek Şekil 4.27'de görülen Hidrasyona uğramış boraks'ı oluşturmuştur. Bu numunenin boraks dekahidrat yapısında olduğunu SEM fotoğrafları net bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.23 ve Şekil 4.8'de verilen XRD kristalografik analiz sonuçlarına göre hidrasyona uğramış boraks, boraks dekahidrat yapısındadır.

Numunelerin TGA ve DTA analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Setaram marka Setsys Evolution 1750 cihazı ile 1600 °C'lik rod kullanılarak, 10 °C/dak ısıtma hızında, alümina (Al_2O_3) referansı kullanılarak

ve 40 ml/dak azot (N₂) akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyde yaklaşık 40 mg numune kullanılmıştır.

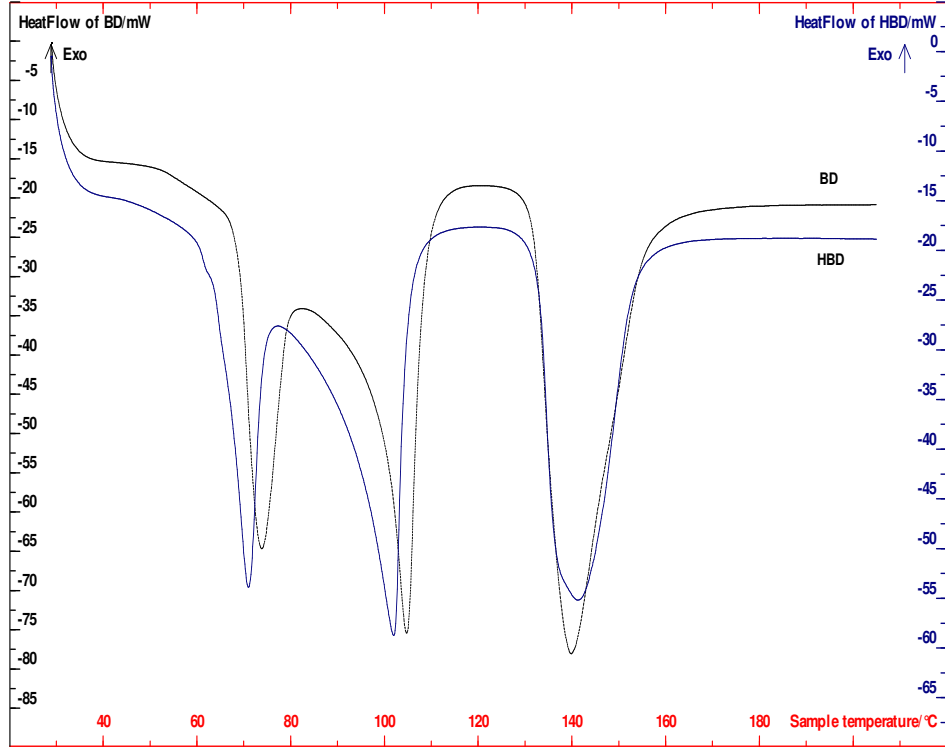


Şekil 4.28. Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın TGA analizleri



Şekil 4.29. Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın DTA analizleri

DSC analizleri Setaram DSC151R termal analiz cihazında 5 °C/dak ısıtma hızında, Al referans maddesi kullanılarak ve 20 ml/dak akış hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 20 mg numune kullanılmıştır.



Şekil 4.30. Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın DSC analizleri

Çizelge 4.5 boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın TGA, DTA ve DSC verilerini göstermektedir. TGA verileri Şekil 4.21’de verilen Boraks’ın dehidrasyon ve hidrasyon değerleri ile uyumludur. Her iki numune toplamda yaklaşık olarak %47 kütle kaybına uğramıştır. Bu numunelerin DTA eğrileri Şekil 4.29’da görüldüğü gibi birbirine benzer şekillerde piklere sahiptir. Piklere ait sıcaklık değerleri birbirine yakındır. Şekil 4.30’de görülen DSC pik değerleri ve entalpi değerleri birbirine yakındır. Bu bölümde verilen deneyler 90 °C’de dehidratize boraksın suyu tekrar kristal yapısına aldığı ve boraks dekahidrata tekrar dönüştüğünü mineralojik ve ısıl olarak kanıtlamaktadır. Bu sonuç tez kapsamında önemli olup boraks dekahidrat formunun yeniden elde edildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.5. Boraks dekahidrat ve hidrasyona uğramış boraksın TGA, DTA, DSC verileri

TGA	25 °C - 130 °C	130 °C - 500 °C	Toplam
BD	% 23,84	% 23,46	% 47,38
HBD	% 26,23	% 21,34	% 47,69
DTA	1. pik	2. pik	3. pik
BD	81,3 °C	105,1 °C	152,1 °C
HBD	82,3 °C	112,1 °C	152,7 °C
DSC	1. pik	2. pik	3. pik
BD	73,8 °C	104,9 °C	141,8 °C
HBD	71,0 °C	101,8 °C	140,1 °C
	Entalpi (45 °C-120 °C)	Entalpi (120 °C -195 °C)	Entalpi (50 °C–195 °C)
BD	542,3 J/g	382,2 J/g	924,5 J/g
HBD	593,8 J/g	358,3 J/g	952,1 J/g

Isı pompalama işlemi sonrasında su alan numune ile Boraks dekahidrat karşılaştırıldığında ısı depolama ve ısı pompalama aşamalarında alınan su miktarı 4,5 mol - 5,5 mol olabilmektedir. Bu sonuç ise ısı depolama ve ısı pompalama uygulamalarında sorun olmamaktadır.

Numunenin hidrasyonu istediğimiz zamanda gerçekleşmesi için sistemin vakumda çalışması gerektiği ve tasarlanacak sistemin düşük basınçlara uygun olması gerekmektedir. Böylece boraksın yenilenebilir bir şekilde kullanılabilir.

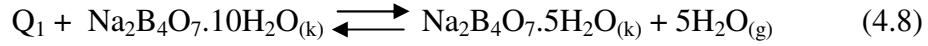
Abhat ve Huy ise 1983 yılında yaptıkları çalışmada 4,67 ile 4,75 mol su oranlarında dehidrasyon; 9,22 ile 10,15 mol su arasında değişen hidrasyon deneyleri yapmışlardır.

Dehidratize boraks ile boraks pentahidrat karşılaştırıldığında boraksın ısı depolama işlemi sonunda suyunu kaybederek enerji almış ve büyük oranda 5 mol sulu forma dönüşmüştür. Daha sonra Dehidratize boraks su buharı ile tepkimeye girmiş ve tekrar boraks dekahidratı oluşturmuştur. Bu şekilde boraksa enerji

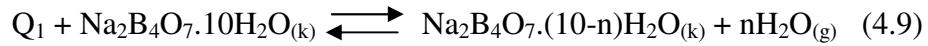
depolanır ve gerektiğinde enerji tekrar geri alınması sağlanarak tersinir döngü tamamlanmıştır.

Borakstan çıkan su buharı ısı ihtiyacını olduğu yerde yoğunlaştırılarak ısıtma işleminde ve yoğunlaşan su buharlaştırılarak soğutma işleminde kullanılır.

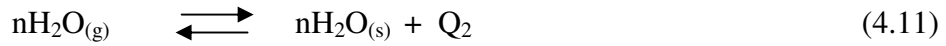
Bu işlemlerde gerçekleşen tersinir termokimyasal reaksiyonlar



yada genel ifade ile



$$Q_1 = 55,3 \text{ kJ/mol su (endotermik)} \quad (4.10)$$



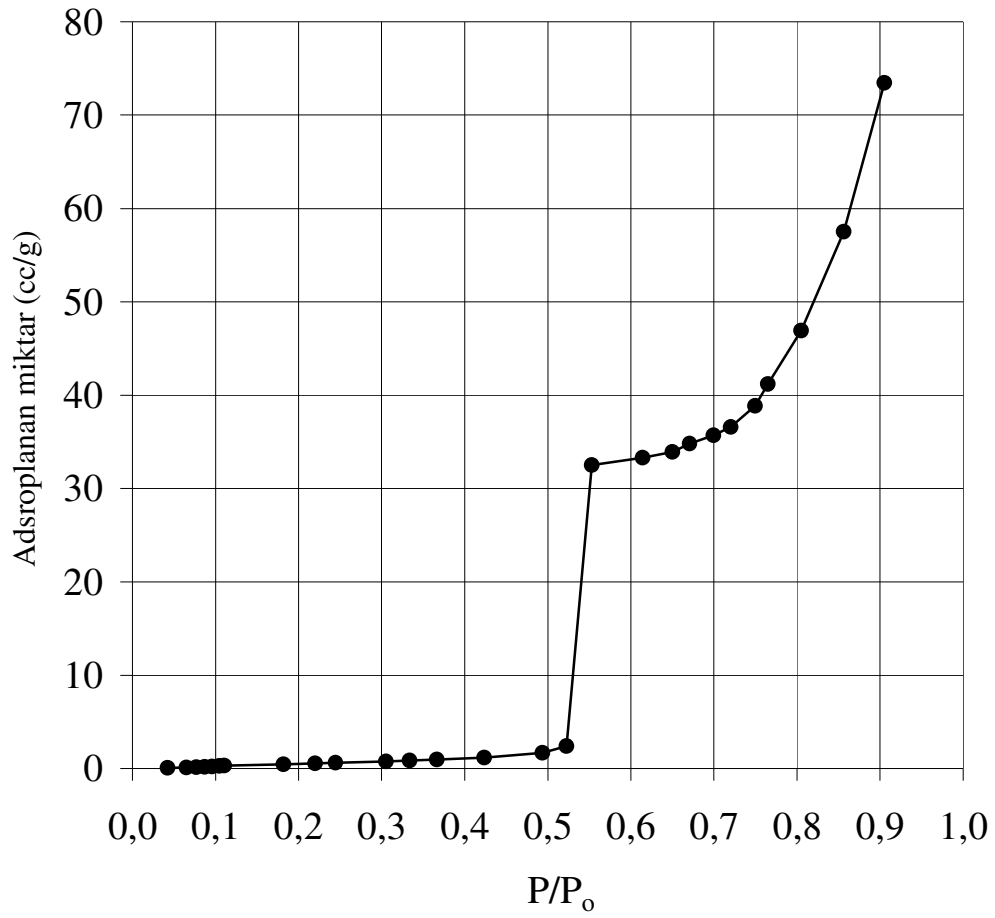
$$Q_2 = -43,3 \text{ kJ/mol su (ekzotermik)} \quad (4.12)$$

şeklindedir.

4.17. Su Adsorpsiyonu Deneyi

Dehidrasyona uğramış boraksın ısı pompalama özelliklerini incelemek amacıyla Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü mekanik atölyesi laboratuvarında bulunan Quantachrome Autosorb 1C Gas Sorption cihazında su adsorpsiyon izoterm deneyi yapılmıştır. Bu deney sayesinde daha önce dehidratize boraks numunesinin su ile tekrar birleşerek enerji pompalama işlemini gerçekleştirilme özellikleri saptanabilmektedir.

Deneyde 111,32 mg, 110 °C sıcaklıkta dehidratize boraks kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermi 20 °C sıcaklıkta incelenmiştir. Suyun 20 °C'deki buhar basıncı 17,54 mmHg değerine uygun olarak P_o basıncı 18 mmHg alınmıştır. Deney iki kez tekrarlanmış ve 110 °C sıcaklıkta dehidrasyona uğramış boraks'ın 20 °C'deki su adsorpsiyon izotermi Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Dehidrasyona uğramış boraks'ın su adsorpsiyon izotermi

Dehidratize boraksın 20 °C'deki adsorpsiyon izoterm grafiğine göre yaklaşık 10 mmHg basınca kadar numunenin su ile önemli bir tepkimesi olmamaktadır. Daha sonra yüksek bir hızla su ile tepkime başlamış ve artan basınç değerlerinde giderek artarak devam etmiştir. Doymun buhar basıncına gelmeden deney tamamlanmıştır. 90 °C'de dehidratize boraks numunesinin adsorpladığı su miktarı Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. 90 °C’de dehidratize boraksın adsorpladığı su miktarı

P/Po	P (mmHg)	Adsorplanan su (cc/g)
4,23E-02	0,8	0,06
6,49E-02	1,2	0,11
7,71E-02	1,4	0,14
8,69E-02	1,6	0,18
9,57E-02	1,7	0,22
1,05E-01	1,9	0,27
1,10E-01	2,0	0,30
1,82E-01	3,3	0,45
2,20E-01	4,0	0,53
2,45E-01	4,4	0,60
3,05E-01	5,5	0,75
3,34E-01	6,0	0,86
3,67E-01	6,6	0,96
4,24E-01	7,6	1,15
4,94E-01	8,9	1,67
5,22E-01	9,4	2,41
5,53E-01	10,0	32,50
6,14E-01	11,1	33,30
6,50E-01	11,7	33,92
6,71E-01	12,1	34,81
7,00E-01	12,6	35,69
7,21E-01	13,0	36,56
7,50E-01	13,5	38,85
7,65E-01	13,8	41,20
8,05E-01	14,5	46,93
8,56E-01	15,4	57,53
9,05E-01	16,3	73,46

Abhat ve Huy yaptıkları çalışmada boraks için 40 °C sıcaklıkta 40 mmHg ve 50 °C sıcaklıkta 77 mmHg olduğunu belirtmişlerdir. Bu sistemde ise boraks ile suyun 20 °C sıcaklığında 18 mmHg basınç değerlerindeki reaksiyonu daha hassas bir şekilde ölçülmüştür. Burada dehidrasyona uğramış boraksın su adsorpsiyonu kimyasal tepkimeleri açıklayan kimyasal adsorpsiyon yada termokimyasal tepkime biçiminde gerçekleşmektedir. Literatürde CaCl₂ (Baysal 1956) ve CoCl₂-H₂O için (Balköse ve ark. 1998) benzer adsorpsiyon grafikleri verilmiştir.

Enerji depolama ve enerji pompalama periyotları için termokimyasal reaksiyonların gerçekleşme oranları ve tepkime hızları başlıca deney yapılan sisteme, numunenin saflığına, sıcaklığa ve basınca bağlı olmaktadır.

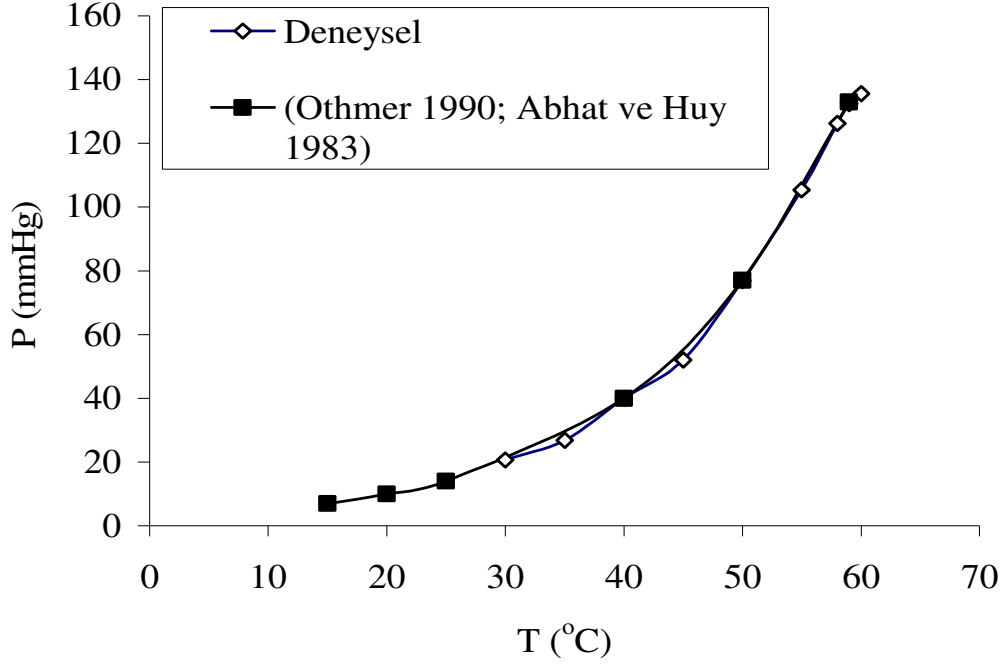
4.18. Su ve Boraks'ın Deneysel ve Kuramsal Buharlaşma Entalpileri

Bu bölümde boraks-su katı-gaz tepkimesinin ısı depolama ve ısı pompası olarak çalışması için boraks ve suya ait buharlaşma entalpileri arasında fark olmalıdır. Bu amaçla su ve boraks'a ait çeşitli sıcaklıklardaki buhar basınçları ve buharlaşma entalpileri hesaplanmış ve literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar çizelge ve grafik halinde verilmiştir.

Boraks-Su tersinir termokimyasal tepkimesinin ısı depolama ve özellikle ısı pompalama özelliklerini belirlemek amacıyla Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Quantachrome Instruments Nova 2200 adsorpsiyon cihazı kullanılmıştır. Cihazın ısıtıcı mantoları bulunmakta ve bu mantoların sıcaklıkları ayarlanabilmektedir. Cihaz manual modda kullanılarak deney yapılmıştır. Deneyin yapılışı aşağıdaki gibidir.

Numune tartıldıktan sonra cihazın cam hücresi içine yerleştirilir. Sistem oda şartlarında vakuma alınır. Cam hücre ısıtıcı mantonun içine yerleştirilir ve sisteme bağlanır. Mantonun sıcaklığı deneysel sıcaklığa ayarlanır. Sıcaklık dengesi sağlandığında numune üzerindeki basınç değeri cihazdan okunarak kaydedilir.

Deneyleerde 0,500g boraks dekahidrat numunesi kullanılmıştır ve 30 °C ile 60 °C sıcaklıklar arasında 5 °C aralıklarla ölçümler alınmıştır. Boraksın buhar basıncının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Gözlenen deneysel değerler ile literatürdeki deneysel çalışmalardaki sonuçlar birbiriyle uyumlu bulunmuştur. Nova2200 sistemindeki yalıtımın yeterli olmaması nedeniyle numuneden çıkan su buharının basınç probu yolunda ısı kaybı nedeni ile yoğunlaşabilmektedir. Buna yüzden bu sistemde bazı sıcaklıklar için düşük basınç değerleri gözlenmiştir. Bu nedenden dolayı yapılan hesaplamalarda ölçülen deneysel değerlere yakın olan literatürdeki (Othmer 1990) buhar basıncı değerleri kullanılarak yapılmıştır. Su ve boraksa ait deneysel sıcaklık ve buhar basıncı değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.32. Boraks dekahidratın buhar basıncının sıcaklıkla değişimi

Dengedeki katı-gaz reaksiyonu veya dengedeki sıvı-buhar sistemi için Van't Hoff denklemi

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.13)$$

şeklinde yazılır (Yu ve ark. 2008). Burada

P : basınç,

ΔH : buharlaşma entalpisi veya buharlaşma sonucu gerçekleşen entalpi değişimi,

R : evrensel gaz sabiti,

T : sıcaklık,

ΔS : buharlaşma entropi değişimi'dir.

Sabit hacimde maddenin T_1 ve T_2 sıcaklıkları için buharlaşma entropi değişimleri ihmal edilir (Çiz.4.8). Belli sıcaklıkta buharlaşabilen bir madde, buharı ile dengededir. Bu durumda

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (4.14)$$

ile verilen Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak maddeye ait buharlaşma entalpileri hesaplanır. Burada

- T_1 ve T_2 : birinci ve ikinci noktadaki sıcaklıklar,
 P_1 ve P_2 : T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki buhar basınçları,
 R : evrensel gaz sabiti,
 ΔH_{vap} : buharlaşma entalpisi' dir (Sarıkaya 2007).

Sıcaklığa karşı suyun buhar basıncı çizelgeler halinde verilmektedir (Çengel ve Boles 2008; Lide ve Frederikse 1997). Suyun buhar basıncı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Bu fonksiyonlardan birisi de Chebyshev polinomlarını kullanmaktadır. Su için 0 - 375 °C aralığında geçerli Chebyshev polinomu biçiminde suyun buhar basıncı aşağıdaki gibi yazılır (Ambrose ve Lawrenson 1972).

$$T \log(P) = \frac{1}{2} a_0 + \sum_{n=1}^{11} a_n T_n(x) \quad (4.15)$$

$$x = \frac{(2T - 921)}{375} \quad (4.16)$$

Burada

- T : Kelvin cinsinden sıcaklık
 P : kPa cinsinden suyun buhar basıncını
 $T_n(x)$: Chebyshev polinomlarını
 a_n : Chebyshev polinomlarının katsayılarını göstermektedir.

Chebyshev polinomları aşağıdaki gibidir

(<http://mathworld.wolfram.com/ChebyshevPolynomialoftheFirstKind.html>):

$$\begin{aligned}T_0(x) &= 1 \\T_1(x) &= x \\T_2(x) &= 2x^2 - 1 \\T_3(x) &= 4x^3 - 3x \\T_4(x) &= 8x^4 - 8x^2 + 1 \\T_5(x) &= 16x^5 - 20x^3 + 5x \\T_6(x) &= 32x^6 - 48x^4 + 18x^2 - 1 \\T_7(x) &= 64x^7 - 112x^5 + 56x^3 - 7x \\T_8(x) &= 128x^8 - 256x^6 + 160x^4 - 32x^2 + 1 \\T_9(x) &= 256x^9 - 576x^7 + 432x^5 - 120x^3 + 9x \\&\dots \\&\dots\end{aligned}\tag{4.17}$$

şeklinde devam etmektedir.

Suyun buhar basıncı için katsayılar

$$\begin{aligned}a_0 &= 2794,0144 & a_6 &= 0,1371 \\a_1 &= 1430,6181 & a_7 &= 0,0629 \\a_2 &= -18,2465 & a_8 &= 0,0261 \\a_3 &= 7,6875 & a_9 &= 0,0200 \\a_4 &= -0,0328 & a_{10} &= 0,0117 \\a_5 &= 0,2728 & a_{11} &= 0,0067\end{aligned}\tag{4.18}$$

şeklindedir.

Bilgisayar programı kodlamaları aşağıdaki gibidir.

- $K = T + 273.15$
- $T_c = (2 * K - (648 + 273)) / (648 - 273)$

- $Chebyshev = (2794.0144/2)+(1430.6181*(Tc))+(-18.2465*(2*Tc^2-1))$
 $+ (7.6875*(4*Tc^3-3*Tc))+(-0.0328*(8*Tc^4-8*Tc^2+1))$
 $+ (0.2728*(16*Tc^5-20*Tc^3+5*Tc))+ (0.1371*(32*Tc^6-48*Tc^4+18*Tc^2-1))$
 $+ (0.0629*(64*Tc^7-112*Tc^5+56*Tc^3-7*Tc)) + (0.0261*(128*Tc^8-256*Tc^6+160*Tc^4-32*Tc^2+1))$
 $+ (0.02*(256*Tc^9-576*Tc^7+432*Tc^5-120*Tc^3+9*Tc))+ (0.0117*(512*Tc^{10}-1280*Tc^8+1120*Tc^6-400*Tc^4+50*Tc^2-1))$
 $+ (0.0067*(1024*Tc^{11}-2816*Tc^9+2816*Tc^7-1232*Tc^5+220*Tc^3-11*Tc))$
- $Vapor(kPa) = 10^{(Chebyshev/K)}$
- $Vapor(mmHg) = Vapor(kPa)*1000*0.00750062$

Bu kodlar MS Office Excel 2003 programı kullanılarak her bir sıcaklıktaki basınç değerleri hesaplanmıştır. Basınç ve sıcaklık değerleri eşitlik 4.14'de yerine yazılarak her bir sıcaklıktaki buharlaşma entalpileri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Boraks'a ait literatür verilerine 6 katsayılı polinom regresyon analizi yapılarak boraks için sıcaklık (°C) ile buhar basıncı (mmHg) arasındaki bağıntı elde edilmiştir. Bu polinom:

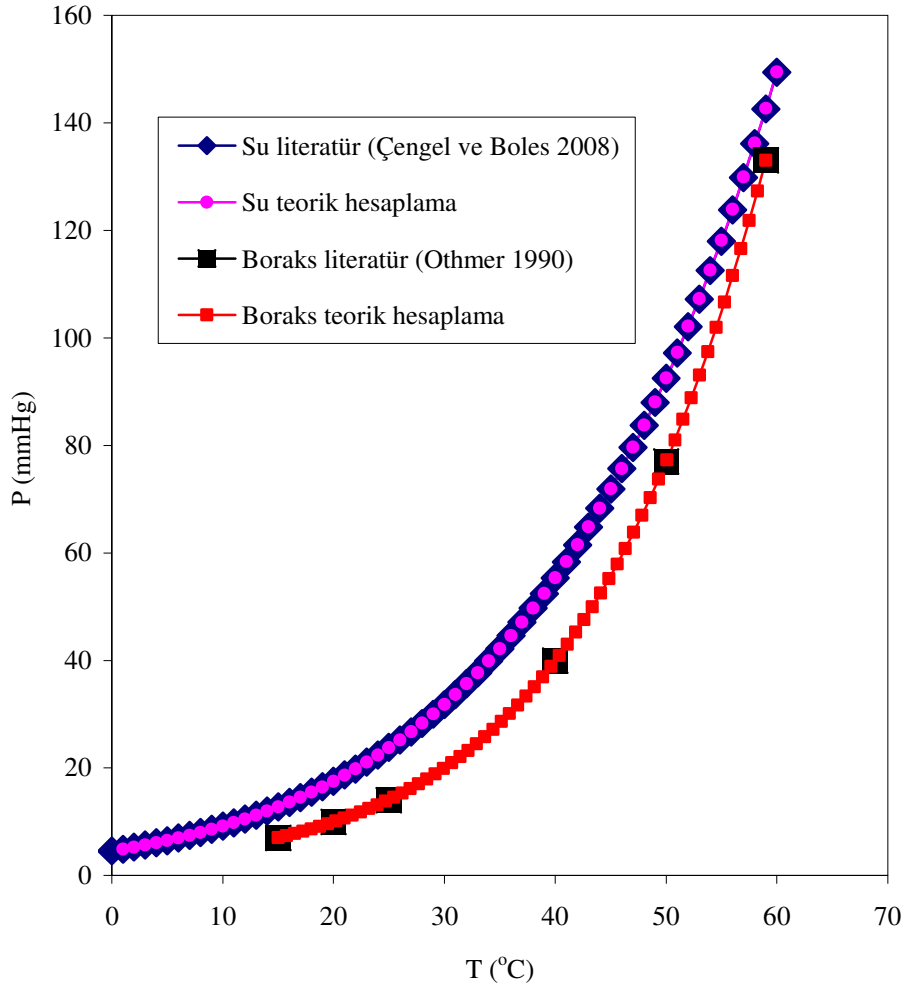
$$P_{boraks} = \sum_{n=0}^5 b_n T^n \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} b_0 &= -18,436139461395900000000 \\ b_1 &= 3,738874809837850000000 \\ b_2 &= -0,219077060088872000000 \\ b_3 &= 0,006724211409035340000 \\ b_4 &= -0,000087898641748740400 \\ b_5 &= 0,000000528080428718880 \end{aligned} \quad (4.20)$$

biçimindedir ve deneysel verilerle arasındaki korelasyon katsayısı:

$$R^2 = 0,9999999994901870 \quad (4.21)$$

olarak bulunmuştur. Literatürden elde edilen deneysel buhar basıncı noktaları ve boraks için elde edilen polinomun grafiği Şekil 4.33’de gösterilmiştir. Boraks için bu polinom 15-60 °C sıcaklık aralığında geçerli olup hesaplamalar bu sıcaklık aralığında yapılmıştır. Hesaplamalar su için 0-100 °C sıcaklık aralığında, boraks için 15-60 °C sıcaklık aralığında geçerlidir. Hesaplamalarda 1 °C sıcaklık farkı kullanılmıştır.



Şekil 4.33. Su ve boraks'ın deneysel ve teorik buhar basınçları

Su ve boraksa ait deneysel ve teorik olarak hesaplanan buhar basıncı ve buharlaşma entalpileri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel değerlerin grafikleri Şekil 4.33’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Su ve Boraks'ın sıcaklık, basınç ve buharlaşma entalpi değerleri

SU					BORAKS		
T °C	P mmHg *	P mmHg Hesap.	Buharlaşma Entalpisi J/mol		P mmHg **	P mmHg Hesap.	Buharlaşma Entalpisi J/mol
-10,0	2,15	2,14					
0,0	4,60	4,58	45097,58	45054''			
1,0	4,90	4,92	45052,22				
2,0	5,30	5,29	45007,24				
3,0	5,70	5,68	44962,63				
4,0	6,10	6,10	44918,36				
5,0	6,50	6,54	44874,41				
6,0	7,00	7,01	44830,76				
7,0	7,50	7,51	44787,38				
8,0	8,00	8,04	44744,27				
9,0	8,60	8,61	44701,40				
10,0	9,20	9,21	44658,77				
11,0	9,80	9,84	44616,34				
12,0	10,50	10,52	44574,12				
13,0	11,20	11,23	44532,09				
14,0	12,00	11,99	44490,24				
15,0	12,80	12,79	44448,56		7	7,00	60399,2
16,0	13,60	13,64	44407,03			7,64	54294,03
17,0	14,50	14,53	44365,65			8,26	50299,26
18,0	15,50	15,48	44324,42			8,87	47843,66
19,0	16,50	16,48	44283,31			9,49	46602,47
19,8					10	10,00	46218,45
20,0	17,50	17,54	44242,34			10,13	46048,3
21,0	18,70	18,66	44201,48			10,80	46181,14
22,0	19,80	19,83	44160,74			11,52	46742,35
23,0	21,10	21,08	44120,11			12,28	47586,11
24,0	22,40	22,39	44079,58			13,11	48595,81
25,0	23,80	23,77	44039,16	43990''	14	14,00	49679,57
26,0	25,20	25,22	43998,84			14,97	50766,75
27,0	26,70	26,75	43958,61			16,02	51805,14
28,0	28,30	28,36	43918,47			17,17	52758,18
29,0	30,00	30,06	43878,43			18,41	53602,46
30,0	31,80	31,84	43838,47			19,75	54325,22

31,0	33,70	33,71	43798,61			21,20	54922,09
32,0	35,70	35,68	43758,82			22,76	55395,05
33,0	37,70	37,75	43719,13			24,45	55750,64
34,0	39,90	39,92	43679,52			26,25	55998,51
35,0	42,20	42,20	43639,99			28,19	56150,2
36,0	44,60	44,59	43600,55			30,26	56218,21
37,0	47,10	47,10	43561,19			32,47	56215,31
38,0	49,70	49,73	43521,92			34,83	56154
39,0	52,40	52,48	43482,73			37,33	56046,2
40,0	55,30	55,36	43443,62	43350''	40***	40,00	55902,97
41,0	58,30	58,38	43404,61			42,83	55734,43
42,0	61,50	61,54	43365,68			45,83	55549,69
43,0	64,80	64,85	43326,84			49,01	55356,81
44,0	68,30	68,31	43288,08			52,37	55162,84
45,0	71,90	71,93	43249,42			55,93	54973,87
46,0	75,70	75,71	43210,85			59,70	54795,09
47,0	79,60	79,66	43172,37			63,67	54630,84
48,0	83,70	83,79	43133,98			67,87	54484,69
49,0	88,00	88,10	43095,69			72,31	54359,51
50,0	92,50	92,59	43057,50		77***	77,00	54257,54
51,0	97,20	97,29	43019,41			81,95	54180,4
52,0	102,10	102,18	42981,41			87,18	54129,25
53,0	107,20	107,28	42943,51			92,70	54104,73
54,0	112,50	112,61	42905,72			98,52	54107,1
55,0	118,00	118,15	42868,03			104,68	54136,23
56,0	123,80	123,93	42830,45			111,19	54191,67
57,0	129,80	129,94	42792,97			118,06	54272,69
58,0	136,10	136,21	42755,60			125,32	54378,31
59,0	142,60	142,73	42718,34		133	133,00	54507,33
60,0	149,40	149,51	42681,19	42482''		141,12	54658,37
61,0	156,40	156,57	42644,15				
62,0	163,80	163,90	42607,22				
63,0	171,40	171,53	42570,41				
64,0	179,30	179,46	42533,72				
65,0	187,50	187,69	42497,14				
66,0	196,10	196,25	42460,68				
67,0	205,00	205,13	42424,34				
68,0	214,20	214,35	42388,12				

69,0	223,70	223,92	42352,02				
70,0	233,70	233,85	42316,05				
71,0	243,90	244,15	42280,20				
72,0	254,60	254,82	42244,47				
73,0	265,70	265,90	42208,87				
74,0	277,20	277,37	42173,40				
75,0	289,10	289,26	42138,05				
76,0	301,40	301,57	42102,83				
77,0	314,10	314,33	42067,75				
78,0	327,30	327,53	42032,79				
79,0	341,00	341,20	41997,96				
80,0	355,10	355,34	41963,26	41585”			
81,0	369,70	369,97	41928,70				
82,0	384,90	385,11	41894,27				
83,0	400,60	400,76	41859,97				
84,0	416,80	416,94	41825,80				
85,0	433,60	433,66	41791,77				
86,0	450,90	450,95	41757,88				
87,0	468,70	468,80	41724,12				
88,0	487,10	487,24	41690,50				
89,0	506,10	506,28	41657,01				
90,0	525,80	525,94	41623,67				
91,0	546,10	546,23	41590,46				
92,0	567,00	567,17	41557,38				
93,0	588,60	588,78	41524,45				
94,0	610,90	611,06	41491,66				
95,0	633,90	634,04	41459,00				
96,0	657,60	657,74	41426,49				
97,0	682,10	682,16	41394,12				
98,0	707,30	707,34	41361,89				
99,0	733,20	733,28	41329,80				
100	760,00	760,00					

* : Çengel ve Boles 2008

** : Othmer 1990

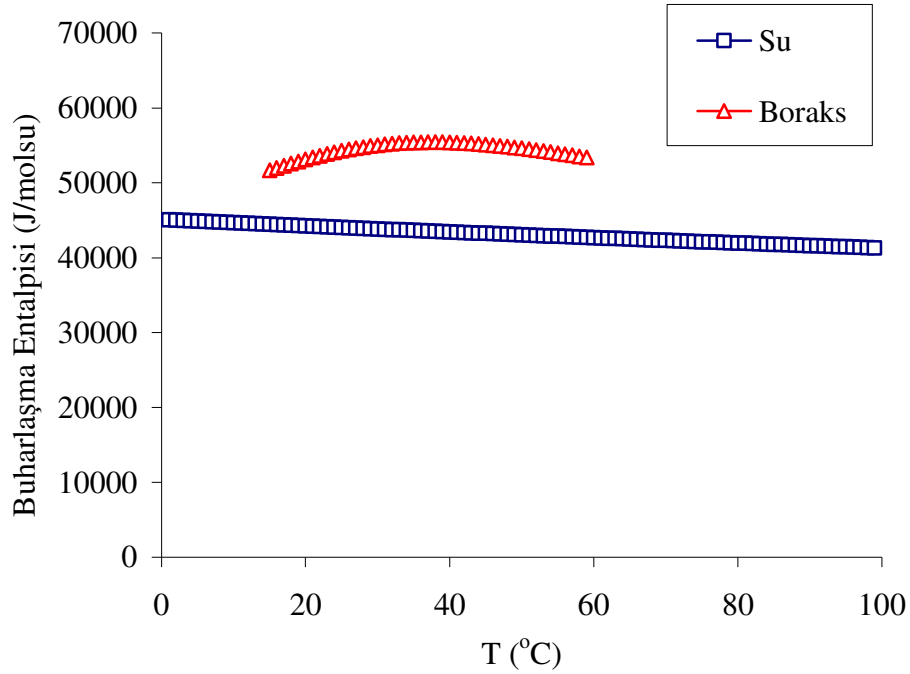
*** : Abhat ve Huy 1983

” : Lide and Frederikse 1997.

Boraks ve su için literatürdeki deneysel verilerle uyumlu buhar basıncı noktalarının elde edilmesi entalpi hesaplamalarındaki hassasiyeti etkilemektedir. Literatürdeki deneysel buharlaşma entalpilerine yakın entalpi değerleri hesaplanmıştır. Boraks için bu derece kapsamlı bir hesaplama ilk kez yapılmıştır. Bu sayede istenen sıcaklıkta buhar basıncı ve buharlaşma entalpisi hesaplanabilmektedir.

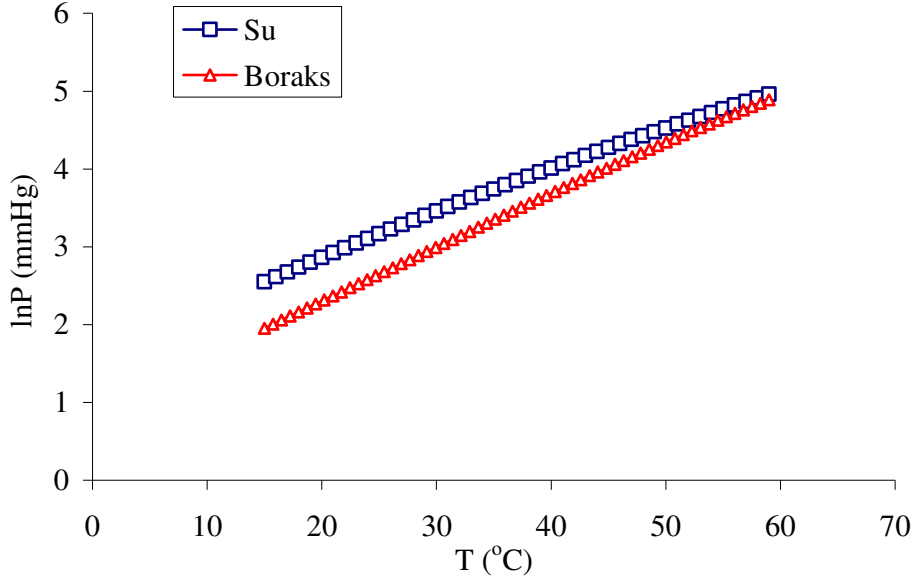
Su ve boraks için yapılan teorik hesaplamaların deneysel değerler ile çok uyumlu olduğu Şekil 4.33’de görülmektedir. Hesaplanan buharlaşma entalpisinin sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 4.34’de gösterilmiştir. Şekil 4.34’de hesaplanan suyun buharlaşma entalpi değerleri literatürde verilen değerler ile uyumludur.

Çizelge 4.7’de hesaplanan boraks’ın buharlaşma entalpisi (Othmer 1990) 54149 J/mol ve Abhat ve Huy (1983)’un makalesinde belirtilen 54150 J/mol olan entalpi değerlerine yakındır. Boraks dekahidrat-tetrahidrat (kernit) tepkimesi için hidrasyon entalpisi Othmer (1990) kaynağında 54074 J/mol ve Abhat ve Huy (1983) kaynağında 54080 J/mol olarak belirtilmiştir.



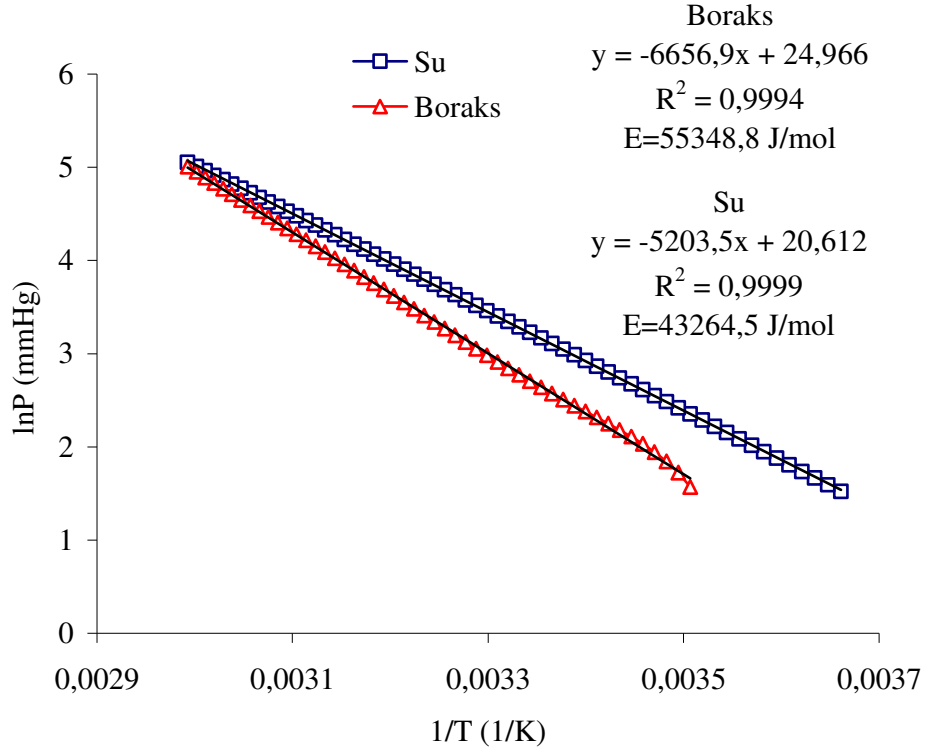
Şekil 4.34. Su ve boraks’ın sıcaklıkla buharlaşma entalpi değişimi grafiği

Boraks su sisteminin kimyasal ısı pompası olarak çalışabileceğini gösteren $\ln P - T$ değişimi grafiği Şekil 4.35’de gösterilmektedir. Boraks – su katı gaz enerji depolama ve pompalama sisteminin çalışacağı sıcaklık, basınç ve entalpi değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.35. Boraks ve suyun $\ln P - T$ değişimi grafiği

Grafik sırasıyla boraksın tersinir dehidrasyonu hidrasyonu tepkimesi ile suyun tersinir yoğunlaşma buharlaşma tepkimelerinin entalpi değerleri arasında fark olduğunu göstermektedir. Boraks su sisteminin hangi basınç ve sıcaklıklarda hangi entalpide çalışacağı, ne kadar enerji depoladığı ve ne kadar enerji vereceği $\ln P - 1/T$ grafiğinden bulunabilir. Boraks-Su sisteminin $\ln P - 1/T$ grafiği Şekil 4.36’da gösterilmiştir. Bu grafiğin eğimi ideal gaz sabiti ile çarpılarak eşitlik 4.13 ve 4.14 denklemlerine göre buharlaşma entalpisi, y eksenini kestiği nokta ideal gaz sabiti ile çarpılarak buharlaşma entropi değişimi bulunur. Bu değerler hesaplanarak Çizelge 4.8’de verilmiştir. Entropi hesabında basınç birimi SI birim sisteminde kPa kullanılmıştır.



Şekil 4.36. Boraks ve suyun lnP – 1/T grafiği

Çizelge 4.8. Su ve boraks'ın buharlaşma entalpi ve entropi değerleri

	$\Delta H_{\text{vap}} \text{ (J/mol)}$	$\Delta S_{\text{vap}} \text{ (J/(molK))}$
Boraks	55348,8	190,8
Su	43264,5	154,6

4.19. Boraks dekahidrat'ın Dehidrasyonunun Kinetik Analizi

Boraks dekahidratın termogravimetrik analiz sonuçları kullanılarak reaksiyon hızı, aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Termal analiz verilerini incelemek için çok farklı analiz metotları geliştirilmiştir. Burada TGA verilerine dayalı iki metot aşağıda açıklanmıştır.

4.19.1. Coats-Redfern Metodu

Bu metotta bozunma reaksiyonu bir katının termal bozunma reaksiyonu olarak ele alınırsa aşağıdaki gibi yazılabilir:



Reaksiyona giren ve $A_{katı}$ maddesinin bozunma hızı

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (4.23)$$

biçiminde yazılabilir. Burada x dönüşüm oranı, k hız sabiti, n reaksiyon derecesi, ve t zamanı gösterir.

$$x = \frac{W_o - W}{W_o - W_s} \quad (4.24)$$

Burada W_o , numunenin ilk ağırlığı, W numunenin herhangi bir andaki ağırlığı, W_s numunenin son ağırlığıdır.

Eğer hız sabiti $k=k_o \exp(-E/RT)$ ve ısıtma hızı $q=dT/dt$ olarak eşitlik 4.23'de yazılırsa

$$\frac{dx}{dT} = \frac{k_o}{q} (1-x)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.25)$$

bulunur. Burada T mutlak sıcaklık, k_o frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti ve E tepkimeye bağlı olarak aktivasyon dehidrasyon, bozunma veya dehidroksilasyon enerjisidir. Eşitlik 4.25'in dönüşüm oranının 0 'dan x 'e ve bu sınırlara uygun T_o 'dan T 'ye integrali aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{(1-n)} = \frac{k_o}{q} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4.26)$$

Bu eşitliğin sağ tarafın bulunan üstel integral ifadesinin tam değeri yoktur. Ancak üstel terim asimtotik seriye açılıp yüksek dereceli (2,3,4...) terimler ihmal edilirse:

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \frac{k_o R}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (n \neq 1) \quad (4.27)$$

Burada $k_o R/qE$ terimi ısıtma hızının ve reaksiyon derecesinin belirli değeri için sabittir. Buradaki terimi $2RT/E \ll 1$ yaklaşıklığı ile ihmal edilerek:

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \frac{k_o R}{qE} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (n \neq 1) \quad (4.28)$$

elde edilir.

$n=1$ için eşitlik 4.25'den aynı kabul ve işlemlerle aşağıdaki ifade elde edilir:

$$-\frac{\ln(1-x)}{T^2} = \frac{k_o R}{qE} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (n = 1) \quad (4.29)$$

Eğer aşağıdaki fonksiyonlar tanımlanırsa:

$$f(x) = \frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n}, \quad (n \neq 1) \quad (4.30)$$

$$f(x) = -\ln(1-x), \quad (n = 1) \quad (4.31)$$

aşağıdaki genel eşitlik yazılabilir:

$$\ln\left(\frac{f(x)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_o R}{qE}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4.32)$$

$\ln(f(x)/T^2)$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiği eğimi $-E/R$ 'ye eşit düz doğru grafikleri verir. Doğrunun y eksenin kestiği noktadan frekans faktörü hesaplanır (Coats ve Redfern 1964; Sevim ve ark. 2006; Ekmekyapar ve ark. 1997).

4.19.2. Arrhenius Metodu

Reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius tarafından bulunmuştur. Bu ilişkiyi veren denklem Arrhenius denklemi olarak bilinir. T mutlak sıcaklığında k reaksiyona hızında gerçekleşen E aktivasyon enerjisine sahip bir reaksiyonunun Arrhenius eşitliği aşağıdaki gibi verilir:

$$k = A_r e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.33)$$

Burada A_r Arrhenius sabiti (üstel faktör, önfaktör veya frekans faktörü), R ideal gaz sabitidir. Arrhenius sabitinin değeri reaksiyon hızına ve reaksiyon derecesine has bir sabittir.

Reaksiyon derecesi n için kinetik model aşağıdaki eşitlikle kurulur:

$$\frac{dw}{dt} = kw^n \quad (4.34)$$

Eşitlik 4.33, eşitlik 4.34'de kullanılırsa:

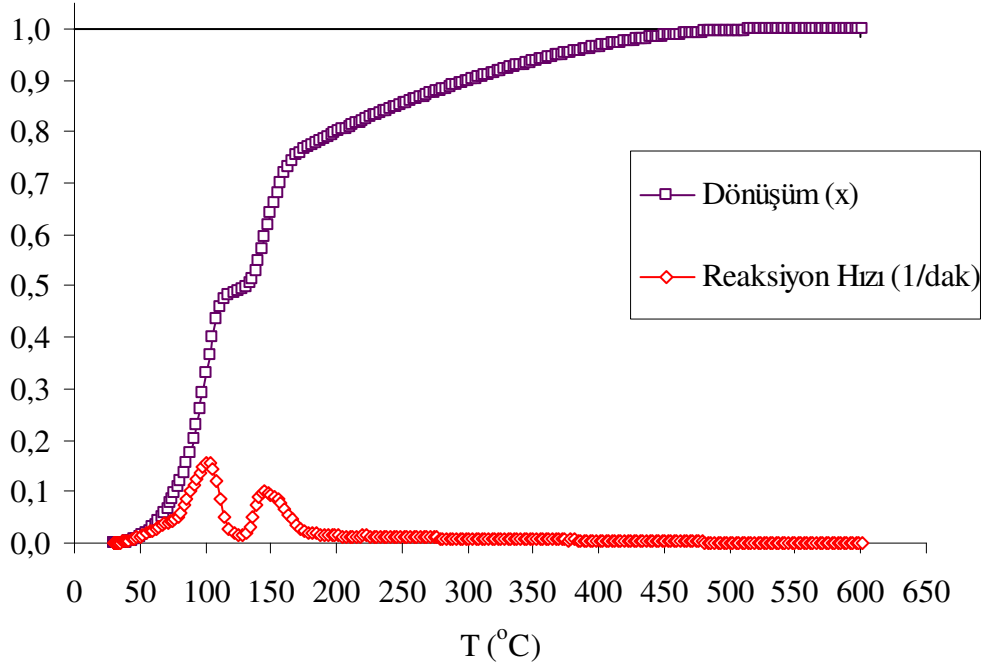
$$\frac{dw}{dt} = A_r e^{-\frac{E}{RT}} w^n \quad (4.35)$$

$$\frac{1}{w^n} \frac{dw}{dt} = A_r e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.36)$$

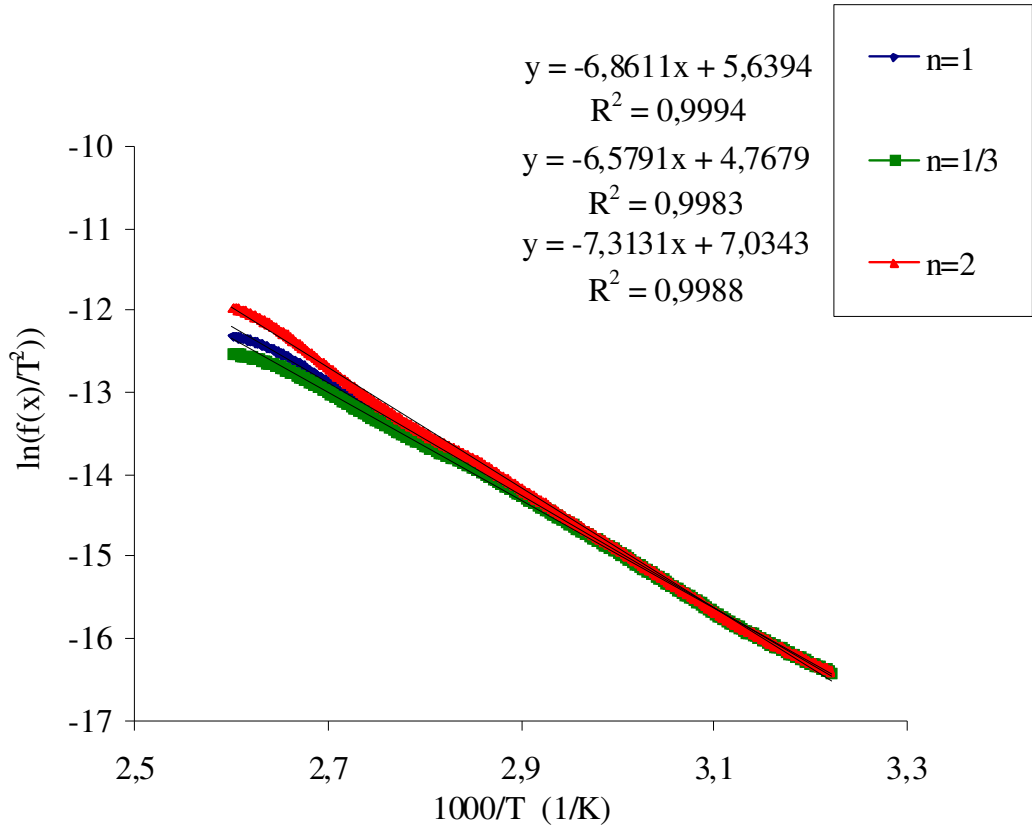
$$\ln \left[\frac{1}{w^n} \frac{dw}{dt} \right] = \ln(A_r) - \frac{E}{RT} \quad (4.37)$$

$$f(A) = \ln \left[\frac{1}{w^n} \frac{dw}{dt} \right] \quad (4.38)$$

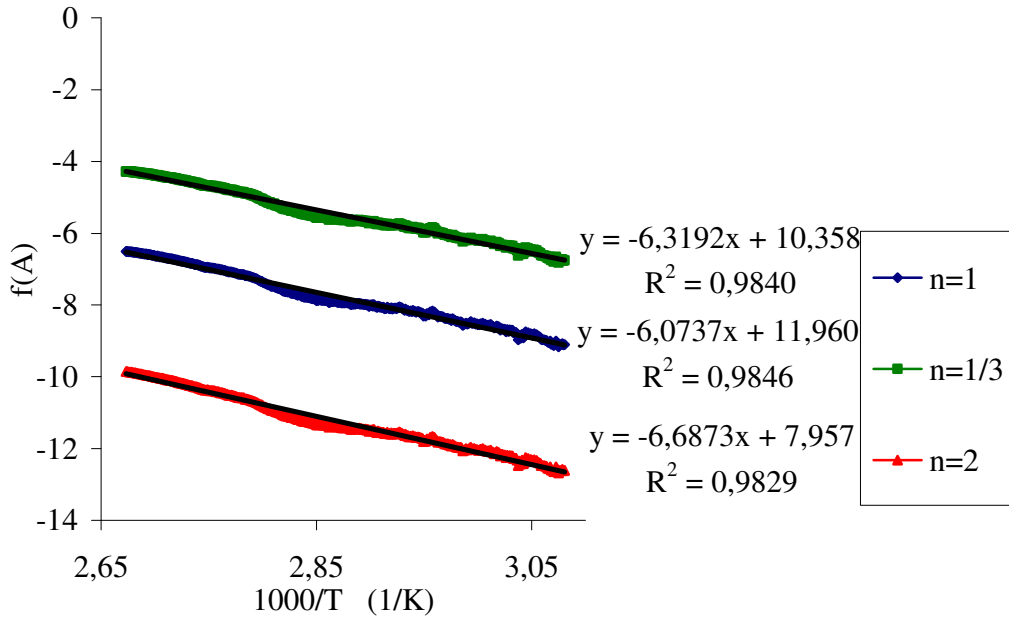
Burada dw/dt kütle veya ağırlık değişim hızı, n reaksiyon derecesi, A_r Arrhenius sabiti, E aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklığı gösterir. $f(A)$ 'ya karşı $1/T$ grafikleri çizilir. Bu grafik eğimi $-E/R$ olan doğrusal grafikler verir. Arrhenius sabiti (frekans faktörü) bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan bulunabilir (Kök 2002; Kök 1993).



Şekil 4.37. Boraks dekahidratın dönüşüm ve reaksiyon hızı grafiği



Şekil 4.38. Boraks dekahidrat'ın Coats-Redfern eğrileri ve doğrusal fit uygulaması



Şekil 4.39. Boraks dekahidrat'ın Arrhenius eğrileri ve doğrusal fit uygulaması

Çizelge 4.9. Boraks dekahidratın aktivasyon enerjisi ve kinetik parametreleri

n	Coats-Redfern		Arrhenius	
	Aktivasyon Enerjisi (kJ/molH ₂ O)	k ₀ (s ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/molH ₂ O)	A _r (s ⁻¹)
1/3	54,70	129029	50,50	156373
1	57,05	321664	52,54	31508
2	60,80	1383273	55,60	2855

4.20. Boraks Su Katı Gaz Tepkimesine Dayalı Isı Depolama ve Isı Pompalama Sistemi

Katı gaz tepkimesine dayalı ısı depolama ve ısı pompalama sistemi deney düzeneği resmi Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Verileri kaydetmek için Almemo 2505-9 veri kaydedici kullanılmıştır. Basınç ölçümleri bu veri kaydedici ile uyumlu 100mbar bağıl basınç sensörleri kullanılmıştır. Bu sensörlerin 0-100mbar arasında doğrusal kalibrasyonu yapılarak ölçümler alınmıştır. Kalibrasyon eğrisi Ek 6'da verilmiştir. Sıcaklık ölçümleri Pt100 sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır. Nem sensörü bağıl nem, sıcaklık, donma noktası, çiglenme noktası gibi ölçümler alabilmektedir. Veri kaydedicinin kaydettiği değerler veri kaydedicinin Amr-Control V5 yazılımı ile bilgisayara aktarılabilmektedir (Almemo manual 2009).

Şekil 4.40'da görülen düzenekte solda görülen balona numune yerleştirilir. Veri kaydedicinin basınç, sıcaklık ve nem sensörleri numunenin bulunduğu reaksiyon kabına bağlantısı yapılır. Şekil 4.40'da sağda görülen reaksiyon kabına sıcaklık ve basınç sensör bağlantıları yapılır. Tüm sistem vakuma alınır. İstenen basınç ayarlandıktan sonra vakum musluğu ve vakum motoru kapatılır. Sistemin ısı ve basınç dengesine gelmesi beklenir. Deneyler ısı depolama ve ısı pompalama olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır.

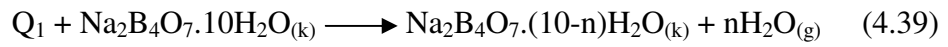
Isı depolama aşamasında numunenin bulunduğu reaksiyon kabına bağlı teflon musluk kapatılır. Veri kaydedici çalıştırılır. Veri kaydedici aynı anda tüm sensörlerden gelen veriyi ayarlanan (20 saniye) periyotla kaydetmektedir. Numunenin bulunduğu reaksiyon kabı ısıtıcı kullanılarak ısıtılır. Numuneden

ıkan su buharı üstteki soğutucuda yoğunlaşarak sağdaki kabda birikir. Tepkime tamamlanınca ısıtıcı ve diğler teflon musluk kapatılır. Bu aşamada numune enerji depolar.

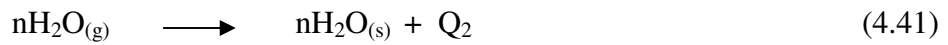


Şekil 4.40. Katı gaz tepkimesine dayalı ısı depolama ve ısı pompalama sistemi deney düzeneği

Bu aşamada gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla aşağıdaki gibidir.



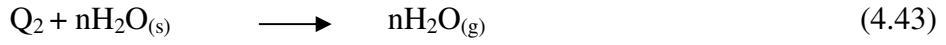
$$Q_1 \cong 55,3 \text{ kJ/mol su} \quad (\text{endotermik}) \quad (4.40)$$



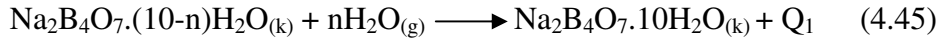
$$Q_2 \cong -43,3 \text{ kJ/mol su} \quad (\text{ekzotermik}) \quad (4.42)$$

Isı pompalama aşamasında numunenin soğuması beklenir. Numunenin bulunduğu reaksiyon kabına bağlı teflon musluk açılır. Vakum pompasındaki teflon musluk açılarak sistem tekrar vakumlanır. Sağ kabda bulunan yoğunlaşmış su düşük basınçta çevresinden ısı alarak tekrar buharlaşır şekilde alttaki soğutucudan ilerleyerek numune tarafından geri alınır. Bu aşamada şekilde sağda görülen reaksiyon kabında soğuma gerçekleşir. Numune bulunan reaksiyon kabında ise ekzotermik tepkime olur.

Bu aşamada gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla aşağıdaki gibidir.



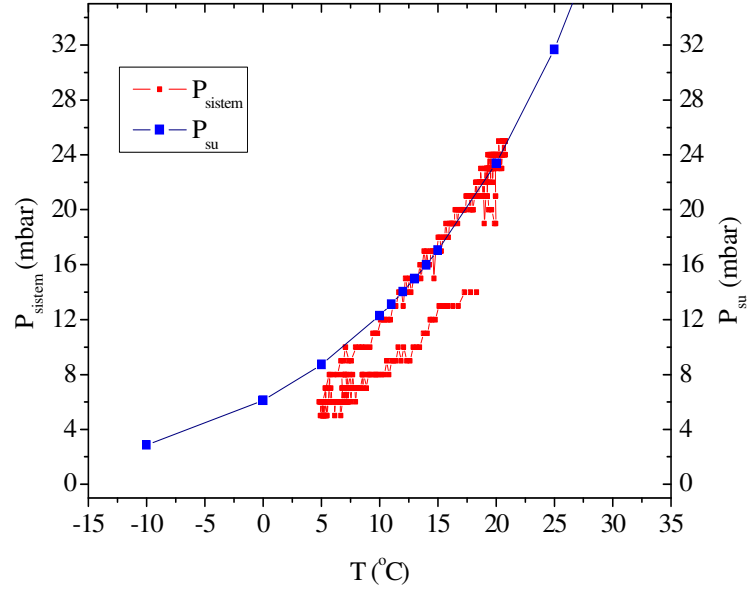
$$Q_2 \cong 43,3 \text{ kJ/mol su} \quad (\text{endotermik}) \quad (4.44)$$



$$Q_1 \cong - 55,3 \text{ kJ/mol su} \quad (\text{ekzotermik}) \quad (4.46)$$

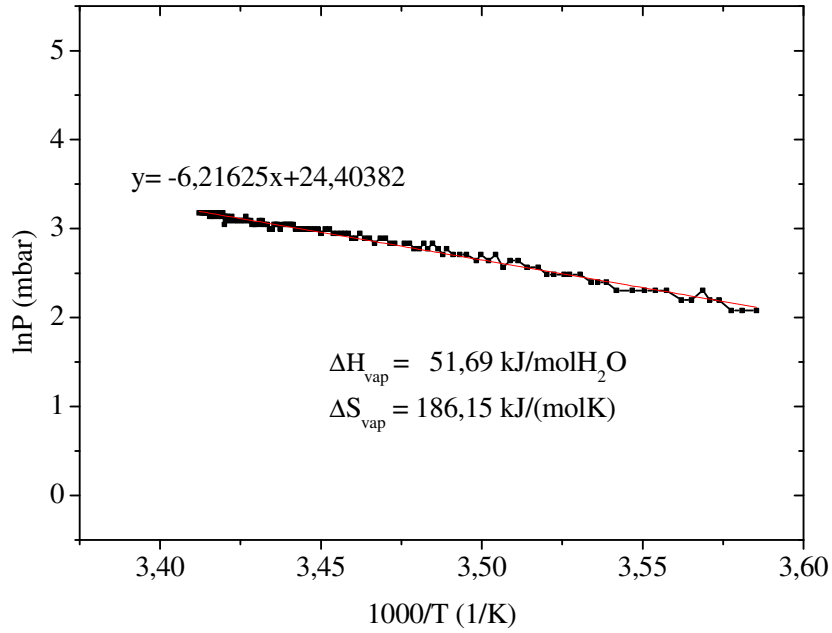
Deneyde 50,0 gram boraks dekahidrat numunesi kullanılmıştır. Boraks dekahidrat sisteme yerleştirildikten sonra üç defa deney yapılmıştır. Her seferinde sistemde numuneden çıkan suyun yoğunlaştığı ve yoğunlaşan suyun ısı pompalama moduna geçildiğinde tekrar buharlaştığı gözlenmiştir. Olası su buharı kaçaqlarına karşı sistemin gazının bitmesini engellemek amacıyla soğutma bölgesinde fazla su eklenebilir. Bu durum sistemin çalışmasını etkilememektedir.

Boraks su katı gaz tepkimesine dayalı ısı depolama ve ısı pompalama sistemi deney düzeneğinde üç döngümlük deney yapılmıştır. Grafikler üçüncü döngüye ait veriler kullanılarak çizilmiştir. Şekil 4.41 sistemde sıcaklıkla basıncın değişimini göstermektedir.



Şekil 4.41. Boraks-su sisteminde sıcaklık ile basınç değişimi

Şekil 4.41’de borak su sistemindeki su buharının suyun buhar basıncı ile çakıştığı görülmektedir. Şekil 4.41’de sıcaklık ekseninden sistemin 5 °C’ye kadar indiği görülmektedir. Sistem yaklaşık 5°C - 25°C sıcaklık, 5mbar - 25 mbar basınç aralığında çalışmaktadır. Şekil 4.42’de boraks su sistemine ait $\ln P-1/T$ grafiği çizilmiştir. Entropi değişimi SI birim sisteminde basınç birimi kPa kullanılarak hesaplanmıştır.

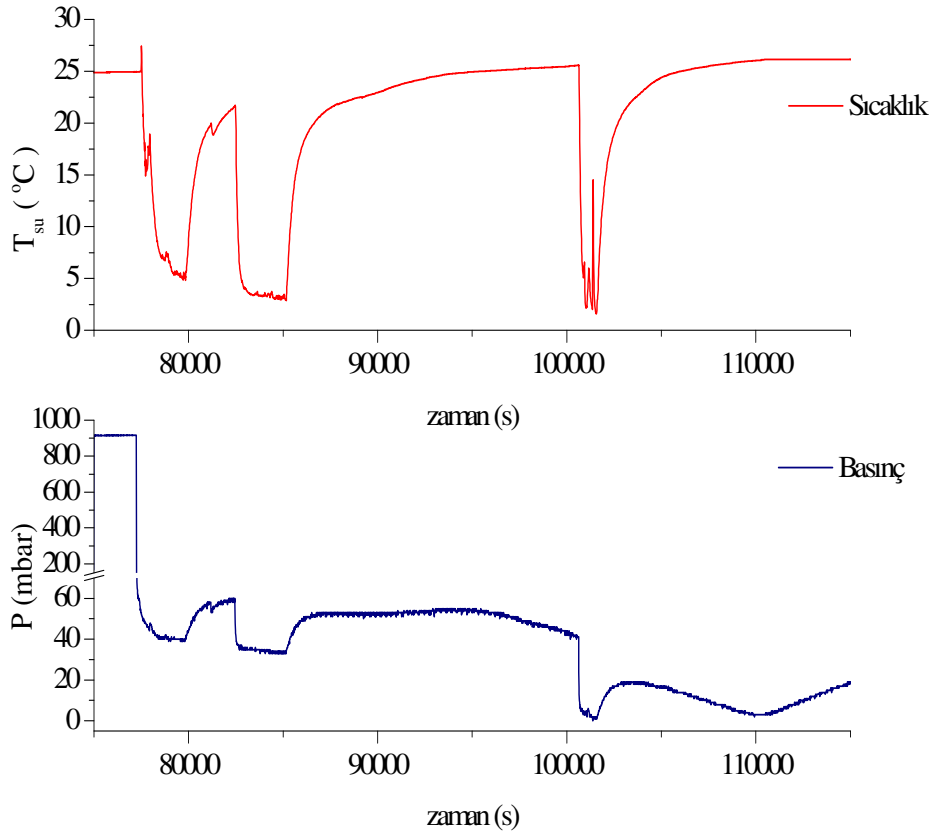


Şekil 4.42. Boraks su sistemine ait deneysel $\ln P-1/T$ grafiği

$\ln P-1/T$ grafiği ısı pompası sisteminin hangi basınçlarda ve hangi sıcaklıklarda çalışacağı hakkında bilgi verir. Sistemde gerçekleşen tepkimelerin entalpisi Clausius-Clapeyron eşitliği kullanılarak $\ln P-1/T$ grafiğinin eğiminden bulunmaktadır.

Eşitlik 4.13 kullanılarak boraks-su deney sisteminde buharlaşma entalpisi 51,69 kJ/mol su ve buharlaşma entropisi 186,15 kJ/(molK) bulunmuştur. Sistem için elde edilen bu sonuçlar Çizelge 4.8'deki hesaplanan sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.

Son olarak Şekil 4.43'de boraks su sisteminin sıcaklık ve basınç değişimi çizilmiştir. Şekil 4.43'den sistemin yaklaşık 2 °C'ye inebildiği görülmektedir.



Şekil 4.43. Boraks su sisteminin sıcaklık ve basınç grafiği

4.21. Boraksın Hacimsel Enerji Depolama Kapasitesi

Boraksın ve bazı enerji depolama malzemelerinin hacimsel enerji depolama kapasiteleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Borakstan bir mol suyun uzaklaşması için şimdiye kadar yapılan hesaplamalardan yaklaşık 55,3 kJ gerektiği bulundu. Boraksın yoğunluğu $1,715\text{g/cm}^3$ alınarak boraks için hesaplama yapılmış ve Abhat ve Huy 1983 ile uyumlu bir sonuç elde edilmiştir. Deneyleerde kullanılan boraks ülkemizde üretilmiştir.

Çizelge 4.10. Bazı enerji depolama malzemelerinin 20-80 °C sıcaklık aralığında hacimsel ısı kapasitesi (Yörükoğulları ve Orhun, 1997, Yörükoğulları ve Yersel, 1991)

Malzeme	Hacimsel Isı Kapasitesi (MJ/m ³)
Su	251
Granit	129
Mermer	142
Bazalt Taşı	252
Kuru Toprak	59
Şabazitif Tüf	268
Ca-Montmorillonit (250 °C)	468
Na-Montmorillonit (250 °C)	751
Klinoptilolit	434
Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O*	287
Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O*	330
CaCl ₂ 6H ₂ O*	265
Na ₂ HPO ₄ 12H ₂ O*	395
Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O*	320
Boraks dekahidrat**	1218
Boraks dekahidrat***	1281

* (Akarsu ve ark. 2001) kaynağındaki veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

** (Abhat ve Huy 1983)

*** (Bircan ve Yörükoğulları 2009b)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, boraks dekahidrat'ın enerji depolama malzemesi olarak kullanılabilirliği ve ısı pompası özelliklerini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonucunda boraks dekahidrat'ın yaygın kullanılan depolama malzemelerine göre daha büyük enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ve boraks-su çiftinin katı-gaz ısı pompası olarak çalışabilirliği araştırılmıştır.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilen boraks dekahidrat'ın XRF ve EDX analiz sonuçlarından kimyasal olarak %99 saf oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Boraks dekahidrat'ın XRD analiz sonuçlarında safsızlık piki gözlenmemiş ve yapı PDF kartı ile uyumlu monoklinik yapıda olduğu bulunmuştur.

Boraks dekahidrat'ın etüvde sabit sıcaklıkta ısıtılmasıyla yapılan dehidrasyon deneyleri sonucunda 50-90 °C sıcaklık aralığında numune yaklaşık 5 mol su dehidrasyonuna uğramıştır. Şekil 4.11'de Boraksın 100-110 °C sıcaklıklarda daha fazla su attığı görülmektedir. Dehidrasyon süresi olan yaklaşık 3 saatlik süre gündüz güneşten elde edilen sıcak su ile depolama için uygundur. Isı depolama işlemlerinde diğer atık ısı kaynakları da kullanılabilir.

Enerji depolama işlemlerinde Şekil 4.12'den görüldüğü gibi mikrodalga kullanılabilir. Bu çalışmada mikrodalga fırında 900 watt ve 600 watt kullanılarak yaklaşık 10 dakikada dehidrasyon tamamlanmıştır. Dehidrasyon için 360 watt güçte 20, 180 watt güçte ise 40 dakika gerekli olduğu bulunmuştur. 180 ve 360 watt güçte 4,9 mol su 600 watt ve 900 watt güçte 5,8 mol suyun yapıdan uzaklaşmıştır. Boraks dekahidrat mikrodalga kullanılarak klasik etüv ısıtmasından daha kısa sürede dehidrasyona uğradığı bulunmuştur. Klasik ısıtma yöntemleri yanında mikrodalga enerji de ısı kaynağı olarak kullanılabilir. Boraks dekahidrat, Çizelge 3.8'den görüldüğü üzere boraks pentahidrat üretiminde ve susuz boraks üretiminde kullanılan bir hammaddedir. Cam ve metalürji endüstri kullanım alanlarında genellikle susuz bileşikler tercih edilmektedir. Üstelik sulu bileşiklerin taşınması ilave maliyet getirmektedir. Susuz veya daha az sulu ürünlerin üretiminde mikrodalga enerji, atık ısı veya güneş enerjisinden sağlanan enerji kullanıldığında maliyet düşecektir. Bu konuya ilişkin araştırmalar yapılmalıdır.

Boraks dekahidratın 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen TGA ve DTA analiz sonuçlarından numune kütle kaybının sadece boraksın yapısındaki sudan kaynaklandığı düşünülerek %100,6 saflıkta olduğu bulunur. Bu sonuç XRF ve EDX kimyasal analiz sonuçlarında bulunan saflık oranı ile uyumludur. Şekil 4.13’de DTA ve Şekil 4.14’de görülen DSC grafikleri birbirleri ile uyumludur ve her iki grafikten de boraksın 50-110 °C ve 120-200 °C sıcaklık aralığında ısı depolayabileceği anlaşılmaktadır.

DSC ısı analiz deneylerinden yapıdan 1 mol suyun uzaklaşması için gereken enerji DSC151R cihazından 44,4 kJ/molH₂O, C80 Calvet kalorimetresinden 50,5 kJ/molH₂O bulunmuştur. DSC151R ile yapılan DSC ısı analiz sonucunda 40-200 °C aralığında 354,8 kJ/mol (930,3 J/g) entalpi değeri bulunmuştur. C80 Calvet kalorimetre ile yapılan DSC deneyinde 30-180 °C aralığında 404,1 kJ/mol (1059,7 J/g) entalpi değeri bulunmuştur. Boraksın depolayabileceği ısıyı gösteren bu değerler Çizelge 2.1’de verilen bazı tuzların ve Çizelge 2.2’de verilen bazı yağ asitlerinin ergime ısılarından daha yüksektir.

Boraks dekahidratın 30-50 °C sıcaklık aralığında ortalama ısı sığası 1,68 kJ/(kgK) olarak bulunmuştur. 30-50 °C sıcaklık aralığında boraksın duyulur ısı depolama kapasitesi 30-80 °C sıcaklık aralığından daha düşük olmaktadır. Abhat ve Huy (1983) boraks dekahidrat’ın 25 - 50 °C arasında özgül ısı ortalama 1,62 kJ/(kgK), Othmer (1990) ise 1,61 kJ/(kgK) olarak verilmiştir.

Dehidratize boraksın su ile ıslanma ısısının aktifleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 4.16’da görülmektedir. Dehidratize boraks su ile ekzotermik tepkimeye girerek ısı vermektedir. Islanma ısısı 3 veya 6 saatlik aktifleme süreleri için çok değişmemiştir. Aktiflenmeyen numunenin ıslanma ısısının endotermik çıkmasının nedeni boraksın suda çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Akar ve ark. (2005) ve Othmer (1990) boraksın suda çözüldüğünü belirtmişlerdir. Aktifleme sıcaklığı arttıkça ıslanma ısısı artmaktadır. Islanma ısısı 50-80 °C aktifleme sıcaklık aralığında ise çok değişmemiştir. Bu sonuç Şekil 4.12’de verilen dehidrasyona uğrayan su miktarının birbirine yakın olmasından kaynaklanmıştır (Bircan ve Yörükoğulları 2006).

Dehidratize boraksın su ile tepkimesi Şekil 4.20’de görüldüğü gibi sıvı haldeki su ile tepkimeye girdiği görülmektedir. Sıcaklık 55 °C’ye kadar çıkmış ve

oda sıcaklıklarına inmesi 6 saat sürmüştür. Boraksın 55 °C sıcaklıklarda tekrar dehidrasyon sürecine girmesinden dolayı sıcaklık daha yükseğe çıkamamış olabilir. Dehidratize boraksın su ile ekzotermik tepkime verdiği Şekil 4.16'da gösterilen ıslanma ısı grafiğinden de görülmektedir. Burada boraks, dehidrasyon yoluyla depoladığı enerjiyi su ile ekzotermik tepkimeye girerek geri vermektedir. Bu döngü kullanılarak uzun süreli enerji depolama yapılabilir.

Rotavapor cihazının çalışma prensibi termokimyasal ısı pompasına benzer olup enerji depolama modunu denemek için uygun bir sistemdir. $T = 60$ °C ve $P = 50$ mmHg basınçta 3,5 saat periyotluk enerji depolama deneyinde boraks dehidrat %16,3 kütle kaybederek dehidrasyona uğramıştır. Bu süre enerji depolama amacıyla gündüz periyodu için uygundur.

Setaram C80 Calvet kalorimetresine bağlı nem üretici Wetsys sistemi ile yapılan dehidratize boraksın 35 °C ve %90 bağıl nem ortamında ve yaklaşık 715 mmHg (0,94 atm) basınçta su buharı ile etkileşmediği bulunmuştur. Deney sonunda numunede kütle artışı da gerçekleşmemiştir.

Buradan dehidratize boraks normal şartlarda Şekil 4.20'deki gibi su ile tepkime verirken; su buharı ile Şekil 4.19'da görüldüğü gibi hidrasyon tepkimesi vermemektedir. Bu sonuç boraks-su katı-gaz ısı pompası sisteminin normal şartlarda ısı depolayabileceği ancak pompalayamayacağı ve sonuçta ısı pompası sistemin iyi çalışmayacağını göstermiştir.

Çeşitli sıcaklıklarda dehidratize boraks numunelerinin su buharı ile yaklaşık 60 mmHg düşük basınçta Şekil 4.21'de görüldüğü gibi bu sefer hidrasyona uğradıkları bulunmuştur. Hidrate numunelerin XRD mineralojik, TGA, DTA, DSC termal ve SEM görüntüleri incelendiğinde tersinir olarak tekrar boraks dehidrata dönüştüğü bulunmuştur (Bircan ve Yörükoğulları 2009a). Isıl sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir. Numunenin hidrasyon tepkimesini daha kısa sürede gerçekleştirmesi için sistemin vakumda çalışması gerektiği ve tasarlanacak sistemin düşük basınçlara uygun olması gerektiği bulunmuştur.

Dehidratize boraksın su adsorpsiyonu kimyasal tepkimeleri açıklayan kimyasal adsorpsiyon yada termokimyasal tepkime biçiminde gerçekleştiği Şekil 4.31'den görülmektedir. Çizelge 4.6'dan 90 °C'de dehidratize boraksın 10mmHg basınçtan daha düşük basınçta hidrasyonu düşük iken; 10 mmHg - 20 mmHg

basınç aralığında artarak yükselmektedir. Şekil 4.31’de gösterilen su adsorpsiyon izotermi ısı pompalama sisteminde 10 mmHg’den daha düşük basınçlarda ısı pompalamasının yavaşlayacağını ve 10 mmHg basıncından sonra hızlanacağını göstermiştir.

Boraks-su sisteminde buharlaşma entalpileri Clausius-Clapeyron denkleminde hesaplanarak Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi literatür değerleriyle uyumlu olarak bulunmuştur. Şekil 4.36 boraks-su sisteminin kimyasal ısı pompası olarak çalıştığını göstermektedir. Şekil 4.35’den reaksiyon yatağındaki boraks dekahidratın sıcaklığı 55 °C sıcaklığa ulaştığında boraksın enerji pompalayamayacağı anlaşılmaktadır. Boraksın dehidrasyon entalpisi ortalama 55,3 kJ/molH₂O suyun buharlaşma entalpisi ise ortalama 43,3 kJ/molH₂O olarak bulunmuştur.

Boraks dekahidratın reaksiyon yatağında dehidrasyonu için gerekli aktivasyon enerji Coats-Redfern metoduna göre 57,05 kJ/molH₂O ve Arrhenius metoduna göre 52,54 kJ/molH₂O olarak bulunmuştur. Bu değerler dehidrasyon entalpileri ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmektedir. Boraksın dehidrasyonun reaksiyon hızı grafiği Şekil 4.37’de verilmiş olup buradan ısı depolama işleminin 100 °C’de 150 °C’den daha hızlı olduğu ve 180 °C’de durduğu anlaşılmaktadır (Bircan ve Yörükoğulları 2009b).

Şimdiye kadar yapılan deneysel veriler ışığında Şekil 4.40’daki katı-gaz tepkimesine dayalı ısıdepolama ve pompalama sistemi kurulmuştur. Boraks dekahidrat reaksiyon yatağına yerleştirildikten sonra üç döngü deney yapılmıştır. Her döngü sürecinde sistemde numuneden çıkan suyun yoğunlaştığı ve yoğunlaşan suyun ısı pompalama moduna geçildiğinde tekrar buharlaştığı gözlenmiştir. Boraks su sistemine ait deneysel lnP-1/T grafiği Şekil 4.42’de görülmektedir. Eşitlik 4.13 kullanılarak boraks-su deney sisteminde buharlaşma entalpisi 51,69 kJ/molH₂O ve buharlaşma entropisi 186,15 kJ/(molK) bulunmuştur. Sistem için elde edilen bu sonuçlar Çizelge 4.8’deki hesaplanan sonuçlarla uyumludur. Boraks-su sistemi kurulan sistemde 5-25 °C sıcaklık ve 3-25 mmHg basınç aralığında ısı pompası olarak çalışmıştır. Şekil 4.43’den sistemin oda sıcaklığından yaklaşık 2 °C’ye inebildiği görülmektedir.

Boraks-su sistemi dışında ısı pompası olarak araştırılan bazı katı-gaz çiftleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Bunların içinde zeolitlerin düşük basınçlarda bile adsorplama özellikleri bulunmaktadır (Tchernev 1983; Tchernev 2001). Sistemin uygulamaya geçebilmesi için diğer disiplinlerle ortak çalışılmalar yapılmalıdır. Uygulama da boraksın 2 °C’ye inmesi iklimlendirme için uygundur. Katı-gaz ısı pompası ile soğutma sistemlerinden akışkan olarak su kullananlar ozon tabakasına zarar vermezler ve geleneksel buhar sıkıştırımalı sistemlerin yerine geçebilecek en iyi alternatif olmaktadır.

Çizelge 5.1. Isı pompası olarak kullanılan diğer katı-gaz reaksiyonları (Brown ve Gallagher 2003)

Gaz	Reaksiyon	Enerji (kJ/molH ₂ O)	T (K)
H ₂ O	Zeolite 13X	79,4	
H ₂ O	Silikajel	46,8	
H ₂ O	MgCl ₂ .4H ₂ O = MgCl ₂ .2H ₂ O + 2H ₂ O	68,0	462
H ₂ O	CaCl ₂ .2H ₂ O = CaCl ₂ + 2H ₂ O	62,0	490
H ₂ O	Mg(OH) ₂ = MgO + H ₂ O	81,0	531
H ₂ O	Ca(OH) ₂ = CaO + H ₂ O	109,0	752
H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O = Na ₂ B ₄ O ₇ .(10-n)H ₂ O + nH ₂ O	55,3*	323*

* (Bircan ve Yörükoğulları 2009b)

Son olarak Boraks dekahidrat’ın hacimsel enerji depolama kapasitesi hesaplanmış ve yaygın bazı enerji depolama malzemelerinden daha fazla kapasitede olduğu bulunmuş ve Çizelge 4.10’da karşılaştırılmıştır. Boraks dekahidrat hem enerji depolama malzemesi olarak hem de kimyasal ısı pompası sistemlerinde kullanılabilir. Enerji depolama malzemesi olarak boraks dekahidrat su, granit, bazalt, mermer, montmorillonit kili ve doğal zeolitten daha büyük ısı depolama kapasitesine sahiptir (Bircan ve Yörükoğulları, 2009a). Üstelik boraks bol bulunabilen, toksin özellik taşıması, ucuz olması gibi özellikleriyle de avantajlıdır.

Boraks dekahidratın bu alanlarda kullanımının artmasıyla boraks yeni kullanım alanları bulacak böylece boraks dekahidrat talebi ve değerinin artarak ekonomiye daha fazla getirisi olacaktır.

Bu araştırmaya benzer bir çalışma diğer tuz hidratları, diğer sulu bor bileşikleri veya zeolitler kullanılarak yapılabilir. Enerji depolama kapasitelesi tesbit edilen numune boraks ve diğer enerji depolama malzemeleri ile karşılaştırılabilir. Uygun katı-gaz tepkimesi veren başka kimyasallar seçilerek ısı pompası tasarlanabilir. Isı pompası sisteminde sistemin daha iyi çalışmasını belirlemek amacıyla reaksiyon yatağının geometrisi incelenebilir, sistemin sürekli çalışmasını sağlamak amacıyla çift yataklı kimyasal ısı pompası düzeneği kurulabilir. Bu çalışma güneş kolektörlerinde kolayca elde edilebilen düşük sıcaklık bölgesine yoğunlaşmıştır. Daha sonraki bir çalışmada orta sıcaklık ve yüksek sıcaklık bölgeleri incelenebilir. Bu çalışmada boraksın yapısından çıkan su yoğunlaştırılmıştır. Kimyasal maddenin yapısından çıkan buharın başka bir adsorplayıcı malzeme ile adsorplanması incelenebilir. Boraks ve diğer enerji depolama malzemelerinin karışımları kullanılarak enerji depolama ve pompalama özellikleri araştırılarak sonuçlar karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abhat, A., (1980), "Short Term Thermal Energy Storage", *Revue Phys. Appl.*, **15**, 477-501.
- Abhat, A. and Huy, T.Q., (1983), "Heat and Mass Transfer Considerations in a Thermochemical Energy Storage System Based on Solid-Gas Reactions", *Solar Energy*, **2, 30**, 93-98.
- Acaroğlu, M., (2003), "Alternatif Enerji Kaynakları", Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, ISBN 975-8088-54-8.
- Akar, A., Mordoğan, H., Kemal, M., Batar, T., Kahraman, B., Helvacı, C., (2005), "Bor Cevherlerine Uygulanan Isıl İşlemler", *I. Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, 209-216.
- Akarsu, F., Canbazoğlu, S., Ekmekyapar A., (2001), "Faz Değiştiren Kimyasal Maddeler Kullanılarak Güneş Enerjisiyle Isı Depolama", TMMOB Makina Mühendisleri Odası II. GAP ve Sanayi Kongresi, Diyarbakır, 621-627.
- Alma, M.H. ve Acemioglu, B., (2001), "Türkiye'nin Bor Kaynakları Kullanım Yerleri ve Orman Ürünleri Endüstrisi", *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi*, **4,2**, 62-72.
- Almemo Manual V5, (2009), Ed: Peter Koschke and Christian Rinn, Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen, Germany.
- Ambrose, D. and Lawrenson, I. J., (1972) "The vapour pressure of water", *Journal of Chemical Thermodynamics*, **4**, 755-761.
- Ataer, O.E., (2006), "Storage of Thermal Energy", Energy Storage Systems [Ed. Yalcin Abdullah Gogus], in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford ,UK, [<http://www.eolss.net>].

- Bircan, H., Yörükoğulları, E., (2009a) "Boraks Dekahidrat'ın Tersinir Termokimyasal Reaksiyonunun İncelenmesi", 4. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 387-391, Eskişehir.
- Bircan, H., Yörükoğulları, E., (2009b) "Dehydration kinetics of borax decahydrate using thermogravimetric data and DSC study of borax decahydrate", Xth Netherlands Catalysis and Chemistry Conference (NCCC), Noordwijkerhout/Hollanda, 169.
- Bircan, H., Yörükoğulları, E., (2006), "Boraks Dekahidratın Isılanma Isısının Aktifleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi", 3. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 281-286, Ankara.
- Balköse, D., Ulutan, S., Özkan F.Ç., Çelebi, S., Ülkü, S., (1998), "Dynamics of water vapor adsorption on humidity-indicating silica gel", *Applied Surface Science*, **134**, 39-46
- Baysal, B., (1956), "Modern Kolloidler: büyük moleküllerin ve küçük partiküllerin fizikokimyasına giriş", Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, **76**, Ankara.
- Brown, M.E., ve Gallagher, P.K., (2003), "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry" Chapter 7, **2**, Ed: Patrick K. Gallagher, Elsevier, USA.
- Coats, A.W. and Redfern, J.P., (1964), "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data", *Nature*, 201, 68-69.
- Çengel, Y.A. ve Boles, M.A., (2008), Termodinamik, Mühendislik Yaklaşımıyla, 5. baskı Çeviri Ed: Ali Pınarbaşı, Güven Kitabevi, İzmir.
- Demir, H., Mobedi, M., Ülkü, S., (2005), "Adsorpsiyonlu Isı Pompaları", VII. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 535-545.
- Demir, H., Mobedi, M., Ülkü, S., (2008), "A review on adsorption heat pump: Problems and Solutions", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**, 2381-2403.

- Demir, H., (2008), “Endüstriyel Kimyasal Isı Pompası Sistemleri”, *Tesisat Mühendisliği*, **106**, 19-26.
- Dinçer, İ. and Rosen, M.A., (2002), “Thermal Energy Storage Systems and Applications”, New York: J. Wiley, 579, ISBN 0-471-49573-5.
- Downs, R.T. and Hall-Wallace, M. (2003), “The American Mineralogist Crystal Structure Database”, *American Mineralogist*, **88**, 247-250.
- DPT Raporu, (2008), Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu (DPT:2776-ÖİK:705), 5-43, Ankara, ISBN: 978-975-19-4353-8.
- DPT Raporu, (2001), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt:2 (Bor Tuzlan-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat- Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu (DPT:2608-ÖİK:619), Ankara.
- Ekmekyapar, A., Baysar, A., and Künkül, A., (1997), “Dehydration Kinetics of Tincal and Borax by Thermal Analysis”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3487-3490.
- Feldman, D., Shapiro, M.M., Banu, D., (1986), “Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage”, *Solar Energy Mater.*, **13**, 1-10.
- Fischer, S., IEA Annex 10, Phase Change Materials and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage, First Workshop, 16-17 April 1998, Adana, Turkey.
- Gaines, R.V., Skinner, H.C., Foord, E.E., Mason, B., Rosenzweig, A., King V.T., Dowty, E., (1997), “The Dana classification number used in this database is based on Dana's New Mineralogy”, John Wiley & Sons, Inc., Eighth Edition, ISBN: 047119310-0.

- Gainsford, G.J., Kemmitt T and Higham, C., (2008), “Redetermination of the borax structure from laboratory X-ray data at 145 K”, *Acta Crystallographica*, **E64**, i24-i25.
- Garg, H.P., Mullick S.C., Bhargava, A.K., (1985), “Solar thermal energy storage” D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.
- Garrett, D. E., (1998), “Borates : handbook of deposits, processing, properties and use”, San Diego, Calif., Academic Press, ISBN 0-12-276060-3.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., (1997), “Enerji ve Çevre”, Aydoğdu Ofset, Ankara.
- <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>, (2009)
- <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/pertab/B.html>, (2009).
- <http://mathworld.wolfram.com/ChebyshevPolynomialoftheFirstKind.html>, (2009).
- <http://www.etimaden.gov.tr>, (2008).
- <http://www.mindat.org>, (2009).
- <http://www.mta.gov.tr>, (2007).
- <http://www.webelements.com>, (2009).
- <http://www.webmineral.com>, (2009).
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Boron>, (2009).
- Kök, M.V., (1993), “Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils”, *Thermochimica Acta*, **214**, 315-324.
- Kök, M.V., (2002), “An Investigation into the Thermal Behavior of Coals”, *Energy Sources*, **24**, 899-905.
- Lane, G.A., (1980), “Low Temperature Heat Storage with Phase Change Materials”, *Int. J. Ambient Energy*, **1**, 155-168.
- Lane, G.A., (1983). “Solar Heat Storage: Latent Heat Material”, CRC Press, 2, 83.

- Lemmini, F. and Errougani, A., (2007), "Experimentation of a solar adsorption refrigerator in Morocco" *Renewable Energy*, 32, 2629–2641.
- Levy, H.A., Lisensky, G.C., (1978), "Crystal Structures of Sodium Sulfate Decahydrate (Glauber's Salt) and Sodium Tetraborate Decahydrate (Borax). Redetermination by Neutron Diffraction", *Acta Crystallographica, Section B*, **34**, 3502-3510.
- Lide, D.R. and Frederikse, H.P.R., (1997), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 78, Boca Raton, Fla.: CRC Press, ISBN: 0-8493-0478-4.
- Mazman, M., (2006), *Gizli Isı Depolaması ve Uygulamaları*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Oganov, R.A., Chen J., Gatti, C., Ma, Yanzhang, Ma, Yanming, Glass, C.W., Liu, Z., Yu, T., Kurakevych, O.O. and Solozhenko, V.L., (2009), "Ionic high-pressure form of elemental boron", *Nature*, **457**, 863-867.
- Othmer, K. (1990), "Encyclopedia of Chemical Technology", 1, **4**, Smith, R., Boric Oxide, Boric Acid, and Borates. John Wiley & Sons, New York.
- Öztürk, H. H., (2008a), "Güneş Enerjisi ve Uygulamaları", Birsen Yayınevi, İstanbul., ISBN: 978-975-511-502-3.
- Öztürk, H. H., (2008b), "Isı Depolama Tekniği", Teknik Yayınevi, Mühendislik Mimarlık Yayınları, Ankara., ISBN: 978-975-523-041-2.
- Paksoy, H. Ö.,(1992), *Thermal analysis of heat storage materials and integrated heat pump and thermal energy storage*, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Perez-Davis, M.E. and DiFilipo, F., (1990), "Energy Storage for a Lunar Base by the Reversible Chemical Reaction: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ", NASA Technical Memorandum 103145.

- Sarı A., (2000), Bazı yağ asitleri ve ötektik karışımlarının enerji depolayıcı madde olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Gaziosman Paşa Üniversitesi Fen Bil. Ens., Tokat.
- Sarı A., Kaygusuz K., (2001), "Thermal energy storage system using some fatty acids as latent heat energy storage materials", *Energy Sources*, **23**, 275-285.
- Sarıkaya, Y. (2007), Fizikokimya, 8. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, ISBN: 978-975-7313-11-3.
- Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., and Okur, H., (2006), "Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Boric Acid from Thermogravimetric Data", *Korean J. Chem. Eng.*, **23** (5), 736-740.
- Sharma, S.D. and Sagara, K., (2005), "Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review", *International Journal of Green Energy*, **2**, 1-56.
- Sharma, A., V.V. Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D., (2009), "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 318–345.
- Şener, S., Özbayoğlu, G. ve Demirci, Ş., (2000), "Changes in The Structure of Ulexite on Heating", *Thermochimica Acta*, **362**, 107-112.
- Taşçıoğlu, S., (1992), "Bor ve silisyum kimyası", Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları no: **27**, 181, İstanbul, ISBN 975-400-063-8.
- Tatlıer, M., and Erdem-Şenatalar, A., (1999), "The effects of thermal and mass diffusivities on the performance of adsorption heat pumps employing zeolite synthesized on metal supports", *Microporous and Mesoporous Materials*, **28**, 195–203.

- Tatlier, M., Tantekin-Ersolmaz, B., Erdem-Şenatalar, A., (1999), “A novel approach to enhance heat and mass transfer in adsorption heat pumps using the zeolite–water pair”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**, 1–10.
- Tchernev, D.I., (1974), “Solar Energy Cooling with Zeolites”, Workshop on Solar Collectors for Heating and Cooling of Buildings, New York, 262.
- Tchernev, D.I., (1983), “Use of Natural Zeolites in Solar Refrigeration”, *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture* (Ed. W.G. Pond and F.A. Mumpton), Westview Press, Boulder, Colorado, 273-280.
- Tchernev D.I., (2001), “Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Applications”, (Ed:D.L.Bish and D.W. Ming), *Min. Soc. Am.*, 589-617.
- Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S. ve Çolak, S., (1997), “Dehydration Kinetics of Ulexite from Thermogravimetric Data”, *Journal of Thermal Analysis*, **48**,403-411.
- Ülkü S., (1986), “Adsorption Heat Pumps”, *Journal of. Heat Recovery Systems*, **6**, **4**, 277-284.
- Ülkü S., ve Mobedi M., İnan C., (1987), “Adsorpsiyonlu Isı Pompaları”, **6**, 989-418, Ankara.
- Ülkü S., and Mobedi M, (1989a), “Adsorption in Energy Storage”, *Energy Storage*, Kluwer Academic Pub. **167**, 487-507.
- Ülkü S., and Mobedi M., (1989b), “Zeolites in Heat Recovery, Studies in Surf-Science and Catalysis”, *Zeolites:Facts Figures Future*, Elsevier Science Pub. **49**, 511-518.
- Ülkü S., (1997), “Isı Pompaları”, III Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, **2**, 575-583, İzmir.

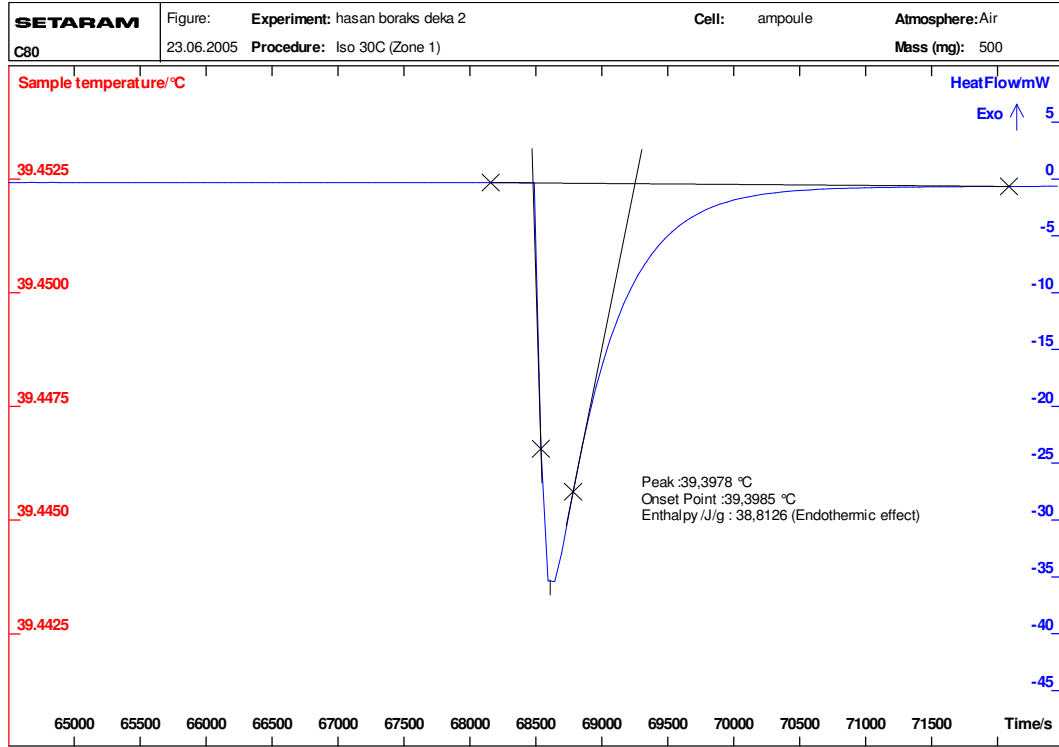
- Ünalın, S., (2009) "Alternatif Enerji Kaynakları Ders Notu",
<http://akmyo.kocaeli.edu.tr/altenerkaydersnot.pdf/>
- Waclawska, I., (1997a), "Thermal Behavior of Mechanically Amorphized Colemanite: II. Internal structure reconstitution processes of ground colemanite", *Journal of Thermal Analysis*, **48**, 155-161.
- Waclawska, I., (1997b), "Thermal reactions of solid-state amorphized borates and borate glasses: A comparative study", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **49**, 1337-1345
- Wongsuwan, W., Kumar, S., Neveu, P., and Meunier, F., (2001), "A review of chemical heat pump technology and applications", *Applied Thermal Engineering*, **21**, **15**, 1489-1519.
- Yılmaz, A., (2002), "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", *TÜBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi*, 38-48, Ankara, Mayıs 2002.
- Yörükoğulları, E., (1985), Güneş Enerjisinin Doğal Zeolite Depolanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yörükoğulları, E., ve Yersel, G., (1991), "Enerji Depolama Malzemesi Olarak Boraks'ın Kullanımı", *Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi*, **3**, **2**, 81-92.
- Yörükoğulları, E. and Orhun, Ö., (1997), "Increasing the Effective Energy Storage Capacity of Natural Zeolites from Balıkesir, Turkey", *Natural Zeolites Sofia'95* (Editors: G. Kirov, L. Filizova and O. Petrov), Pensoft, Sofia, 161-164.
- Yörükoğulları, E., ve Bircan, H., (2003) "Güneş Enerjisinin ve Atık Isının Depolanmasında Boraks Kullanımı", *T.M.M.O.B. İstanbul Şubesi, Enerji Bilim Teknolojileri Necdet Eraslan Proje Yarışması Jüri Özel Ödülü.*, İstanbul, 06/11/2003.

Yu, Y.Q., Zhang, P., Wu, J.Y., Wang R.Z., (2008), “Energy Upgrading by Solid–Gas Reaction Heat Transformer: A Critical Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**, 1302-1324.

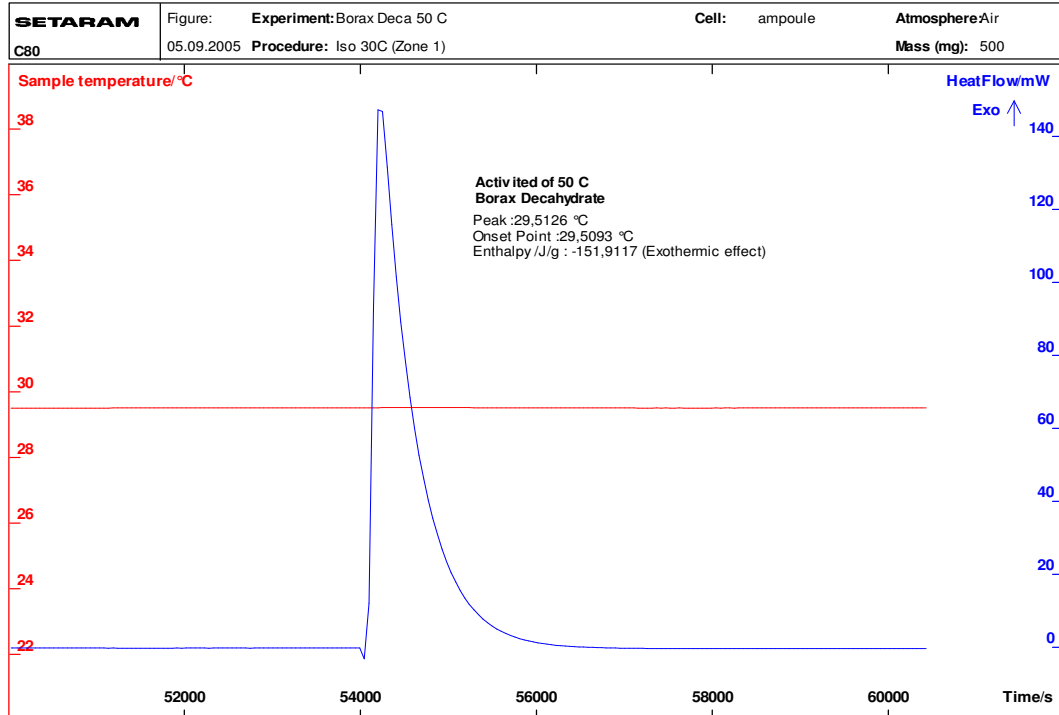
Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza L.F., Mehling, H., (2003), “Review on Thermal Energy Storage with Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications”, *Applied Thermal Engineering*, **23**, 251-283.

EKLER

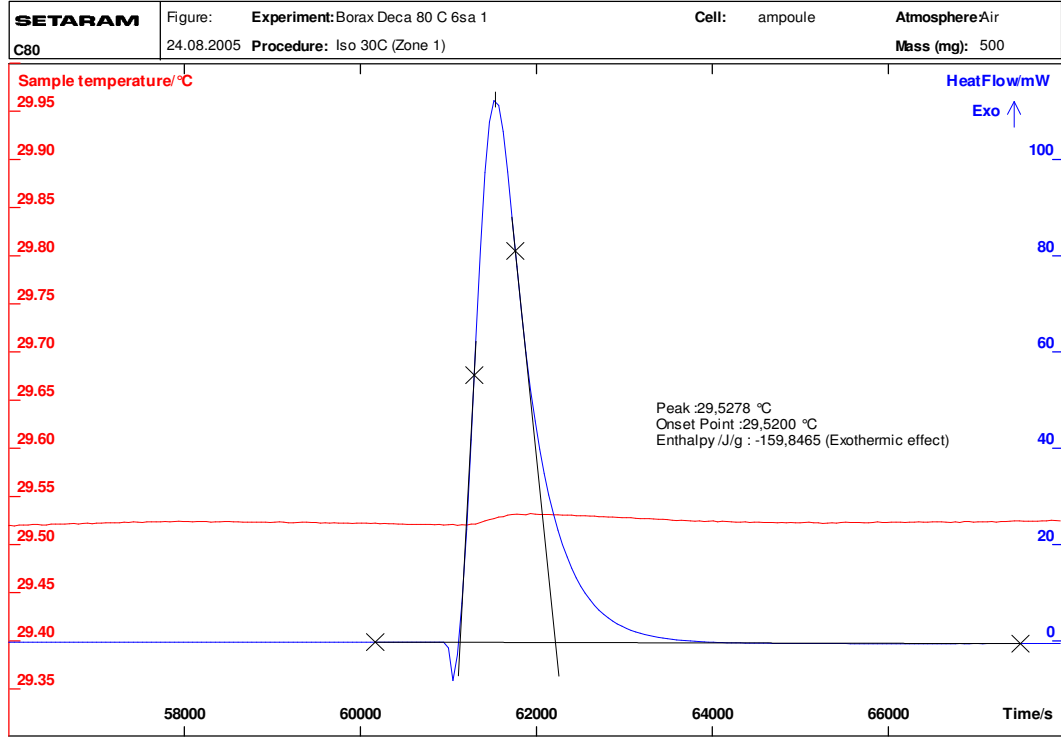
Ek 1. Boraks dekahidrat'ın 40 °C'de ıslanma ısısı grafiği



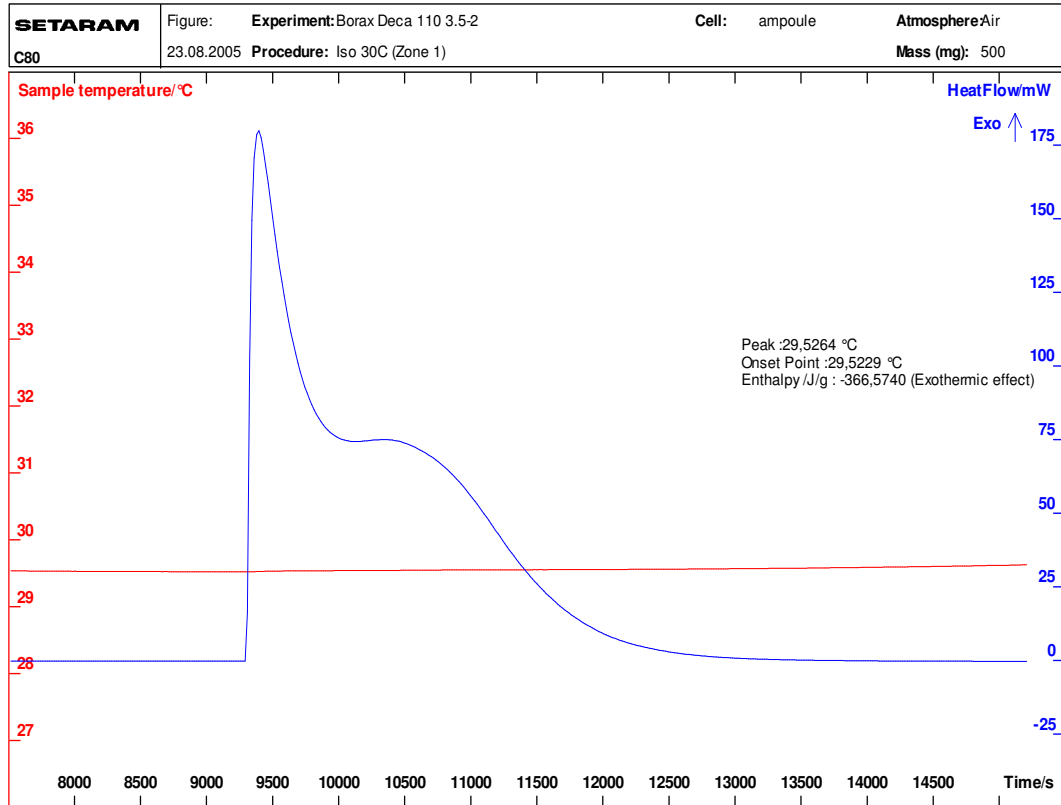
Ek 2. 50 °C'de Dehidratize boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısı grafiği



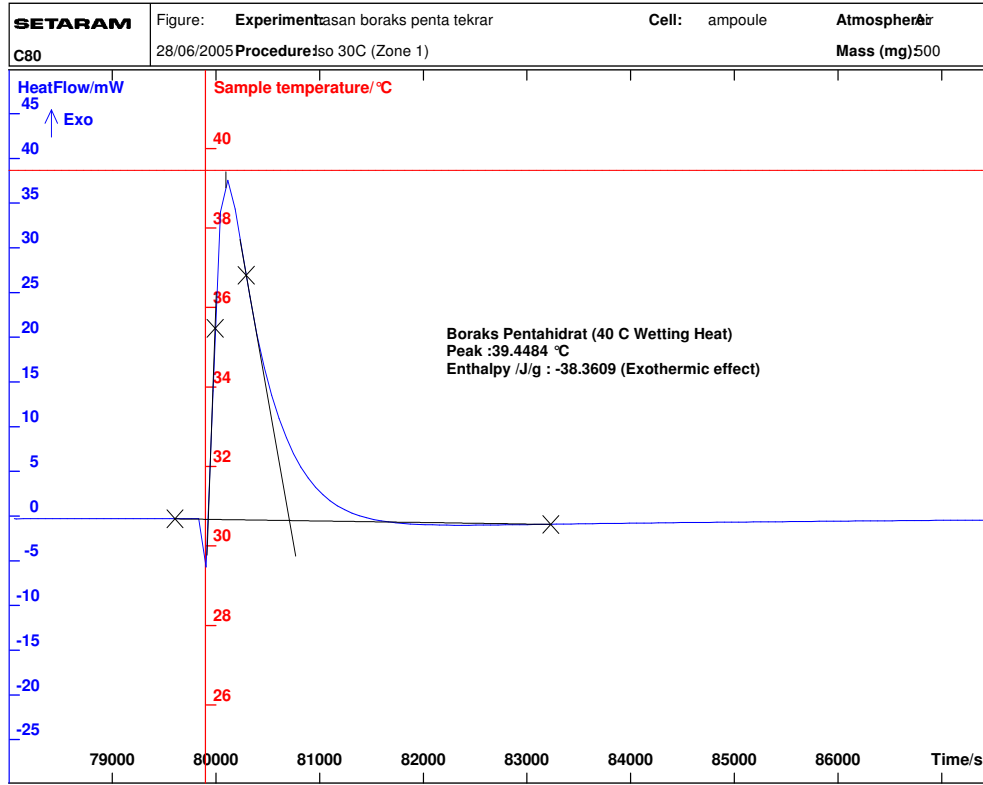
Ek 3. 80 °C'de dehidratize boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısı grafiği



Ek 4. 110 °C'de dehidratize boraks dekahidrat'ın ıslanma ısısı grafiği



Ek 5. Boraks pentahidrat'ın 40 °C'de ıslanma ısısı grafiği



Ek 6. Almemo 2505-9 cihazının basınç sensörünün kalibrasyon eğrisi

