



Bor Bileşiklerinin Solar Tuzun Termo-Fiziksel Özelliklerine Etkileri

Fatih Selim BAYRAKTAR*, Ramazan KÖSE** ve Mükerrerem ŞAHİN***

Öz

Mühendislikte özellikle güç üretiminde ürün olarak ya da üretim süreçlerinin çıktısı olarak ısı enerjisi üretilir. Üretilen ısı, proseslerin sürekliliği için sistem dışına aktarılır. Bu ısı transfer işlemi üç ana mekanizma içinde ve birçok farklı yöntem vasıtasıyla gerçekleştirilir. Söz konusu yöntemlerden sıkça tercih edilenlerden bir tanesi de sistem sınırlarından ihraç edilmek istenen ıstıyı bir ısı taşıyıcı akışkan aracılığıyla uzaklaştırmaktır. HTF (Heat Transfer Fluid – Isı Taşıyıcı Akışkan) de denilen bu akışkanların kullanım alanları çok geniştir. HTF'lerin en bilinenlerinden biri Solar Tuz isimli ötektik eriyik nitrat tuzu karışımıdır. Bu karışım öncelikli olarak güneş enerjisi sistemleri olmak üzere kimya ve diğer sektörlerde de tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki kararlılığı ve ısı özellikleri sayesinde onlarca yıldır hala ciddi talep görmektedir. Bu karışımın en ciddi sorunu yüksek erime sıcaklığı (~220 °C)'dir. Bu değeri düşürmek için Solar Tuz'a çeşitli maddeler katılmakta ve hem erime sıcaklığının düşürülmesi hem de ısı özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Bu çalışmada söz konusu akışkana bor bileşikleri eklenmiş ve akışkanın bazı özellikleri analiz edilmiştir. Borun seçilmesinde ülkemizin bor mineralleri konusunda dünyanın en zengin ülkesi olması temel motivasyon kaynağı olmuştur. Bor ve bileşiklerinin katma değeri ve kullanım alanlarının artması amacıyla yapılan bu çalışmada Solar Tuz'a

* Arş. Gör., Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, fatih.bayraktar@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-8672-3511.

** Prof.Dr., Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, ramazan.kose@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6041-6591.

*** Doç. Dr., Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, msahin@ybu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-7217-5059.

%0,5, %1 ve %2 oranlarında amorf bor oksit, camsı bor oksit ve hegzagonal bor nitrür eklenmiş ve erime noktası ve kütle kaybı analizi gerçekleştirilmiştir. Erime noktası değerleri 215-226°C arasında sıralanırken kütle kaybında %0,029 – %1 bandında gerçekleşmiştir. Erime noktası ve kütle kaybı analizi bir arada değerlendirildiğinde %2 bor nitrür içeren numune en uygun değerleri sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor, Erime Sıcaklığı, HTF, Kütle Kaybı, Solar Tuz.

Effects of Boron Compounds on the Thermophysical Properties of Solar Salt

Abstract

In engineering, especially power generation, heat energy is produced as a product in power generation or as an output of production processes. Generated heat is transferred out of the system for the continuity of the power cycles. This heat transfer process is carried out in three main mechanisms and through many different methods. One of the most preferred methods is to remove the heat to be expelled from the system boundaries by means of a heat transfer fluid. These fluids, also called HTF (Heat Transfer Fluid), have a wide range of uses. One of the most known HTFs is the eutectic molten nitrate salt mixture called as Solar Salt. This mixture is primarily preferred in solar energy systems and also preferred chemistry and other sectors. Thanks to its high temperature stability and thermal properties, it has been in great demand for decades. The most serious problem of this mixture is its high melting temperature (~220 °C). To reduce this value, various substances are added to Solar Salt and it is aimed both to decrease the melting temperature and to improve its thermal properties. In this study, boron compounds were added to the fluid and some of its properties were analyzed. The fact that our country is the richest country in the world in terms of boron minerals has been the main source of motivation in selecting boron as additive. Amorphous boron oxide, glassy boron oxide and hexagonal boron nitride at 0.5%, 1% and 2% were added to Solar Salt in this study, which was carried out to increase the added value and usage areas of boron and its compounds, and melting point and mass loss analysis were performed. While the melting point values were spread between 215-226 °C, the mass loss occurred in the range of 0.029% - 1%. As a result of the melting point

and mass loss analysis together, the sample containing 2% boron nitride provided the most suitable values.

Keywords: *Boron, Melting Temperature, HTF, Mass Loss, Solar Salt.*

Giriş

Günümüzde kullanılan termodinamik çevrimler, sisteme giren enerjinin tamamını faydalı çıktıya çeviremezler. Bunun nedeni, çevrimlerin termodinamik açıdan ideal olamamasıdır ve çevrim ideal olmadığı için kaçınılmaz olarak kayıplar yaşanmaktadır. Enerji, faydalanılabilen ve faydalanılamayan olmak üzere iki ana başlıkta toplanmaktadır. Enerjinin faydalanılabilen kısmı ekserji, faydalanılamayan kısmı ise anerji olarak isimlendirilir. Anerjinin sistemden atılması gerekmektedir. Aksi durumda sistemin stabil çalışması mümkün olmadığı gibi istenilen verime ulaşması da oldukça zor olacaktır (Çengel ve Boles, 2011). Isı transferi 3 ana mekanizma (iletim, taşınım ve ışınım) ve onlarca farklı yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Fazla ısının bir ısı taşıyıcı akışkan vasıtasıyla tahliyesi özellikle enerji sektöründe sık tercih edilen bir yöntemdir. Bu çalışmada yoğunlaştırılmış güneş enerjisi (CSP) sistemlerinde hem ısı taşıyıcı akışkan hem de ısıl depolama ortamı olarak tercih edilen solar tuz kullanılmıştır. CSP sistemleri güneş enerjisini bir noktaya ya da doğrultuya odaklayan güneş enerjisi sistemleridir. En sık tercih edilen CSP türleri parabolik oluk sistemleri ve merkezi alıcılı sistemleridir (Bayraktar, 2020).

CSP sistemlerinde güç dönüşüm verimleri doğrusal odaklı sistemlerde ortalama olarak %13-15, noktasal odaklı sistemlerde ise %23-35 civarındadır (Gonzalez-Roubaud vd., 2017). Bu verimi artırmak için birkaç öneri şu şekildedir: optik verimi artırmak, birim alana düşen güneş enerjisi Direkt Normal Işınım (DNI) değeri daha yüksek bir arazi seçmek, ısıl özellikleri daha iyi bir akışkan üretmek. Akışkanın ısıl özelliklerine müdahale ise iki şekilde olmaktadır. İlk yöntem baz akışkan bileşenlerini değiştirerek yeni bir akışkan oluşturmaktır. İkincisi ise baz akışkana termo-fiziksel özellikleri daha yüksek yeni maddeler eklemektir. Bu çalışmada baz akışkana yeni maddeler ekleme yolu tercih edilmiştir.

Daha tercih edilebilir akışkan için baz maddelere ekleme yapmak araştırmacılar tarafından yıllardır tercih edilmektedir. Bazı çalışmalarda solar tuz; Al_2O_3 (Hu vd., 2017; Muñoz-Sanchez vd., 2017), SiO_2 (Riazi vd., 2016; Gavarrell

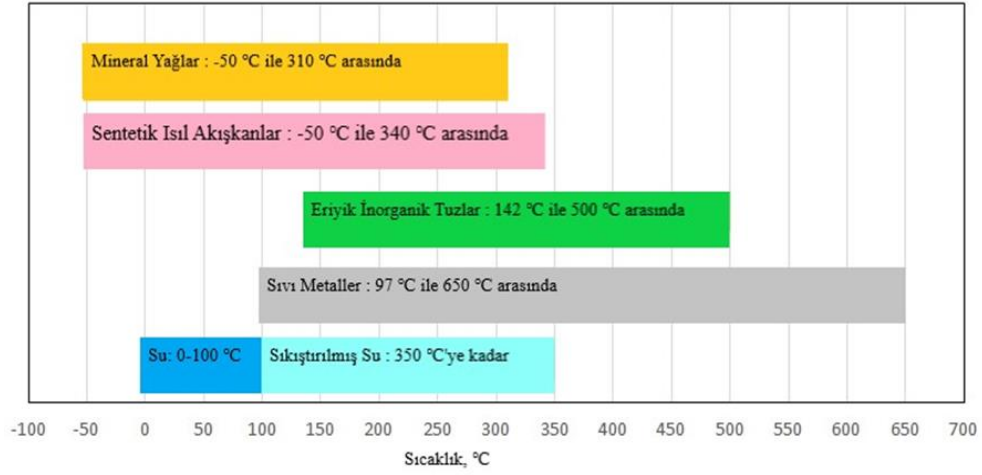
ve Fereres, 2012; Dudda ve Shin, 2012), CuO (Myers vd., 2016), TiO₂ (Lasfargues vd., 2015) ve grafen nanopelet (Xie vd., 2016) eklenmiştir. Awad ve çalışma arkadaşları solar tuza Fe₂O₃, TiO₂ ve CuO eklemiş ve analiz etmiştir. Ayrıca bor nitrür; Krishnam ve arkadaşlarının çalışmasında deiyonize suya, Zyla ve arkadaşlarının çalışmasında etilen glikola eklenirken İlhan ve arkadaşları tarafından ise etilen glikol, deiyonize su ve ikisinin hacimce %50-%50 karışımına eklenerek akışkanların ısı özelliklerinin artırılması hedeflenmiştir.

Solar tuz ve bor nitrür ile ilgili literatürde çalışmalar bulunsa da ikisinin bir arada kullanıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın özgünlüğü; solar tuz ile bor nitrürü bir araya getirmesinin yanı sıra bor oksit türlerinin de bu sektöre uygunluğunun incelenmesinden ileri gelmektedir. Çalışmada, baz akışkan olarak Solar tuz seçilmiştir. Solar tuzun geleneksel bileşimine (%60 NaNO₃ - %40 KNO₃) sadık kalınmış, bu akışkana 3 farklı bor bileşimi (amorf bor oksit, camsı bor oksit ve bor nitrür) 3'er farklı kütle oranlarında (%0,5, %1 ve %2) katılarak meydana gelen numunelerin kütle kaybı ve erime noktaları analiz edilmiştir.

Isı Taşıyıcı Akışkan (HTF)

Solar tuzun en çok kullanıldığı alan olan CSP sistemlerinde güneş enerjisini yoğunlaştırma ve soğurma metodu mutlaka bir güç bloku veya eşanjörde toplanan ısının tahliye edilmesi ile etkin bir şekilde çalışmaktadır. Güç blokunun verimi için yüksek çalışma sıcaklıklarına ulaşma gayesi ile geniş çalışma sıcaklığı menziline sahip ısı taşıyıcı akışkanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Buna ek olarak solar yoğunlaştırıcı çevrimler, tatbik edileceği sisteme uygun ısı taşıyıcı akışkanlardan seçilenin limitlerinde çalışacaktır. Örneğin; güç kulesi gibi noktasal odaklı sistemlerde 290°C ile 565°C arasında çalışan eriyik nitrat tuzları tercih edilirken doğrusal odaklı CSP santrallerinde ise 0°C'nin altından 400°C civarına ulaşan sıcaklık değerleri arasında çalışan termal yağlar kullanılmaktadır. Termal yağ esasında sentetik bir yağdır. Bu malzeme, 400°C civarında hidrojen üretimi sebebiyle ayrışmakta ve kararlılığını kaybetmektedir. Hidrojen oluşumu problemi, hidrojenin ısı toplama elemanı (HCE) içinde yayılması ve HCE ile cam tabaka arasındaki boşaltılmış alanı doldurması açısından sorun oluşturmaktadır. Söz konusu alandaki hidrojenin varlığı, ısı kayıpların artmasına yol açarak yalıtım kalitesini düşürmektedir (Siegel vd., 2011). Bu sebepten ötürü HTF olarak termal yağ kullanan sistemlerin çalışma sıcaklığı üst sınırları yaklaşık 400°C olarak

belirlenir. CSP sistemlerinin çalışma sıcaklığını 300-400°C seviyesinden paslanmaz çeliğin sürünme başlangıç sıcaklığı olan 560°C civarına kadar yükseltmek termodinamik verimi ciddi seviyelerde artıracaktır. Ancak, çok az sayıda akışkan madde yüksek sıcaklık uygulamaları için tercih edilebilir düzeydedir. Bazı ısı taşıyıcı akışkanların operasyonel sıcaklık aralıkları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Çeşitli Tipte HTF Malzemelerinin Çalışma Sıcaklık Aralıkları (PSU, 2021)

Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan malzemeler solar tuz karışımı, amorf bor oksit, camsı bor oksit ve bor nitrürdür.

a. Solar Tuz

Solar Tuz, modern CSP sistemlerinde yaygın olarak kullanılan ticari bir eriyik tuzdur. Bu ikili tuz karışımı ağırlıkça %60 NaNO₃ ve %40 KNO₃ bileşimlerine sahiptir. Solar tuzun en uygun çalışma sıcaklığı 260 °C ile 621 °C arasındadır. Sıcaklık düştükçe tuz karışımı 238°C’de kristalize olmaya başlamaktadır ve 221°C’de katılaşma tamamlanmaktadır (SQM, 2018).

Solar tuzun yoğunluk, ısı kapasitesi, dinamik viskozite ve ısıl iletkenlik özellikleri aşağıdaki (1), (2), (3) ve (4) numaralı eşitlikler ile hesaplanabilmektedir (SQM, 2018):

$$\text{Yoğunluk} = \rho = 2090 - 0,636 \times T \quad (1)$$

$$\text{Isı Kapasitesi} = c_p = 1443 + 0,172 \times T \quad (2)$$

$$\text{Din. Viskozite} = 22.714 - 0,12 \times T + (2.281 \times 10^{-4}) \times T^2 - (1.474 \times 10^{-7}) \times T^3 \quad (3)$$

$$\text{Isıl İletkenlik} = k = 0,443 + (1,9 \times 10^{-4}) \times T \quad (4)$$

b. Bor Oksitler (Amorf ve Camsı Bor Oksit)

Dibor trioksit olarak da adlandırılan bor oksit, amorf ile camsı form olmak üzere iki çeşit yapıya sahip kristal formda bulunabilmektedir. Kokusuz, sert, renksiz, camsı yapıya sahip bir katıdır ve genellikle borik asidin dehidrasyonu metodu ile elde edilmektedir. En yaygın kristal formu hegzagonal bor oksit, normal şartlarda kararlı halde bulunmaktadır. Bor oksidin diğer kristal hali ise daha az rastlanılan monoklinik bor oksit, normal şartlar altında termodinamik olarak kararlı değildir. Bu kristaller; sert, beyaz ve kokusuzdur. Cam, seramik, kimya, metalürji ve elektrik-elektronik sektörlerinde kullanım alanı bulmaktadır (Eti Maden, 2019a). Amorf ve camsı bor oksitler arasında ciddi farklılıklar olmasa da ısıl iletkenlik ve ısı kapasitesi gibi özellikler arasında farklılıklar olması sebebiyle her iki yapı da ayrı ayrı deneylerde kullanılmıştır. Kullanılan bor oksit çeşitlerinin karşılaştırmalı fiziksel özellikleri Tablo 1’de görsel halde sunulmuştur.

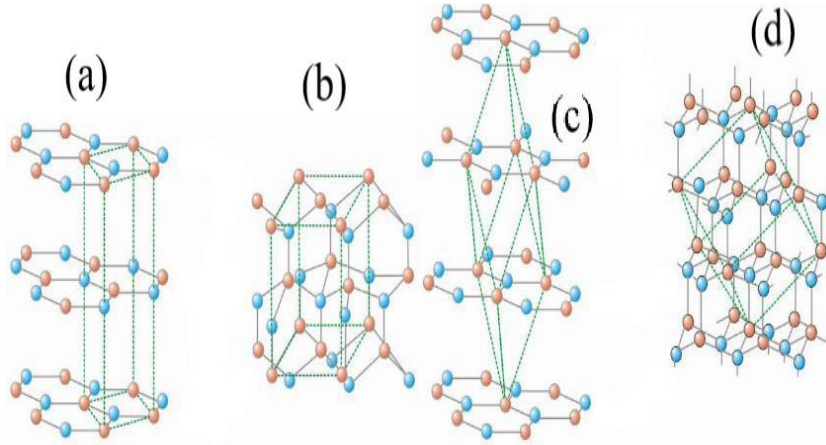
Tablo 1. Amorf ve Camsı Bor Oksitlerin Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması
(Eti Maden, 2019a; Eti Maden, 2019b)

		Amorf B ₂ O ₃	Camsı B ₂ O ₃
Özellik	Birimi		
Özgül Ağırlık	kg/m ³	1840	2170
Molekül Ağırlığı	kg/kmol	69,62	69,62
Erime Noktası	°C	450	450
Kaynama Noktası	°C	1860	1860
Isı Kapasitesi	kJ/kg.°C	18,6	16,2
Isıl İletkenlik	W/m.K	0,138	0,345

c. Hegzagonal Bor Nitrür

Bor nitrür (BN), oksit olmayan seramikler sınıfında olup, düşük yoğunluk, yüksek ısıl iletkenlik ve mükemmel kimyasal kararlılık gibi sahip olduğu kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikler nedeni ile elektronik, optik ve mekanik

sektörlerinde tercih edilmektedir (Lian vd., 2009; Shi vd.,2004). Kristal yapıları; grafitte benzer tabakalı bir yapıdaki hegzagonal BN (h-BN), yüksek basınç altında sentezlenen würtzit yapısındaki sıkı paket hegzagonal würtzitik BN (w-BN), yüksek sıcaklık-basınç şartları altında elde edilen elmas benzeri sıkı paket kübik yapıdaki kübik BN (c-BN) ve rombohedral grafit yapıya benzer rombohedral bor nitrür (r-BN)'dir (Alkoy, 1994; Mirkarimi vd.r, 1997). Bor nitrürün yapısal türleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu çalışmada bor nitrür katkısı olarak hegzagonal bor nitrür kullanılmıştır.



Şekil 2. Bor Nitrürün Yapıları: (a) h-BN, (b) w-BN, (c) r-BN, (d) c-BN (Top, 2016)

Fiziksel ve kimyasal yapı olarak grafitte benzerliğinden ötürü beyaz grafit olarak da isimlendirilen hegzagonal bor nitrür aynı zamanda en hafif seramik malzemedir. Yüksek ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, mükemmel yakın ısı şok direnci, yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, kimyasal olarak inert özelliği, yapışmaması, yağlayıcılık ve işlenebilirlik gibi özelliklerinden ötürü hegzagonal bor nitrür yüksek sıcaklık teknolojisi, kimya, metalürji ve elektronik sektörlerinde oldukça geniş skalada kullanım imkânlarına sahiptir.

Akışkan Hazırlama

Akışkan hazırlama, ısı taşıyıcı akışkan deneylerinin ilk aşamasıdır. Bu evrede kararlı bir akışkanın meydana getirilmesi son derece önemlidir. Kararsız akışkanlar iki fazlı akışa, dengesiz ısı transferine, çökelmeye veya çevrimin bazı bölümlerinde tıkanmaya yol açacaktır.

Tek aşamalı yöntem ve iki aşamalı yöntem akışkan hazırlama sürecinde en çok tercih edilen iki yöntemdir. Tek aşamalı yöntemde parçacıklar doğrudan baz sıvıya eklenir (Jamal-Abad vd., 2013). Tek adımlı işlem parçacık oksidasyonunu önlediği için tercih edilebilir bir yöntemdir (Yu vd., 2008). Bu yöntemde parçacık çökmesi en aza indirilerek ve sıvı kararlılığı artırılarak üretim maliyeti düşürülür (Lo vd., 2005). İki aşamalı yöntemde ise başlangıçta kimyasal, fiziksel, mekanik yöntemlerle kuru toz formuna getirilmiş olan parçacıklar, diğer malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Solangi vd., 2015). Bu yöntemde çökme riski olduğu için karıştırma işlemi ya da ultrasonikasyon yöntemi kullanılır (Chung vd., 2009). Kararlı akışkan oluşturmak için kullanılan yöntemler ve cihazlar arttığı için maliyet de artmaktadır. Bu sebeplerden dolayı bu çalışmada, akışkanlar tek adım yöntemi ile hazırlanmıştır.

Deneyin her adımına hâkim olmak adına baz akışkan olan solar tuz direkt temin edilmemiş ve KNO_3 ve $NaNO_3$ ayrı ayrı temin edilerek solar tuz üretilmiştir. Literatürdeki geleneksel solar tuz bileşimi göz önünde bulundurularak kütlece %60-%40 oranında karıştırılmıştır. Karıştırılan bu bileşim $400^\circ C$ 'de sıvı hale getirilerek birbirinin içinde daha homojen şekilde karışmaları sağlanmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta bu malzemelerin içinde bulunan nem de uzaklaştırılmıştır. Daha sonra katılaştıran malzeme önce havan ardından öğütücüler ile işleme tabi tutulmuş ve tekrardan toz haline gelmesi sağlanmıştır.

Karışım Hazırlama

Akışkan hazırlandıktan sonra ikinci adım olarak akışkana bor katkıları eklenerek karışım elde edilmesi süreci gerçekleştirilmiştir. Tablo 2'deki değerlere göre katkı maddeleri ile akışkan direkt olarak birbirlerine katılmış ve homojenliği sağlamak için kül fırınına gönderilmiştir. Kül fırınında sıvı hale geçen karışım literatürdeki çalışmalar göz önüne alınarak 2 saat bu fazda kalmış, sıcaklığı doğal taşınım koşulları altında oda sıcaklığına getirilmiştir. Katılaştıktan sonra yine havan + öğütücü vasıtasıyla toz haline getirilmiştir.

Tablo 2. Hazırlanan Numunelerin Kütlece Karışım Oranları

Numune No	Solar Tuz (Kütlece %)	Amorf B ₂ O ₃ (Kütlece %)	Camsı B ₂ O ₃ (Kütlece %)	h-BN (Kütlece %)
1	100	-	-	-
2	99,5	0,5	-	-
3	99	1	-	-
4	98	2	-	-
5	99,5	-	0,5	-
6	99	-	1	-
7	98	-	2	-
8	99,5	-	-	0,5
9	99	-	-	1
10	98	-	-	2

Yukarıda anlatılan adımlardan sonra numuneler deneye hazır hâle gelmiştir. Şekil 3'te karışım hazırlama safhalarının ilk aşamasına (a-bileşenlerin kütlece karışımı ve b-kül fırını safhası) ve Şekil 4'te ise karışım hazırlama safhalarının ikinci aşamasına (a-toz haline getirme ve b-numunelerin muhafaza altına alınması) ait görüntüler paylaşılmıştır.

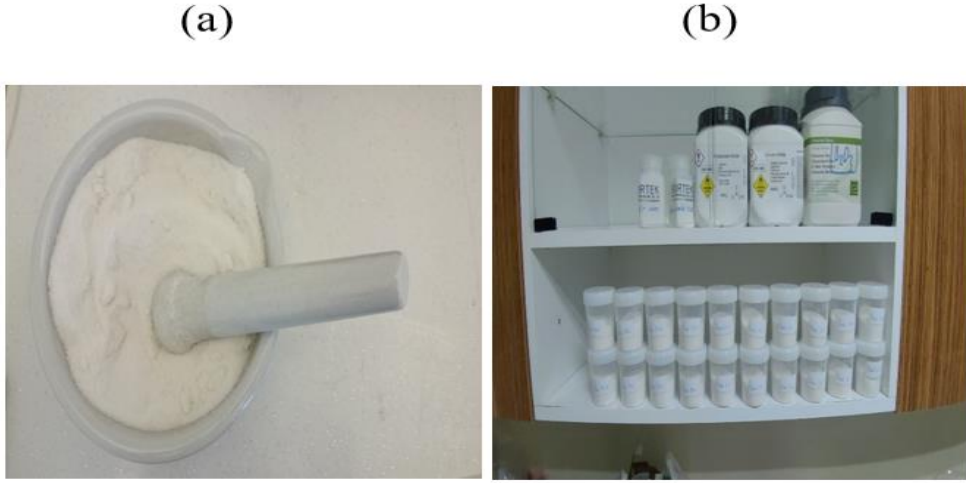
(a)



(b)



Şekil 3. Karışım Hazırlama Safhaları-I: (a) Bileşenlerin Uygun Kütlede Karıştırılması, (b) Karışımların Kül Fırınında Eritilmesi



Şekil 4. Karışım Hazırlama Safhaları-II: (a) Kül Fırınından Çıkan Bileşiklerin Toz Haline Getirilmesi, (b) Deneylere Hazır Hâle Getirilmiş Numuneler

Deneyler

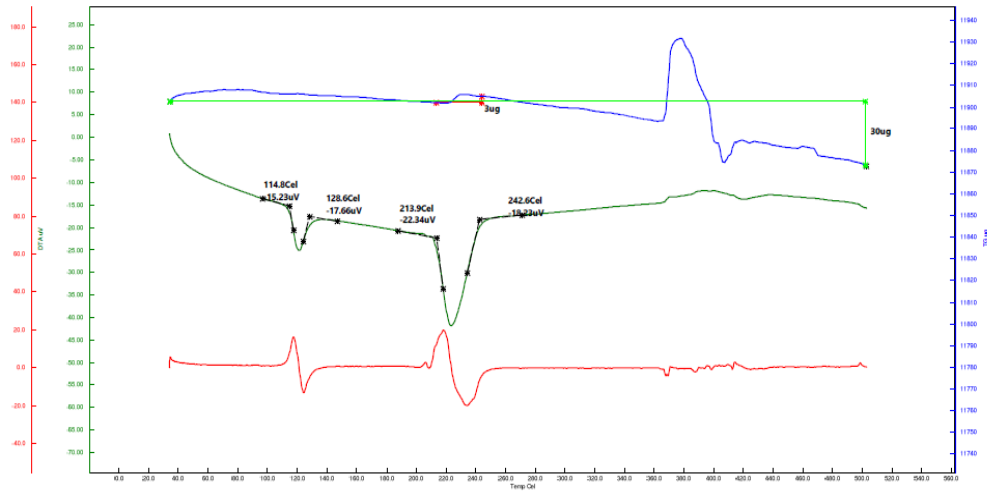
Deneyler, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında yer alan Hitachi STA 7300 adlı TGA cihazı ile analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 5). Numuneler 10°C/dakika ısıtma hızında 35–500°C sıcaklık aralığında ısıtılmıştır. Bu süreçte deney atmosferi olarak hava seçilmiştir. Deney süresince hassas algılayıcılar ile malzemenin kaybettiği kütle ölçülmüş, meydana gelen reaksiyonlar gözlenmiştir.



Şekil 5. Deneylerde Kullanılan TGA Cihazı

Deney Sonuçları

Deney sonuçları erime noktası ve kütle kaybı olarak iki alt başlıkta analiz edilmiştir. Analizler, cihazdan alınan grafiklerin irdelenmesi ile yapılmıştır. Örnek olarak referans numunenin (Numune-1) grafiği Şekil 6’da verilmiştir. Bu grafikte mavi eğri (en üstte olan), Termogravimetrik Analiz (TG) eğrisidir ve kütle kaybı analizinde bu eğri incelenir. TG skalası grafiğin sağ tarafında bulunmaktadır. Grafikte yeşil çizgi (ortada olan), Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) eğrisidir ve numunenin aldığı ya da verdiği enerjiyi ifade etmektedir. İki yerde enerjide dalgalanma görülmektedir. İlk dalgalanma solar tuzun karakteristik bir özelliği olan α - β Katı-Katı hal dönüşümüdür (Saranprabhu ve Rajan, 2019). İkinci dalgalanma ise katı-sıvı hal değişimi (erime) bölgesidir. Grafiğin sol tarafında DTA’nın ölçüsü bulunmaktadır. Kırmızı çizgi (en altta olan) ise Türetilmiş Diferansiyel Isıl Analiz (DDTA) analizidir ve kristalleşme, nem kaybı gibi detaylı analizler için kullanıldığından dolayı kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır. DDTA’nın ölçü değerleri ise solda DTA ölçeğinin daha ötesinde bulunmaktadır. Grafiğin altındaki ölçek ise $^{\circ}\text{C}$ cinsinden sıcaklık değerlerini temsil etmektedir.



Şekil 6. Numune-1'in TGA Grafiği

Erime Noktası Analizi

Erime noktası analizinde malzemenin erime aralıkları çıkarılmış ve deney çizelgelerinden yaklaşık erime noktaları tespit edilmiştir. Tablo 3'te de görüldüğü

üzere katkı maddelerinin erime noktasına etkisi oldukça zayıf kalmış ve erime noktası değerleri, referans numune olan 1. Numune değerlerine göre 2°C daha düşük ile 9°C daha yüksek sıcaklık aralığına yerleşmiştir. Özetle erime noktaları 215-226°C aralığına dağılmıştır. Referanstan düşük sadece iki numune vardır ve bu numuneler bor nitrür içermektedir. Bor nitrürün karışımdaki kütlece yüzdesi arttıkça erime noktasının düştüğü analiz edilmiştir. Amorf bor oksit içeren karışımlarda doğrusal bir sıcaklık hareketi gözlenmez iken camsı bor oksit miktarının artışının ise erime noktasını yükselttiği gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında bor oksit çeşitlerinin erime noktasının düşürülmesi için uygun katkı maddeleri olmadığı gözlenmiştir. Bor nitrürün, elde edilen veriler ışığında miktarı arttıkça karışımın erime noktasının düşürülmesi konusunda başarılı olduğu deneyden elde edilen sonuçlar ile tespit edilmiştir.

Tablo 3. Numunelerin Faz Değişim Sıcaklık Aralıkları ve Yaklaşık Değerleri

Numuneler	α - β Faz Değişimi Alt ve Üst Sınırları (°C)	α - β Faz Değişimi Ortalama Değeri (°C)	Erime Noktası Alt ve Üst Sınırları (°C)	Erime Noktası Yaklaşık Değeri (°C)
1	114,8 - 128,6	121,7	213,9 - 242,6	217
2	112,8 - 124,8	118,8	213,6 - 236,5	221
3	112,8 - 124,7	118,8	213,1 - 237,3	218
4	112,1 - 123,8	118,0	213,4 - 240,2	223
5	113,6 - 124,3	119,0	213,2 - 243,3	225
6	111,7 - 123,6	117,7	213,5 - 238,2	226
7	110,6 - 122,8	116,7	213,5 - 240,8	223
8	113,6 - 127,9	120,8	212,8 - 241,8	218
9	110,0 - 121,3	115,7	213,9 - 242,1	216
10	110,1 - 120,7	115,4	213,7 - 238,2	215

Kütle Kaybı Analizi

Tablo 4'teki değerler ışığında kütle kaybı analizi yapıldığında ise erime noktasında kütle kaybı yaklaşık olarak %0,0335 değerlerinde çıkmaktadır. Toplam kütle kaybı ise erime noktasının yaklaşık on katı olarak %0,3502 ortalama değerine ulaşmaktadır. Solar tuzdaki kütle kaybı yaklaşık 1/400 gibi düşük seviyelerdeyken kütlece %1 camsı B₂O₃ içeren numunedeki kayıp %1'i aşmaktadır. Katkı malzemeleri bazında incelediğimizde amorf B₂O₃ katkılı numunelerde kayıp referans malzemenin altında kaldığı için iyi bir performans sergilemiştir. Bor nitrür

içeren numunelerde de kayıplar oldukça düşük seviyelerde kalırken camsı B_2O_3 içeren numunelerde solar tuza göre %143 ile %299 arasında daha fazla kütle kaybı yaşanmıştır. Özetle, camsı B_2O_3 seçildiği takdirde kütle kaybının fazla olacağı, amorf B_2O_3 tercihinde referans değerlerine yakın sonuçlar elde edileceği ve bor nitrür kullanıldığında ise kütle kaybının referans akışkana göre daha düşük olacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 4. Numunelerin Erime Noktasında ve Dene Süresince Toplam Kütle Kaybı

Numuneler	Erime Noktasında Kütle Kaybı (μg)	Erime Noktasında Kütle Kaybı Oranı (%)	Toplam Kütle Kaybı (μg)	Toplam Kütle Kayıp Oranı (%)
1	3	0,025	30	0,251
2	7	0,058	2	0,017
3	5	0,058	28	0,327
4	4	0,048	19	0,213
5	2	0,033	37	0,610
6	5	0,048	104	1,003
7	2	0,019	71	0,664
8	-	0,000	3	0,029
9	3	0,046	16	0,245
10	-	0,000	9	0,143

Sonuç

Yapılan deneylerle erime noktası daha düşük, kütle kaybı daha az ve ısı kapasitesi daha yüksek bir malzeme arayışı motivasyonu ortaya konulmuştur. Erime noktası konusunda h-BN ve amorf B_2O_3 numuneleri iyi bir performans sergilemiştir. Kütle kaybı bazında da h-BN ve amorf B_2O_3 numuneleri solar tuza göre daha iyi sonuçlar ortaya koymuştur. Katkı maddelerinden biri tercih edilecek ise bor nitrür konusunda çalışmaların devam etmesi daha makul görülmektedir.

CSP santrallerine önerilmesi için bir akışkanın kütle kaybı ve erime noktası analizi yeterli değildir. Çalışma sıcaklığında; ısı kapasitesi, yoğunluk, viskozite, ısı iletkenlik katsayısı, buharlaşma basıncı gibi ısı transferi ve akışkanlar mekaniği temelli özelliklerin de analizi gerekmektedir. Bu analizlerin sonucunda en ideal akışkanın tespiti için daha detaylı bilgilere ulaşılabacaktır.

Öneriler

Bu çalışmada çeşitli bor katkılarının CSP sistemlerinde kullanılan bir ısı taşıyıcı akışkan olan solar tuzun ısı ve fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar analiz edildiğinde ise üstün özelliklerinden dolayı hegzagonal bor nitrürün yüksek konsantrasyonda en ideal davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Sonraki çalışmalar için bu bor bileşiğinin %5, %10 gibi daha yüksek konsantrasyonlarda termo-fiziksel özellikleri incelenmelidir. Ayrıca erime noktası ve kütle kaybı analizinde umut veren sonuçları sağlayan numunelerin ısı kapasitesi ve ısı iletkenlik katsayısı analizi de yapılmalıdır.

Extended Summary

Introduction

Heat transfer fluids (HTF) are used to provide the heat flow. As in different phases, there are also varieties that undergo phase change in the cycle like PCMs. Solar salt, a PCM, is a nitrate salt mixture that is in serious demand in CSP systems. The biggest disadvantage of solar salt is its high melting temperature. To reduce this value, researchers change the mixing ratio of solar salt as well as add various additives to improve its thermo-physical properties. In this study, solar salt was chosen as the base fluid. Amorphous boron oxide, glassy boron oxide and hexagonal boron nitride were used as additives. The aim of the study is creating added value for the country by increasing the usage areas of boron products.

Stages of Study

In the first step, solar salt components and additives were provided. In the next step, the mixture was prepared to be 60% NaNO_3 - 40% KNO_3 by adhering to the conventional mixing ratio of solar salt. Then, solar salt and additives were mixed respectively in the single step method. The mixtures were liquefied with the muffle furnace and then turned into powder form with a mortar + grinder processes.

After the fluid was prepared, melting point and mass loss analysis were performed in TGA device. Values were taken at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. in the temperature range of $35\text{-}500^\circ\text{C}$ and compared with each other. The first sample consisting of pure solar salt without additives was used as a reference sample.

Conclusion

As a result of the experiments, it has been observed that the solar salt mixture with boron nitride gives more preferable results than other additives. Also amorphous B_2O_3 performed better than the reference mixture. However, when the test results of glassy B_2O_3 were examined, it was understood that glassy B_2O_3 was not a suitable additive.

Kaynakça

Kitaplar

Çengel, Y. ve Boles, M. A. (2011). *Termodinamik, Mühendislik Yaklaşımıyla*. (Çev. Editörü A. Pınarbaşı), İzmir: Güven Kitabevi.

Makaleler

Awad, A., Navarro, H., Ding, Y., Wen, D. (2017). Thermal-Physical Properties of Nanoparticle-Seeded Nitrate Molten Salts, *Renewable Energy*, 120, 275-288.

Chung, S. J., Leonard, J. P., Nettleship, I., Lee, J. K., Soong, Y., and Martello, D. V., (2009). Characterization of ZnO Nanoparticle Suspension in Water: Effectiveness of Ultrasonic Dispersion. *Powder Technology*, 194 (1-2), 75-80.

Dudda, B., Shin, D. (2012). Investigation of Molten Salt Nanomaterials as Thermal Energy Storage in Concentrated Solar Power, *Proceedings of the ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, 813-818.

Gavarrell, P. G., Fereres, S. (2015). An Experimental Study of the Effect of SiO_2 Nanoparticles on the Phase Change Characteristics of KNO_3 - $NaNO_3$ Mixtures for Thermal Energy Storage, *Proceedings of the ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, 007-015.

González-Roubaud E, Pérez-Osorio D, Prieto C. (2017). Review of Commercial Thermal Energy Storage in Concentrated Solar Power Plants: Steam vs. Molten Salts. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 80, (Supplement C), 133–148.

- Hu, Y., He, Y., Zhang, Z., Wen, D. (2017). Effect of Al_2O_3 Nanoparticle Dispersion on the Specific Heat Capacity of a Eutectic Binary Nitrate Salt for Solar Power Applications, *Energy Conversion and Management*, 142, 366–373.
- İlhan, B., Kurt, M., Ertürk, H. (2016). Experimental Investigation of Heat Transfer Enhancement and Viscosity Change of hBN Nanofluids, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 77, 272-283.
- Jamal-Abad, M. T., Zamzamian, A., Dehghan, M. (2013). Experimental Studies on the Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics of Cu–Water and Al–Water Nanofluid in a Spiral Coil. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 47, 206–212.
- Krishnam, M., Bose, S., Das, C. (2016). Boron Nitride (BN) Nanofluids as Cooling Agent in Thermal Management System (TMS), *Applied Thermal Engineering* 106, 951-958.
- Lasfargues, M., Geng, Q., Cao, H., Ding, Y. (2015). Mechanical Dispersion of Nanoparticles and Its Effect on the Specific Heat Capacity of Impure Binary Nitrate Salt Mixtures, *Nanomaterials* 5(3), 1136-1146.
- Lian, J., Kim, T., Liu, X., Ma, J., Zheng, W. (2009). Ionothermal Synthesis of Turbostratic Boron Nitride Nanoflakes at Low Temperature. *The Journal of Physical Chemistry, C* 113, 9135-9140.
- Lo, C. H., Tsung, T. T., Chen, L. C., Su, C. H., Lin, H. M. (2005). Fabrication of Copper Oxide Nanofluid Using Submerged Arc Nanoparticles Synthesis System (SANSS). *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 313–320.
- Mirkarimi, P. B., McCarty, K. F., Medlin, D. L. (1997). Review of Advances in Cubic Boron Nitride Film Synthesis. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21 (2), 47-100.
- Muñoz-Sanchez, B., Maestre, J. N., Imbuluzqueta, G., Marañón, I., Iparraguirre-Torres, I., Garcia-Romero, A.M. (2017). A Precise Method to Measure the Specific Heat of Solar Salt-Based Nanofluids, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 129, 905-914.

- Myers, P. D. Jr., Alam, T. E., Kamal, R., Goswami, D. Y., Stefanakos, E. (2016). Nitrate Salts Doped with CuO Nanoparticles for Thermal Energy Storage with Improved Heat Transfer, *Applied Energy*, 165, 225–233.
- Riazi, H., Mesgari, S., Ahmed, N. A., Taylor, R. (2016). The Effect of Nanoparticle Morphology on the Specific Heat of Nanosalts, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 94, 254–261.
- Saranprabhu, M. K., Rajan, K. S. (2019). Enhancement of Solid-Phase Thermal Conductivity and Specific Heat of Solar Salt Through Addition of MWCNT: New Observations and Implications for Thermal Energy Storage, *Applied Nanoscience*, 9, 2117-2126.
- Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian Y., Yang, Z., Ma, J. (2004). Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (3), 721-724.
- Siegel, N. P., Bradshaw, R. W., Cordaro, J. B., Kruiuzenga, A. M., (2011). Thermophysical Property Measurement of Nitrate Salt Heat Transfer Fluids. *Proceedings of the ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability*, USA, 439-446.
- Solangi, K. H., Kazi, S. N., Luhur, M. R., Badarudin, A., Amiri, A., Sadri, R., Zubir, M. N. M, Gharehkhani S., Ten K. H. (2015). A Comprehensive Review of Thermo-Physical Properties and Convective Heat Transfer to Nanofluids. *Energy*, 89, 1065–1086.
- Xie, Q., Zhu, Q., Li, Y. (2016). Thermal Storage Properties of Molten Nitrate Salt-Based Nanofluids with Graphene Nanoplatelets, *Nanoscale Research Letters*, 11(306), 1-7.
- Yu, W., France, D. M., Routbort, J. L., Choi, S.U.S., (2008). Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements. *Heat Transfer Engineering*, 29 (5), 432-460.
- Zyla, G., Fal, J., Traciak, J., Gizowska, M., Perkowski, K. (2016). Huge Thermal Conductivity Enhancement in Boron Nitride – Ethylene Glycol Nanofluids, *Material Chemistry and Physics*, 180, 250-255.

Tezler

Alkoy, S. (1994). *Turbostratik Bor Nitrürün Kristalizasyon Davranışı ve Karakterizasyonu*, (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bayraktar, F. S. (2020). *Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi (CSP) Uygulamaları İçin Bor Katkılı Eriyik Tuzların Termal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Top, A. (2016). *Synthesis & Characterization of Boron Nitride Nanostructures and Application in Nanocomposites*. (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Elektronik Kaynaklar

Penn State University (PSU) (2021). *Utility Solar Power and Concentration, Fluid Storage*. <https://www.e-education.psu.edu/eme812/node/704> adresinden 02.09.2020 tarihinde alınmıştır.

SQM, (2018). *Thermo-Solar Salts*. <https://www.sqm.com/wp-content/uploads/2018/05/Solar-salts-Book-eng.pdf> adresinden 02.09.2020 tarihinde alınmıştır.

T. C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Eti Maden A. Ş. (Eti Maden), (2019a). *Bor Oksit – Camsı, Ürün Teknik Bilgi Formu*. <http://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/March2019/4-1-bor-oksit-camsi.pdf> adresinden 02.09.2020 tarihinde alınmıştır.

T. C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Eti Maden A. Ş. (Eti Maden), (2019b). *Bor Oksit – Gözenekli, Ürün Teknik Bilgi Formu*. <http://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/March2019/4-2-bor-oksit-gozenekli.pdf> adresinden 02.09.2020 tarihinde alınmıştır.