

**ÇORUM OSMANCIK MANGAN CEVHERİNİN ÇEŞİTLİ
İNDİRGEYİCİLER KULLANILARAK SÜLFÜRİK ASİT
ÇÖZELTİSİNDE ÖZÜTLENMESİ**

**LEACHING OF ÇORUM OSMANCIK MANGANESE ORE
USING SOME REDUCTANTS IN SULPHURIC ACID
SOLUTION**

Ezgi DABBAĞ

Prof. Dr. B. Tülay DURUSOY

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

2014

EZGİ DABBAĞ'ın hazırladığı “**Çorum Osmancık Mangan Cevherinin Çeşitli İndirgeyiciler Kullanılarak Sülfürik Asit Çözeltisinde Özütlenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

Danışman

Prof. Dr. Tülay DURUSOY

Üye

Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN

Üye

Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Selis ÖNEL

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Aileme ve Can ŞAYAN'a İthafı,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

Ezgi DABBAĞ

ÖZET

ÇORUM OSMANCIK MANGAN CEVHERİNİN ÇEŞİTLİ İNDİRGEYİCİLER KULLANILARAK SÜLFÜRİK ASİT ÇÖZELTİSİNDE ÖZÜTLENMESİ

Ezgi DABBAĞ

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. B. Tülay DURUSOY

Haziran 2014, 114 sayfa

Sunulan yüksek lisans tez çalışmasında; Çorum Osmancık mangan cevherinin pamuk sapı ve şeker pancarı küspesi kullanılarak özütlenmesi sonucunda cevherdeki mangan ve demir verimleri incelenmiştir.

Yapılacak deneysel çalışma için değiştirilecek parametreler sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve H_2SO_4 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 40-80 °C aralığında, indirgeyici miktarı 0-0.1 g aralığında, özütleme süresi 60-360 dk aralığında ve H_2SO_4 konsantrasyonu 1-5 M aralığında olacak şekilde özütleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Box-Wilson deney tasarım yöntemiyle deneylerin hangi noktalarda gerçekleştirileceği belirlenmiştir. Deneyler çalkalayıcılı sıcak su banyosunda gerçekleştirilmiş ve elde edilen örnekler AAS cihazı kullanılarak mangan ve demir miktarları analiz edilmiştir.

Pamuk sapıyla gerçekleştirilen özütleme işleminde mangan % 82 verimle kazanılmıştır. Bu koşullarda demir veriminin ise % 38 olduğu bulunmuştur. Pamuk sapıyla yapılan özütleme işleminde demirin minimum olduğu optimum koşullar da bulunmuş ve buna göre demir

% 23 verimle elde edilirken mangan verimi % 76 olarak bulunmuştur.

Ekonomik koşullar gözönünde bulundurularak sıcaklığın minimize edildiği durumda mangan verimi % 79, çevresel etkileri göz önünde bulundurarak H₂SO₄ konsantrasyonu minimize edildiğinde ise mangan verimi % 80 olarak elde edilmiştir.

Şeker pancarı küspesiyle gerçekleştirilen özütleme işleminde mangan % 78 verimle kazanılmıştır. Bu koşullarda demir veriminin ise % 47 olduğu bulunmuştur. Şeker pancarı küspesiyle yapılan özütleme işleminde demirin minimum olduğu optimum koşullar bulunmuş ve buna göre demir % 28 verimle elde edilirken mangan verimi % 66 olarak bulunmuştur.

Ekonomik koşullar gözönünde bulundurularak sıcaklığın minimize edildiği durumda mangan verimi % 75, çevresel etkileri göz önünde bulundurarak H₂SO₄ konsantrasyonunu minimize edildiğinde ise mangan verimi % 68 olarak bulunmuştur.

Mangan cevherinin pamuk sapı ve şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda elde edilen çözeltideki kütlece % Mn ve % Fe miktarları hesaplandığında başlangıçta cevherde % 54 civarında bulunan manganın % 95'e kadar çıkarılabildiği görülmüştür.

Pamuk sapı ve şeker pancarı küspesiyle yapılan özütleme sonuçları karşılaştırıldığında pamuk sapıyla özütleme işlemi sonucunda mangan veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Demir verimi ise pamuk sapı ve şeker pancarı küspesiyle özütleme işlemi sonucunda yaklaşık olarak aynı değerlere indirilebilmektedir. Bu nedenle Çorum Osmançık mangan cevherinin sülfürik asit çözeltisiyle özütlenmesinde pamuk sapının daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Manganez Cevheri, Pamuk Sapı, Şeker Pancarı Küspesi, Özütleme, Box-Wilson Deney Tasarımı, Yanıt Yüzey Metodu

ABSTRACT

LEACHING OF ÇORUM OSMANCIK MANGANESE ORE USING SOME REDUCTANTS IN SULPHURIC ACID SOLUTION

Ezgi DABBAĞ

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. B. Tülay DURUSOY

June 2014, 114 pages

In presented master of science thesis study; it was obtained efficiencies of manganese and iron during leaching of Çorum Osmancık Manganese ore using cane pulp and cotton stalk in sulfuric acid medium.

For experimental study, it was determined parameters as leaching temperature, amount of reduction agent, leaching time and acid concentration. Leaching experiments were carried out 40-80 °C temperature, 0-0.1 g reduction agent, 60-360 dk time of leaching and 1-5 M H₂SO₄ concentration. It was determined experimental points using Box-Wilson experimental design method. Experiments were carried out in thermostatically controlled water bath and concentrations of manganese and iron during the leaching process were measured by Atomin Absorbtion Spectrofotometer (AAS).

Leaching efficiency of manganese which was carried out using cotton stalk as a reduction agent is 82 %. In these conditions, efficiency of iron is 38 %. Leaching process which was carried out using cotton stalk, optimum conditions to obtain minimum iron was determined as 23 %. In these conditions efficiency of manganese was determined as 76 %.

Economic conditions was taken into consideration, at minimum temperature efficiency of manganese was determined 79 %. Environmental effects was taken into considerations at minimum H_2SO_4 concentration, efficiency of manganese was determined 80 %.

Leaching efficiency of manganese which was carried out using cane pulp as reduction agent is 78 %. In these conditions efficiency of iron is 47 %. Leaching process which is carried out using cane pulp, optimum conditions to obtain minimum iron was determined as 28 %. In these conditions manganese efficiency was determined 66 %.

Economic conditons was taken into consideration at minimum temperature, efficiency of manganese was determined 75 %. Environmental effects was taken into consideration at minimum H_2SO_4 concentraiton, efficiency of manganese was determined 68 %.

When it was calculated mass percent of manganese and iron after leaching process using cotton stalk and cane pulp, it was observed 95 % manganese which was initially 54 %.

When it was compared leaching processes which has been demonstrated using cotton stalk and cane pulp, efficiency of manganese during leaching which was carried out using cotton stalk was higher than cane pulp. On the other hand, efficiency of iron during leaching process which was carried out cotton stalk and cane pulp were approximately same values.

Therefore, it was determined cotton stalk as reduction agent is better for leaching of Çorum Osmancık manganese ore in H_2SO_4 medium

Keywords: Manganese ore, cotton stalk, cane pulp, leaching, Box-Wilson Experimental Design Method, Responce Surface Method

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince akademik bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman yardımcı olan, her konuda yol gösteren, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımıdaki yönlendirmeleri ve pozitif yaklaşımından dolayı her zaman minnettar olacağım çok değerli hocam Prof. Dr. Tülay DURUSOY'a,

Her türlü olanağından yararlandığım Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne ve bölüm başkanı değerli hocam Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya,

Akademik ve hayat tecrübeleriyle hayatıma ışık tutan, her konuda, her koşulda pozitif yaklaşımlarıyla motive eden çok değerli hocam Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ'a,

Deneyletim sonucunda elde ettiğim numunelerimin analizini yapan ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Uzman Duygu GÜLAY'a,

Mangan cevherini temin ettiğimiz Çorum Osmancık'da bulunan Gökgöz Madencilik'e,

Cevher analizlerimin yapılmasında yardımcı olan, ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım başta Kimyager Bülent ÖZERCAN olmak üzere MTA Analitik Kimya Laboratuvarı çalışanlarına,

Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan her konuda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli araştırma görevlisi arkadaşlarım, Dr. Hande ÜNSAL, Hande GÜNNAN YÜCEL, Gökçe Dicle KALAYCIOĞLU, Bilginur ÇANKAYA, Yasemin GÜNAYDIN, Erdem Alp, Gökçe DİLLİ'ye,

Yüksek lisans eğitimim süresince birlikte olduğum değerli arkadaşlarım Serdar SÜRAT, Gülşah ARSLAN, Ceren DEMİRTAŞ, Ebru DOĞANGÜN, Tolga Nail SEVİNDİK, Gamze YILDIZ, Gizem AKBULUT ALTUNAL'a,

Her zaman yardım ve destekleriyle yanımda olan, tez sürecimde de hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, güler yüzü, anlayışı ve sevgisiyle tüm zor zamanlarımı kolaylaştıran ve beni motive eden çok değerli arkadaşım Can ŞAYAN'a,

Hayatımın her aşamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen, hep daha ileriye ulaşmam için uğraşan ve destek olan annem Memnune DABBAĞ, babam Can DABBAĞ ve abim Cenani DABBAĞ'a,

Sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ezgi DABBAĞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Mangan.....	3
2.1.1. Manganın Özellikleri.....	3
2.1.2. Mangan Mineralleri.....	3
2.1.3. Mangan Cevher Yatakları.....	5
2.1.4. Manganın Ekonomik Önemi.....	6
2.1.5. Manganın Kullanım Alanları.....	8
2.2. Özütleme (Leaching) Prosesleri.....	11
2.2.1. Yığma Özütlemesi.....	11
2.2.2. Yığın Özütlemesi.....	12
2.2.3. Yerinde Özütleme.....	12
2.2.4. Tank Özütlemesi.....	12
2.3. Box-Wilson Deney Planlama Yöntemi.....	13
2.4. İstatistiksel Analiz.....	20
2.4.1. Örneklem.....	20
2.4.2. Korelasyon Katsayısı.....	20
2.4.3. Regresyon (Tanımlayıcılık) Katsayısı (R^2).....	21
2.4.4. Varyans Analizi (ANOVA).....	21
2.4.5. Düzeltilmiş Belirlilik Katsayısı.....	21
2.4.6. Beklenen Değer.....	22
2.4.7. F Testi.....	22
2.4.8. Kareler Toplamı.....	22
2.4.9. Kareler Ortalaması.....	22

2.5. Literatür Özeti.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. Cehver Tanımlama	26
3.2. Biyokütle Tanımlama	28
3.2.1. Pamuk Sapının Tanımlanması	28
3.2.2. Şeker Pancarı Küspesinin Tanımlanması	28
3.3. Özütleme Deneyleri ve Ürün Analizi	29
3.4. Deney Algoritması.....	31
4. Deneysel Sonuçlar	33
4.1. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı Kullanılarak Özütlenmesi.....	33
4.1.1. Mangan Özütleme Deney Sonuçları.....	33
4.1.2. Mangan Özütlenmesi Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi.....	33
4.1.3. Belirlenen Modelin İstatistiksel Analizi	47
4.1.4. Demir Özütlenmesi Deney Sonuçları	49
4.1.5. Demir Özütlenmesi Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi.....	49
4.1.6. Belirlenen modelin İstatistik Analizi.....	63
4.1.7. Koşulların Optimizasyonu	67
4.2. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi Kullanılarak Özütlenmesiyle Elde Edilen Deneysel Sonuçlar	69
4.2.1. Mangan Sonuçları.....	69
4.2.2. Mangan Özütlenmesi Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi.....	69
4.2.3. Belirlenen Modelin İstatistik Analizi	82
4.2.4. Demir Özütlenmesi Deney Sonuçları	84
4.2.5. Demir Özütlenmesi Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi.....	84

4.2.6. Belirlenen modelin İstatistik Analizi.....	98
4.2.7. Koşulların Optimizasyonu.....	101
5. Sonuçlar ve Tartışma.....	104
6. Kaynaklar.....	109
Ekler	111
Ek 1: 4 Bağımsız Değişken İçin Deney Tasarımı.....	111
Ek 2: Mangan Cevherinin Özütleme Verim Hesabı	112
ÖZGEÇMİŞ.....	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Manganın Fiziksel Özellikleri	3
Çizelge 2.2. Önemli Mangan Mineralleri	4
Çizelge 2.3. Metalurjik Mangan Cevheri İçin İstenen Cevher İçeriği.....	6
Çizelge 2.4. Dünya Mangan Üretimi ve Rezervleri	10
Çizelge 2.5. Türkiye Mangan Cevheri Rezervleri.....	11
Çizelge 2.6. Dört Değişken İçin Eksen, Etken ve Merkez Noktaları	17
Çizelge 2.7. Dört Faktörlü İkinci Dereceden Plan Matrisi	18
Çizelge 3.1. Mangan Cevheri XRF Analizi Sonuçları	26
Çizelge 3.2. Pamuk Sapı Tanımlama Analizleri.....	28
Çizelge 3.3. Şeker Pancarı Küspesi Kısa Analiz	29
Çizelge 3.4. Şeker Pancarı Küspesi Elementel Analiz	29
Çizelge 3.5. Şeker Pancarı Küspe Külü Kimyasal Analizi.....	29
Çizelge 3.6. Deneysel Tasarım Değişkenleri Seviye ve Aralıkları	31
Çizelge 3.7. Deneysel Tasarım Matrisinin Gerçek Değerleri.....	32
Çizelge 4.1. Model Uygunsuzluğu Testine Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi ..	33
Çizelge 4.2. Planlanan Deney Tasarımına Göre Yapılan Deneyler Sonucundaki Mangan Verimleri.....	34
Çizelge 4.3. Düzeltilmiş ve Tahminlenmiş Korelasyon Katsayısına Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi	35
Çizelge 4.4. Deney Verilerine Uygun Fonksiyon Eğrisinin Korelasyon Katsayısına ve Model Uygunsuzluğu Testine Göre Seçilmesi	35
Çizelge 4.5. Mangan Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri	37
Çizelge 4.6. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütleme İçin Optimum Koşullar	38
Çizelge 4.7. Anova Testi Analizi.....	48

Çizelge 4.8. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri.....	49
Çizelge 4.9. Planlanan Deney Tasarımına Göre Yapılan Deneyler Sonucundaki Demirin Verimi.....	50
Çizelge 4.10. Model Uygunsuzluğu Testine Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi	51
Çizelge 4.11. Düzeltilmiş ve Beklenen Korelasyon Katsayısına Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi.....	51
Çizelge 4.12. Deney Verilerine Uygun Fonksiyon Eğrisinin Korelasyon Katsayısına Göre Belirlenmesi.....	52
Çizelge 4.13. Demir Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri	53
Çizelge 4.14. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar.....	54
Çizelge 4.15. Anova Testi Analizi.....	64
Çizelge 4.16. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri.....	65
Çizelge 4.17. Mangan Cevherinin Pamuk Sapıyla Özütleme Sonucunda Elde Edilen Çözümlerdeki % Mangan ve Demir Miktarları	66
Çizelge 4.18. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütleme İçin Optimum Koşullar	67
Çizelge 4.19. Mangan Cevherinin Daha Düşük Sıcaklıkta Özütleme İçin Optimum Koşullar	67
Çizelge 4.20. Mangan Cevherinin Daha Düşük Konsantrasyonda Asit Kullanılarak Özütleme İçin Optimum Koşullar.....	67
Çizelge 4.21. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar.....	68
Çizelge 4.22. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar	68
Çizelge 4.23. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar	68
Çizelge 4.24. Mangan Cevherinin Pamuk Sapıyla Özütleme Sonucunda Modelden Hesaplanan Optimum Koşulların Deneysel Olarak Doğrulanması.....	69
Çizelge 4.25. Planlanan Deney Tasarımına Göre Yapılan Deneyler Sonucundaki Manganın Verimi.....	70
Çizelge 4.26. Düzeltilmiş ve Tahminlenmiş Korelasyon Katsayısına Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi.....	71

Çizelge 4.27. Mangan Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri	72
Çizelge 4.28. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar	73
Çizelge 4.29. Anova Testi Analizi.....	83
Çizelge 4.30. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri.....	84
Çizelge 4.32. Model Uygunsuzluğu Testine Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi	84
Çizelge 4.31. Planlanan Deney Tasarımına Göre Yapılan Deneyler Sonucundaki Demirin Verimi.....	85
Çizelge 4.33. Düzeltilmiş ve Beklenen Korelasyon Katsayısına Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi.....	86
Çizelge 4.34. Deney Verilerine Uygun Fonksiyon Eğrisinin Korelasyon Katsayısına Göre Belirlenmesi.....	87
Çizelge 4.35. Demir Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri	88
Çizelge 4.36. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar.....	89
Çizelge 4.37. Anova Testi Analizi.....	99
Çizelge 4.38. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri.....	99
Çizelge 4.39. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesiyle Özütlenmesi Sonucunda Elde Edilen Çözeltideki % Mangan ve Demir Miktarları.....	100
Çizelge 4.40. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar	101
Çizelge 4.41. Mangan Cevherinin Daha Düşük Sıcaklıkta Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar	101
Çizelge 4.42. Mangan Cevherinin Daha Düşük Konsantrasyonda Asitle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar	102
Çizelge 4.43. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar.....	102
Çizelge 4.44. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar	102
Çizelge 4.45. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar	103

Çizelge 4.46. Mangan Cevherinin Pamuk Sapıyla Öüztlenmesi Sonucunda Modelden Hesaplanan Optimum Koşulların Deneysel Olarak Doğrulanması.....	103
--	-----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Ölçülen Değerin (Y) Bağımsız Değişkenlerin (X_1 , X_2) Fonksiyonu Olarak Üç Boyutlu Gösterimi	19
Şekil 3.1. XRD Analiz Grafiği	27
Şekil 3.1. Deneysel Yöntem Akış Şeması	30
Şekil 4.1. Mangan Cevherinin Özütlenmesi Sonucu Mangan Veriminin Deneysel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması	38
Şekil 4.2. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi.....	39
Şekil 4.3. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	39
Şekil 4.4. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi	40
Şekil 4.5. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	40
Şekil 4.6. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi.....	41
Şekil 4.7. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	41
Şekil 4.8. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi	42
Şekil 4.9. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	42
Şekil 4.10. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi.....	43
Şekil 4.11. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	43
Şekil 4.12. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi.....	44
Şekil 4.13. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	44

Şekil 4.14. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklığın Mangan Verimine Etkisi.....	45
Şekil 4.15. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi.....	46
Şekil 4.16. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi.....	46
Şekil 4.17. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi.....	47
Şekil 4.18. Mangan Cevherinin Özütlenmesi Sonucu Demir Konsantrasyonunun Deneysel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması	54
Şekil 4.19. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve indirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi	55
Şekil 4.20. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve indirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	55
Şekil 4.21. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi	56
Şekil 4.22. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	56
Şekil 4.23. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi.....	57
Şekil 4.24. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	57
Şekil 4.25. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi.....	58
Şekil 4.26. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	58
Şekil 4.27. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi.....	59
Şekil 4.28. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	59
Şekil 4.29. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi.....	60
Şekil 4.30. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	60

Şekil 4.31. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklığın Demir Verimine Etkisi.....	61
Şekil 4.32. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi	62
Şekil 4.33. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi.....	62
Şekil 4.34. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi	63
Şekil 4.35. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesiyle Özütlenmesi Sonucu Mangan Konsantrasyonunun Deneysel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.36. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi	74
Şekil 4.37. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi.....	74
Şekil 4.38. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi	75
Şekil 4.39. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	75
Şekil 4.40. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi.....	76
Şekil 4.41. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	76
Şekil 4.42. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi	77
Şekil 4.43. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi.....	77
Şekil 4.44. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi	78
Şekil 4.45. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi.....	78
Şekil 4.46. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi	79

Şekil 4.47. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi.....	79
Şekil 4.48. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Sıcaklığın Mangan Verimine Etkisi.....	80
Şekil 4.49. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi.....	81
Şekil 4.50. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi	81
Şekil 4.51. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi.....	82
Şekil 4.52. Mangan Cevherinin Özütlennmesi Sonucu Demir Konsantrasyonunun Deneysel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması	89
Şekil 4.53. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi	90
Şekil 4.54. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	90
Şekil 4.55. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi	91
Şekil 4.56. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	91
Şekil 4.57. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi.....	92
Şekil 4.58. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi	92
Şekil 4.59. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi	93
Şekil 4.60. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi.....	93
Şekil 4.61. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi	94
Şekil 4.62. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi.....	94
Şekil 4.63. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesti ile Özütlennmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi	95

Şekil 4.64. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesi ile Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi.....	95
Şekil 4.65. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesi ile Özütleme Süresinde Sıcaklığın Demir Verimine Etkisi.....	96
Şekil 4.66. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesi ile Özütleme Süresinde İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi	97
Şekil 4.67. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesi ile Özütleme Süresinde Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi	97
Şekil 4.68. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı KÜspesi ile Özütleme Süresinde Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

R	Korelasyon Katsayısı
r^2	Regresyon Katsayısı

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ANOVA	Analysis of Variance (Varyans Analizi)
ATAL	Ankara Teknoloji Araştırma Laboratuvarı
GAP	Güneydoğu Anadolu Projesi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
RSM	Response Surface Methodology (Cevap Yüzey Yöntemi)
XRD	X-ray Diffraction
XRF	X-ray Fluorescence

1.GİRİŞ

Mangan birçok alanda kullanılan önemli bir cevherdir. Türkiye mangan potansiyeli olarak % 0.11'lik bir paya sahiptir. Dünyada ve Türkiye'de üretilen mangan cevherinin büyük bölümü demir-çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Özellikle çelik üretiminde ürünün özelliklerini geliştirmek için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çelik içinde çözülmüş olarak bulunan ve ürünün gözenekli bir yapıda olmasına yol açan oksijen gazı az miktarda mangan ilavesiyle giderilebilmektedir. Ayrıca kükürt çeliğin sıcakken daha kırılğan olmasına yol açar ve mangan katıldığında kükürtle birleşerek çeliğin kırılğan olmasını önler. Bunun yanısıra mangan batarya sanayi ve kimya sanayide çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Fakat Türkiye'de bulunan mangan yataklarında mangan tenörü fazla yüksek değildir. Yurdumuzdaki mangan oksit cevherlerinin ortalama Mn içeriği %30-35 civarındadır. Türkiye hiçbir zaman ve hiçbir şekilde rekabet şansına sahip değildir. Bu nedenle Türkiye'nin öncelikle kendi mangan gereksinimini kendi karşılamak amacına yönelmesi gerekmektedir. Bu nedenle düşük tenörlü mangan cevherinin zenginleştirilmesi gerekmektedir.

Mangan konsantrelerini zenginleştirmekteki amaçlar; Mn tenörünü ve Mn-Fe oranını yükseltmek ve istenilmeyen zararlı elementleri (fosfor, silis, Al_2O_3 , Cu, Zn, Pb, As) konsantreden uzaklaştırmaktır. Bu nedenle mangan cevherinin pamuk sapı, mısır sapı gibi indirgeyiciler kullanılarak özütlenmesiyle mangan cevheri zenginleştirilmektedir.

Dünya'nın pamuk ihtiyacının % 85'ini karşılayan sekiz ülkeden biri olan Türkiye için pamuk, en önemli tarım ürünlerinden biridir. Pamuk her yerde tekstil hammaddesi olarak ve pamukyağı üretimi amaçlı kullanılmaktadır. Her yıl büyük oranda oluşan pamuk atıklarının bulunabilirliğinin kolay olması, atık madde azaltımının gerçekleştirilebileceği ve maliyetinin düşük olması sebebiyle indirgeyici olarak kullanılacak önemli bir potansiyel kaynak olduğu görülmektedir.

Türkiye şeker pancarından şeker üretiminde dünya ülkeleri arasında önemli bir sırada yer almaktadır. Şeker pancarından şeker elde edilmesi sonucunda açığa çıkan şeker pancarı küspesi kolay bulunabilir olması, atık madde azaltımı için önemli oluşu ve maliyetinin düşük olması sebebiyle indirgeyici olarak kullanılacak önemli bir diğer potansiyel kaynaktır. Box-Wilson Deney Tasarım Yöntemi, deneysel tasarımla istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren bir yöntemdir. Problemlerin modellenmesini ve analizini içerir. Bütün

değişkenlerin aynı anda değişimine bakılmasından dolayı bu istatistiksel yöntem diğerlerine göre daha üstündür. Deney sayısı az, doğruluğu ise fazladır. Bu yöntem en çok bilgiye ulaşılabilecek noktalarda deney yapılmasını sağlar.

Bu tez çalışmasında, Çorum Osmançık Mangan Cevherinin indirgeyici olarak pamuk sapı ve şeker pancarı küspesi kullanılmasıyla sülfürik asit çözeltisinde özütlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için yapılacak deneylerin belirlenmesi ve istatistiksel analizinin yapılması için Box-Wilson tasarım yöntemi kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Mangan

2.1.1. Manganın Özellikleri

Mangan(ez) periyodik tablonun 7-B grubunda bulunan ve atom numarası 25 olan metal özelliği taşıyan sert ve kırılğan bir elementtir. Manganın en yaygın izotopları ^{51}Mn , ^{52}Mn , ^{54}Mn , ^{55}Mn , ^{56}Mn 'dir. Ancak yalnızca ^{55}Mn doğada kararlı halde bulunur. +2, +3, +4 ve +7 değerliklerinde bulunur [1].

Manganın bazı fiziksel özellikleri çizelge 2.1'de verilmiştir

Çizelge 2.1. Manganın Fiziksel Özellikleri [2]

Erime Noktası °C	1245
Kaynama Noktası °C	2150
Atom Ağırlığı	54.938
Yoğunluk g/cm ³ (20 °C'de)	7.43
Özgül Isı (cal/g) (25.2 °C'de)	0.115
Gizli Isı (cal/g)	63.7
Lineer Genleşme Katsayısı, (0-100 °C)	22×10^{-6}
Sertlik, mohs	5.0
Sıkıştırılabilirlik	8.4×10^{-7}
Buharlaşma Isısı, cal/g	53700
Standart Elektrot Potansiyeli, V	1.134
Manyetik Hassasiyet, cgs	8×10^{-6}

2.1.2. Mangan Mineralleri

Mangan cevheri içerdiği mangan miktarına göre sınıflandırılabilir. Bunlar, mangan cevheri, demirli mangan ve manganlı demir cevheri şeklinde isimlendirilir. "U.S Bureau of Mines" a göre en az % 35 mangan içeren cevhere mangan cevheri denir. % 10-35 arasında mangan içerenlere demirli mangan ve % 5-10 arasında mangan içeren cevhere manganlı demir cevheri adı verilmektedir. Endüstride % 2 alt sınır tenörlü manganlı demir cevheri kullanılmaktadır [3].

Ayrıca kullanım alanlarına göre mangan cevheri 3 ana gruba ayrılır.

1. Metalurjik mangan cevheri (% 48-50 Mn içerir)
2. Batarya sanayi mangan cevheri (% 78-85 Mn içerir)
3. Kimya sanayi mangan cevheri (% 74-84 MnO₂ içerir) [3]

Mangan cevheri parça halinde veya öğütülmüş olarak, konsantre olmuş, kalsine edilmiş, sinterlenmiş veya peletlenmiş şekillerde satılır. Doğal halde ocaktan çıkarılmış, hiçbir işleme tabi tutulmamış cevher tüvenan cevher olarak adlandırılır. Çapı 6 mm ya da daha büyük parçaları içeren cevher parça cevher, çapı 6 mm'den daha küçük parçalar içeren cevher ise toz cevher olarak adlandırılır [3].

Mangan kullanım alanlarında ferromangan, silikomagan, metalik mangan gibi adlarla tanımlanır.

Doğada bileşiminde mangan bulunan 300'den fazla mineral vardır. Bu minerallerden bazıları Çizelge 2.2'de verilmiştir [3].

Çizelge 2.2. Önemli Mangan Mineralleri [3]

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	Mn %	Sertlik	Yoğunluk ton/m ³
Pirolüsit	MnO ₂	Çelik grisi-Siyah	63.2	6.0-7.0	5.0
Ramsdellit	MnO ₂	Koyu gri-Siyah	63	3.0	4.7
Polianit	MnO ₂	Siyah- Çelik grisi	...	6.0-6.5	5.0
Manganit	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	Siyah- Çelik grisi	62	4.0	4.3
Kriptomelan	KMn ₈ O ₁₆	Siyah- Çelik grisi	45-60	5.0-6.0	4.3
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₈ .2H ₂ O	Siyah- Koyu gri	35-60	5.0-6.0	4.4-4.7
Hausmanit	Mn ₂ O ₄	Kahverengi- Siyah	72	4.8	4.7-5.0
Braunit	3Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	Kahverengi- Siyah	50-60	6.0-6.5	4.7-4.9
Bixbit	(Mn, Fe) ₂ O ₃	Siyah	30-40	6.0	5.0
Jakopsit	MnFe ₂ O ₄	Siyah	24	6.0	4.8
Hollandit	BaMn ₈ O ₁₆	Siyah- Çelik grisi	24	6.0	4.5-5.0
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	Siyah- Çelik grisi	24	5.2-5.6	4.5-5.0
Rodokrosit	MnCO ₃	Kırmızı- Pembe- Kahve	48	3.5-4.5	3.3-3.6
Rodonit	MnSiO ₃	Pembe	42	5.5-6.5	3.4-3.6
Alabandit	MnS	Demir siyahı	Değişken (63,2)	3.5-4.0	3.95
Wad	Değişik	Siyah- Esmersiyah	Değişken (63,2)	5.0-6.0	3.0-4.28

2.1.3. Mangane Cevher Yatakları

Mangan cevher yatakları genel olarak okyanus yatakları ve sedimenter yataklar olarak ikiye ayrılır. Okyanus yataklarında; oksidasyon potansiyeli düşüktür ve manganın değeri +2'dir. Aynı zamanda demirin değeri de +2 olduğu için mangan demirle silikat formunda bulunur. Okyanus yataklarında temel olarak bulunan mineraller rhodochrosite ve rhodonite'dir. Okyanus yataklarında çok miktarda mangan nodül şeklinde bulunmaktadır. Günümüzde bu yataklardan mangan çıkarılması uygun ve ekonomik değildir. İkinci tür olan sedimenter yatakları ise manganın asidik veya nötr sularda uygun pH seviyesinde sedimentasyonu ve bu bileşiklerin mangan bikarbonat, humat, klorür, sülfat, oksit biçiminde taşınması ve uygun pH koşullarında birikimi ile oluşmaktadır. Bu tür yataklar çok büyük rezervlere sahiptirler fakat demir tenörü yüksektir ve bazı safsızlıklar içermektedirler. Bu yataklarda bulunan temel mangan mineralleri pirolüsit, psilomelan ve rhodochrosit'dir. Dünyada önemli sedimenter yataklar Chiatara, Georgia ve Nikipol, Rusya ve Groote adası ve Avustralya'dır [4].

Türkiye'de mangan cevherinin rezervlerinin tespitine yönelik MTA tarafından yürütülen çalışmalar rezervlerin çoğunluğunun ferrogeneous mangan rezerv türünde olduğunu göstermektedir. Denizli-Tavas 2 500 000 tonluk mangan rezervine sahiptir. Hekimhan-Deveci'de manganlı demir cevheri bulunmaktadır. İstanbul-Çatalca ise %31 mangan içeren 230 000 tonluk mangan cevherine sahiptir [4].

Mangan cevher yataklarında kaliteyi ve mangan yataklarında çalışmayı etkileyen bazı safsızlıklar bulunmaktadır [4].

Bunlar;

1. Metaller; demir, çinko, kurşun, bakır ve gümüş
2. Gang; silika, alümina, kalsit, magnezyum oksit
3. Uçucular; su, karbondioksit ve organik bileşikler
4. Metal olmayanlar; sülfür ve fosfordur.

Metalurjik mangan cevheri için istenen cevher içeriği örnek olarak çizelge 2.3.'de verilmiştir [4].

Çizelge 2.3. Metalurjik Mangan Cevheri İçin İstenen Cevher İçeriği

Madde	Miktarı
Mn	Min % 48
Fe	Max % 7
SiO ₂	Max % 10
P	Max % 0.18
Al ₂ O ₃	Max % 6
Zn	Max % 0.4

Mangan cevherinde metal safsızlıklar istenmez fakat az miktarda olması kabul edilebilirdir. Cevherde gang miktarı ekonomik çalışmayı artırmak için mümkün olduğunca az olmalıdır. Uçucu maddeler kalsinasyonla cevherden uzaklaştırılabilir. Metal olmayan fosfor ise istenmeyen elementtir. Ferromangan üretimi süresince fosforun hemen hemen hepsi ferromangana gider [4].

2.1.4. Manganın Ekonomik Önemi

Günümüzdeki mangan madenciliği ve endüstrisi çeşitli nedenler ile oldukça geri kalmış ve kaderine terk edilmiştir. Mangan madenciliği ile günümüzde yalnız özel sektör ilgilenmektedir. Bu madencilik konusuna devletin ilgisi oldukça azdır. Yapılmış olan çeşitli araştırmalar ekonomik olan mangan minerallerinin genellikle oksitlerden ibaret olduğunu ortaya koymuş ve bunların pirolusit, psilomelan, manganit ve wad olduğunu belirlemiştir.

Mangan cevherleri genellikle kripto-kristalin, masif ve amorf bileşikler halinde toprağımsı görünümde dirler. Renkleri çoğunlukla kahverengi – siyah'tır. Türkiye gelişim düzeyi içinde ortaya çıkacak yüksek tenörlü mangan oksit cevheri (metalurjik cevherler, kimyevi dereceli cevherler ve batarya endüstrisine uygun dereceli cevherler) ihtiyacını mümkün olduğu kadar yurt içinden karşılamaya gayret edecektir. Türkiye, kalkınması için gerekli sermaye birikiminin önemli bir bölümü ancak kendi öz kaynaklarının kullanımı şeklinde mümkün kılacaktır. Türkiye'de bilinen mangan yatakları yurdun hemen hemen her yöresine dağılmış olan küçük rezervli yataklardır. Çeşitli dezavantajları nedeniyle bu düşük mangan oksit yataklarının %90'ı çalıştırılmamakta olup ancak %10'unun özel sektör işleticileri tarafından sadece zengin Mn içeren kısımları alınmakta, diğer kısımları atılmaktadır. Keza; birkaç

küçük işletmede ise, tenör yükseltmek gayesi ile triyaj yöntemi tatbik edilmekte ve çıkarılan cevherin ortalama %90'ı ziyan edilmektedir [5].

Türkiye'de uzun yıllardan beri mangan yatakları aranmış ve halen aranmaktadır. MTA Enstitüsü ve bazı araştırmacıların çalışmaları sonucu, bugüne kadar ortaya çıkarılmış olan rezervler hemen hemen yurdun her yöresine dağılmış olarak göze çarpmaktadır. Halen var olan bilgiler; birkaç kısa araştırma ile prospeksiyon yapan araştırmacıların izlenimlerini kısaca veren yüzeysel raporlardan oluşmaktadır. Elde olan bilgiler, yurdumuzda halen bilinen bütün mangan yatak tiplerinin var olduğunu ortaya koymuştur. Ancak özellikle tenörlerin ve bazı durumlarda da rezervlerin düşüklüğü nedeniyle birçok mangan sahası işleticileri tarafından terk edilmiştir [5].

Türkiye hiçbir zaman ve hiçbir şekilde rekabet şansına sahip değildir. Bu nedenle, Türkiye'nin öncelikle kendi mangan gereksinimini kendi karşılamak amacına yönelmesi zorunluluğu doğmaktadır. Bugünkü Türkiye mangan madenciliği yıllık %35 Mn bazına göre (Demir-çelik, ferromangan, kimya ve pil endüstrileri toplamı olmak üzere) yaklaşık olarak 100 000 ton tahmin edilen kendi gereksinimini karşılayabilecek durumda bile değildir. Nedenleri de şu şekilde sıralanabilir:

- Şimdiki durumda var olan yataklarımızda bulunan mangan cevherlerimizin Mn içeriği kabul edilebilir sınırlarda olmayıp, doğrudan kullanma olasılığı bulunmamaktadır.
- Yurdumuzda mangan madenciliğini ellerinde tutan firmalar, kapasitelerinin çok küçük olması nedeniyle genellikle mangan madenciliğini ancak en uygun koşullar (yüksek fiyat, az masraf gibi) altında yapabilmektedirler.
- Mangan üreticilerine, tüketiciler tarafından uzun vadeli ve sabit bir alım miktarı garantilenmediği için, işletme ve yatırım planlaması bu üreticilerin mali güçlerinin dışında bulunmaktadır. Hiçbir mangan üreticisi uzun vadeli bir yatırıma yönelmemektedir.

Metalurji endüstrisinin diğer alanlarının, istediği koşullardaki mangan cevherleri, doğrudan yurdumuzda bulunan yüksek içerikli tüvanan cevherlerden ya da elle ayıklama yoluyla içerikleri yükseltilecek cevherlerden sağlanmaktadır. Halen kimya ve batarya endüstrisinin istediği içerikteki mangan cevherlerinin %80'i ve ferromangan tüketimimizin ise tamamı yurt dışından dış alımla karşılanmaktadır. Türkiye mangan madenciliği öncelikle iç tüketim

ve dış satım etkenlerine bağlıdır. Genel olarak mangan cevherlerinin en çok kullanıldığı sektör, %90-95'e yaklaşan bir oranla demir-çelik endüstrisidir. Geri kalan %5-10'u kimya ve batarya endüstrisindedir. Bu nedenle, Türkiye mangan gereksinimi ve tüketimi, ham demir üretimine doğrudan doğruya bağlıdır. Ayrıca yurdumuzda kimya ve batarya endüstri kollarında gereksinim duyulan mangan cevheri miktarı, %50-55 Mn bazına göre 5-6 bin ton civarındadır. Türkiye mangan üretiminin geleceği ve dolayısıyla mangan dış satımı için uluslararası mangan pazarının durumu büyük önem taşımaktadır.

2.1.5. Manganın Kullanım Alanları

Mangan kullanımında en büyük pay Demir-Çelik sektöründedir. Üretilen cevherin % 90-95'i bu alanda tüketilmektedir. Çelik yapımında kullanılan yardımcı metallerin en önemli olanıdır; oksijeni ve kükürdü giderme amaçları için çeliğe mangan katılır. Böylece çelik haddelenme ve dövülme özelliklerini kazanır. Ayrıca mangan; çeliğe yüksek bir çekme mukavemet ve uzama kabiliyeti kazandırır. Bu nedenle, özellikle manganlı çelikler; demiryolu raylarında, bağlantılarında, kesişme noktalarında, makaslarda ve bunun gibi yerlerde kullanılır. Kimya endüstrisi ikinci önemli kullanım alanıdır. Kimya laboratuvarlarında geniş bir şekilde kullanımı olan $KMnO_4$ bunun en güzel örneğidir. Yine, pil endüstrisinde de mangan cevherinin yeri önemlidir. Pilin çalışmasında anot karbon kutbun çevresinde sıvanmış olarak bulunan MnO_2 bir polarizatör görevi görmektedir. Anotta bulunan MnO_2 , pilde akımın devamlılığını sağlar. Doğada doğal olarak bulunup O_2 verebilen ve MnO_2 'den daha ekonomik olan bir madde bulunamamıştır.

Elektrolitik çinko üretimi, uranyum üretimi, cam ve seramik endüstrisi, kaynak sanayii ve ziraat sektörü manganın az miktarda kullanıldığı diğer alanlardır.

Demir-Çelik Sektöründe mangan kullanımı şöyledir; üretilen manganın % 95 kadarı manganlı demir alaşımları, demirsiz mangan alaşımları ve metalik mangan üretiminde kullanılır. Manganlı demir alaşımları içinde en önemlisi ferro-mangan olup demir-çelik üretiminde kullanılan manganın % 90'ı ferro-mangan halindedir. Mangan hemen hemen her türlü çeliğin üretiminde gerekli olup dökme demir eldesinde de önemlidir.

Dünyadaki mangan cevherlerinin büyük bir çoğunluğu ortalama %30 Mn içerdiklerinden; metalürji, kimya ve pil endüstrisi için gereken Mn içerikli cevherler, cevher hazırlama ve metalürji yöntemleri ile elde edilmektedir. Dünyada mangan oksit cevherlerinin ortalama

%10-12'si kimya ve pil, %10'u ise metalürji endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu rakamlar yurdumuz tüketim değerlerine de uymaktadır.

Yurdumuzdaki mangan oksit cevherlerinin ortalama Mn içeriği %30–35 civarındadır. Demir-çelik endüstrisinde yüksek fırına gerekli durumlarda ilave edilen mangan cevheri gereksinimi doğrudan doğruya bu tür (%35'lik) cevherlerden karşılanabilmektedir [6].

Mangan; çelik ferromangan, paslanmaz alaşım, pil bataryası, boya ve diğer kimyasalların üretiminde kullanılan önemli bir maddedir. Bu metale talebin artması onun zengin kaynaklarının hızlı tükenmesine yol açar ve bu nedenle mangan cevher ve cüruflarından dönüşümünün geliştirilmesine ilginin büyük oranda artmasını sağlar.

Aynı zamanda mangan tuzları sağlıklı sınırlar ve bağışıklık sistemi için ve kan şekerini düzenlemek için önemlidir, fakat fazla miktarda mangan alınması sinir sistemine zarar verebilir [6].

Sonuç olarak; manganın özütlenmesi hızlı artan talep nedeniyle global metalurjik senaryoda önemi günden güne artmaktadır. Aynı zamanda çevreyi ve insan sağlığını korumak için manganın geri kazanımı önemlidir. Mangan sülfat büyük miktarda üretilen önemli bir mangan bileşimidir ve tekstil, boya ilaç ve değişik endüstrilerde bazı mangan bileşiklerinin üretimi için hammadde olarak kullanılır. Bu nedenle mangan cevherinin özütlenmesi mangan sülfat üretimi için ekonomik açıdan çok önemlidir [6].

2.1.6. Mangan Rezervleri

➤ Dünya Mangan Rezervleri

Dünya mangan rezervleri Çizelge 2.4'de verilmiştir. Toplam mangan rezervleri 630 bin ton olup bu rezervlerin % 63'ü Brezilya, Güney Afrika ve Ukrayna'da bulunmaktadır.

Çizelge 2.4. Dünya Mangan Üretimi ve Rezervleri [7]

	Cevher Üretimi		Rezerv (ton)
	2011	2012	
Avustralya	3 200	3 400	97 000
Brezilya	1 210	1 100	110 000
Myanmar	234	230	Mevcut Değil
Çin	2 800	3 000	44 000
Gabon	1 860	2 000	27 000
Hindistan	895	810	49 000
Kazakistan	390	390	5 000
Malezya	225	230	Mevcut Değil
Meksika	171	170	5 000
Güney Afrika	3 400	3 500	150 000
Ukrayna	30	310	140 000
Diğer Ülkeler	1 740	1 700	Az
Toplam	16 000	16 000	630 000

➤ Türkiye Mangan Rezervleri

Türkiye mangan potansiyeli olarak % 0.11'lik bir paya sahiptir. Çizelge 2.5'de Türkiye mangan rezervleri yer almaktadır. Türkiye mangan rezervleri görünür+muhtemel olarak 4 561 750 ton olup en önemli mangan rezervi 4 milyon ton ile Denizli Tavas'ta bulunmaktadır. Ayrıca, ülkemizde belirli bölgelerde yaygın olarak mangan cevher yatakları bulunmaktadır. Ancak tenör ve rezervleri Dünya mangan yatakları ile kıyaslandığında küçüktür [3].

Çizelge 2.5. Türkiye mangan cevheri rezervleri [3]

Yatak Adı	İli ve ilçesi	Rezerv Görünür + Muhtemel (Bin ton)	Tenör (%)	Metal İçeriği	Açıklama
Dokuz tekne	Adana-Selimiye	76.5	20.0	15.30	25Fe+18.14 SiO ₂
Kontromtaşı	Artvin-Ardanuç	10.0	38.5	3.85	6.30Fe+1.38 SiO ₂
Paşalık	Artvin-Ardanuç	8.0	21.0	1.68	13.0Fe+ 19.0 SiO ₂
Balçı	Artvin-Borçka	20.0	42.17	8.43	5.6Fe+10 SiO ₂
Seçkiyat	Artvin-Borçka	28.8	34.09	9.82	1.67Fe+21.51 SiO ₂
Çavdarlı	Artvin-Şavşat	30.0	31.78	9.53	8.99Fe+10.28 SiO ₂
Ulukent	Denizli-Tavas	4000.0	33.86	1354.4	5.33Fe+ 18.27 SiO ₂
Dilli	Erzincan-Kemaliye	24.0	43.93	10.54	0.73Fe+ 2.58 SiO ₂
Dostallı	Gaziantep-Burç	2.5	45.3	1.13	22.30 SiO ₂
Karlıca	Gaziantep-Burç	8.4	34.73	2.91	
Zülfikar	Gaziantep-Burç	30.0	32.62	9.78	36.29 SiO ₂
Y.Kalecik	Gaziantep-Musabeyli	9.0	30-48	3.6	15.40 SiO ₂
K. Mustafapaşa	Gaziantep-Musabeyli	145.0	53.65	7.78	21.50 SiO ₂
Çancıkörün	Rize-Fındıklı	5.0	46.90	2.35	4.70 SiO ₂
Çağlayan	Trabzon-Maçka	1.5	45.3	0.68	4 Fe
Küçükyaz	Trabzon-Maçka	3.75	51.0	1.92	3 Fe
Ocaklı	Trabzon-Maçka	28.0	35.0	9.80	3 Fe
Kızlamba	Zonguldak-Ereğli	19.0	35.0	6.65	
Düzpelit	Zonguldak-Ereğli	5.0	25.0	1.25	
Toplam		4561.74	34.54	1576	

2.2. Özütleme (Leaching) Prosesleri

Endüstriyel özütleme metotları düşük değerli cevherlerde uygulama alanı bulmaktadır. Endüstride kullanılan özütleme metotları yığma özütlemesi, yığın özütlemesi, yerinde özütleme ve tank özütlemesi olarak 4'e ayrılmaktadır [5].

2.2.1. Yığma Özütlemesi

En eski özütleme prosesidir. Açık ocak madenciliği ile çıkarılan düşük tenörlü cevherlere uygulanır. İlk olarak yığma yapılacak alan asfalt çimento veya kille kaplanarak geçirimsiz

hale getirilir ve özütleme çözeltilisinin sızıntı yapması önlenmiş olur. Yığmanın üzeri sürekli olarak özütleme çözeltilisi ile spreylenebilir veya geçici olarak özütleme çözeltilisi ile doldurulur. Cevhere bağlı olarak özütleme çözeltilisi su, asitli su veya ferrik sülfat çözeltilisi olabilir. Sirkülasyondan önce süzölmüş halde olan özütleme sıvısı, bakteri ve ferrik demirin tekrar üretilmesi için bir oksidasyon havuzundan geçirilir ve tekrar yığma pompalanır. Yığma özütlemesi çok yavaş işleyen bir prosesdir. Bu yüzden 10-20 yıl kadar sürebilir. Diğer yandan da basit ve ucuz bir uygulamadır ve az çalışma gerektirir [5].

2.2.2. Yığın Özütlemesi

Yığın özütlemesi, yığma özütlemesine benzer ilkelerle uygulanır. Fakat yığın özütlemesinde daha ince tane boyutunda cevherler kullanılır. Eğer yığın özütlemesi yapılacak cevherin tane boyutu büyükse cevhere boyut küçültme için bazı ön hazırlıklar uygulanır. Geçirgen olmayan ve özel çözeltili toplama kanalları bulunan zemin üzerine yığılan cevher üzerinden çözeltili püskürtülür. Tabandan süzölen çözeltili toplama havuzundan tekrar cevhere gönderilmeden önce oksidasyon havuzundan geçirilir. Bazı yığın özütleme proseslerinde, oksijenin yığının alt kısımlarına ulaşabilmesi için borular yerleştirilmelidir [5].

2.2.3. Yerinde Özütleme

Yerinde özütleme genellikle terk edilmiş maden ocaklarında uygulanır. Galeriler su ile doldurulur ve kendiliğinden suya geçmeyen cevher de basınçlı su ile yıkanır. Galerilerin dibinde biriken su yüzeye pompalanır. Düşük tenörlü cevherler geleneksel madencilik yöntemleriyle zenginleştirilemezler fakat yerinde özütleme işlemi ile zenginleştirilebilirler. Enjeksiyon yöntemi de denilen bu yöntemde uygun özütleme çözeltilisi açılan deliklerden çatlaklı cevher yatağına enjekte edilir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için yeterli zaman geçtikten sonra kuyularda toplanan yüklü çözeltili yeryüzüne pompalanır. Yerinde özütleme yönteminde yüklü çözeltilinin sızmamaması için gang kayacının geçirimsiz, cevherin ise yeterli oranda geçirimli olması gerekmektedir [5].

2.2.4. Tank Özütlemesi

Metal kazanımının yüksek olması sebebiyle süspansiyon özütlemesinin teknik boyutta uygulanmasına olanak veren biyoreaktörler geliştirilmiştir. Tank özütlemesi; yığma, yığın ve yerinde özütleme tekniklerinden yapımı ve işletilmesi açısından çok daha pahalıdır fakat metal kazanım oranı daha yüksektir. Tank özütlemesi genellikle yüksek tenörlü cevherlere

veya konsantrelere uygulanır. Cevherin özütleme öncesinde 0,5 mm boyutuna ufalanmış olması gerekir. Katı tanelerin çökmesini engellemek, özütleme çözeltisinin değerli metalle temasını artırmak, ortamdaki iyon transferini ve ortalama gaz transferini kolaylaştırmak için karıştırma yapılmaktadır. Metalin tamamına yakını yaklaşık 1-10 saat arasında çözeltiye alınabildiği için çok tercih edilen bir yöntemdir [5].

2.3. Box-Wilson Deney Planlama Yöntemi

Süreçlerde, en yüksek verimin ekonomik olarak elde edildiği koşulların belirlenmesi için optimizasyon yapılır. Optimizasyonun yapılmasında analitik, sayısal ve dinamik programlar gibi çeşitli yöntemler vardır [8].

Analitik yöntem, sürekli fonksiyonların uç noktalarını içeren matematiksel teoriye dayanır. Süreç değişkeni ile bağımlı fonksiyonun türevi sıfıra eşitlenir. Çıkan sistemin eşitlikleri çözülür. Çözüm, bağımlı fonksiyonun uç noktalarını gösterir. Bu noktalar en yüksek, en düşük ve dönüm noktaları olabilir [8].

Sayısal yöntem, doğrusal olmayan programlama tekniklerine dayanır ve bilgisayarla çözülebilecek algoritmalar içerir.

Dinamik programlarda ise karmaşık problemler daha basit programlara indirgenir. Bu yöntem genellikle çok basamaklı süreçler için kullanılır [8].

Bu yöntemlerde, diğer değişkenler sabit tutulup bir değişken değiştirilmekte ve elde edilen veriler sadece bu değişkene bağlı olmaktadır. Bu da çok sayıda deney yapılmasını, optimizasyon için çok zaman harcanılmasını gerektirir. Ayrıca değişkenlerin birbirleri arasında etkileşimleri belirlenemez [8].

İstatistiksel optimizasyon yöntemleri, bu yöntemlere alternatif olarak çıkmıştır. Süreçlerin değişkenlerinin belirlenmesi ve optimum kontrol sistemlerinin kullanılmasında daha çok bu yöntemlerden yararlanır. Bu yöntemler içerisinde en etkin olanı deneylerin çok faktörlü optimal planlama yöntemleridir. Bu yöntemler optimum stratejinin seçilmesini hedefleyerek deneysel incelemelerin oluşturulmasına ve yapılmasına hizmet eder. Bu yöntemlerin bulunmasında, İngiliz bilim adamı R. Ficsher'in ve Amerikalı bilim adamı J. Box'un çalışmaları oldukça önemlidir [8].

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi, deneysel tasarımla istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren bir yöntemdir. Problemlerin modellenmesini ve analizini içerir. Bütün değişkenlerin aynı anda değişimine bakılmasından dolayı bu istatistiksel yöntem diğerlerine göre daha üstündür. Diğer yöntemlere göre deney sayısı az, doğruluğu ise fazladır. Bu yöntem en çok bilgiye ulaşılabilecek noktalarda deney yapılmasını sağlar [8].

Bu yöntemin amacı sistem için optimum koşulların belirlenmesi veya optimum işletme koşullarının sağlandığı bağımsız değişken alanının belirlenmesidir.

Deneysel tasarım yöntemlerinde, belirlenmesi gereken aşamalar şunlardır;

- Problemin tanımlanması
- Faktörler, seviye ve aralık seçimi
- Cevap değişkeni seçimi
- Deneysel tasarım matrisinin oluşturulması
- Deneylemlerin yapılması
- Verilerin istatistiksel analizi
- Sonuçların değerlendirilmesi

Bu yöntemde ilk basamak, bağımlı değişken (response) ile bağımsız değişkenler (factors) arasında uygun bir bağıntının oluşturulmasıdır.

Örneğin X_1 ve X_2 değişkenlerinin değeri Y değişkeninin verimini artırmak üzere tasarlanacak olursa Eşitlik 2.1.'deki gibi bir denklik oluşturulur.

$$Y = f(X_1, X_2) + \varepsilon \quad (2.1)$$

Burada;

ε : Y için hata

X_1, X_2 : Bağımsız değişkenler

$$f(X_1, X_2) = \eta \text{ (cevap yüzeyi)}$$

Bir çok RSM (Response Surface Methodology) probleminde bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişki bilinmez. Bunun için öncelikle bağımsız değişkenlerle

bağımlı değişken arasında doğru fonksiyonel ilişkiyi tanımlamak üzere uygun yaklaşım yapılmalıdır. İstatistiksel modellerin kurulmasında doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon denklemlerinin birinci ve ikinci dereceden polinomlarından yararlanır [8].

Eğer bağımlı değişken bağımsız değişkenlerce lineer (doğrusal) fonksiyonla tanımlanabiliyorsa, fonksiyon birinci mertebeli modelle tanımlanır ve model fonksiyonu Eşitlik 2.2'deki gibi olur.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^4 \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2.2)$$

Eğer sistemde bir dönüm noktası varsa, daha yüksek mertebeli örneğin ikinci mertebeli (doğrusal olmayan) modelle tanımlanır ve model fonksiyonu eşitlik 2.3'deki gibi olur.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^4 \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.2 ve 2.3'de;

Y: Bağımlı değişken

X_1, X_2, \dots, X_k : Bağımlı değişken üzerinde etkili olan giriş değişkenleri

i, j: 1'den değişken sayısına kadar değişir

β_0 : Kayma

β_i : Doğrusal modelin katsayıları

β_{ij} : Karesel modelin katsayıları

ε : Y için hata

Böylece dört değişkenli bir problem için model fonksiyonu Eşitlik 2.4'deki gibi olmaktadır.

$$\begin{aligned}
Y = f(x) = & \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_1 X_4 + \beta_8 X_2 X_3 \\
& + \beta_9 X_2 X_4 + \beta_{10} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_2^2 + \beta_{13} X_3^2 + \beta_{14} X_4^2
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Modelin katsayılarını belirlemek için amaç doğrultusunda bağımsız değişkenlerin her biri beş düzeyde belirtilir. Her bir değişken için bu beş düzeyin değeri deneydeki değişkenlerin sayısına ve üzerindeki çalışılacak aralığa bağlıdır.

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin değişkenlerinin belirlenmesi, optimal plan matrislerinin oluşturulması ile elde edilir. Plan matrisinin oluşturulmasında, 2.5’de verilen eşitlik kullanılarak değişkenlerin kodlanmış değerleri hesaplanır ve modelin oluşturulmasında bu kodlanmış değerlerden yararlanır.

$$U_i = (X_i + X_{i0}) / \Delta X_i \tag{2.5}$$

Burada;

U_i : i parametresinin kodlanmış değeri

X_{i0} : i parametresinin ortalama değeri

X_i : i parametresinin gerçek değeri

ΔX_i : i parametresinin adım aralığıdır.

Tasarımdaki deney sayısı (N_d) eşitlik 2.6 ile tanımlanır.

$$\begin{aligned}
N_d = 2^K + 2K + N_0 \quad , K < 5 \\
N_d = 2^{K-1} + 2K + N_0 \quad , K \geq 5
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Burada;

K : Parametre sayısı

N_0 : Merkez noktada yapılan deney sayısı

Parametrelerin kodlanmış değerleri (+1), (-1) ve (0) olmak üzere üç değer taşır. Burada; (+1) yüksek seviyeyi, (-1) düşük seviyeyi, (0) ise orta seviyeyi gösterir. Bu durum deney sonuçlarının boyutsuz bir şekilde işlenmesini sağlar ve aynı zamanda hesaplamayı kolaylaştırır. Plan matrisleri oluşturulurken önce her bir değişken için değişim aralığı ve merkez değer belirlenir. Plan matrisinin kurulması Çizelge 2.6'daki ardışıklıkla yapılır.

4 bağımsız değişken için yapılacak deneyler sınırlandırılmış deney tasarımı için matlab programı kullanılarak belirlenmiştir. Matlab çıktısı ek 1'de verilmiştir. Matlab çıktısının verdiği 2 ve -2 değerleri tablolarda α ve $-\alpha$ olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Dört Değişken İçin Eksen, Etken ve Merkez Noktaları

Etken Noktaları				Eksen Noktaları				Merkez (orta) Nokta			
U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄
+1	+1	+1	+1	$+\alpha$	0	0	0	0	0	0	0
+1	+1	+1	-1	$-\alpha$	0	0	0	0	0	0	0
+1	+1	-1	+1	0	$+\alpha$	0	0	0	0	0	0
+1	-1	+1	+1	0	$-\alpha$	0	0	0	0	0	0
-1	+1	+1	+1	0	0	$+\alpha$	0	0	0	0	0
+1	+1	-1	-1	0	0	$-\alpha$	0	0	0	0	0
+1	-1	+1	-1	0	0	0	$+\alpha$				
-1	+1	+1	-1	0	0	0	$-\alpha$				
-1	+1	-1	+1								
-1	-1	+1	+1								
+1	-1	-1	+1								
-1	-1	-1	+1								
+1	-1	-1	-1								
-1	+1	-1	-1								
-1	-1	+1	-1								
-1	-1	-1	-1								

Araştırma bölgesi ve merkez plan seçilir. Koordinat başlangıcı oraya yerleştirilir. Daha sonra bir faktör için değişim aralığı seçilir. Planın merkezinin ve aralığının seçilmesi ancak deney yapanın deneyiminden ve süreçleri iyi tanimasından ileri gelir. Tasarım kuralı üç çeşit kombinasyonu içerir. Bunlar; eksen noktaları, etken noktaları ve merkez (orta) noktalarıdır.

Eksen noktalarında, diğerleri merkez (orta) nokta düzeyinde iken bir değişkenin uç noktalarını içerir (alt ve üst sınır değerleri). Etken noktaları, merkezden yaklaşık eşit uzaklıktaki düzeyler için yapılan deneylerdir. Deneysel hatayı azaltmak amacıyla merkez (orta) noktalarda deneyler genellikle üç veya beş kez tekrar edilir. Dört faktörlü doğrusal olmayan plan matrisi Çizelge 2.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7. Dört Faktörlü İkinci Dereceden Plan Matrisi

Deney No	U1	U2	U3	U4	Gözlenen Değer
1	+1	+1	+1	+1	Y1
2	+1	+1	+1	-1	Y2
3	+1	+1	-1	+1	Y3
4	+1	-1	+1	+1	Y4
5	-1	+1	+1	+1	Y5
6	+1	+1	-1	-1	Y6
7	+1	-1	+1	-1	Y7
8	-1	+1	+1	-1	Y8
9	-1	+1	-1	+1	Y9
10	-1	-1	+1	+1	Y10
11	+1	-1	-1	+1	Y11
12	-1	-1	-1	+1	Y12
13	+1	-1	-1	-1	Y13
14	-1	+1	-1	-1	Y14
15	-1	-1	+1	-1	Y15
16	-1	-1	-1	-1	Y16
17	+ α	0	0	0	Y17
18	- α	0	0	0	Y18
19	0	+ α	0	0	Y19
20	0	- α	0	0	Y20
21	0	0	+ α	0	Y21
22	0	0	- α	0	Y22
23	0	0	0	+ α	Y23
24	0	0	0	- α	Y24
25	0	0	0	0	Y25
26	0	0	0	0	Y26
27	0	0	0	0	Y27
28	0	0	0	0	Y28
29	0	0	0	0	Y29
30	0	0	0	0	Y30

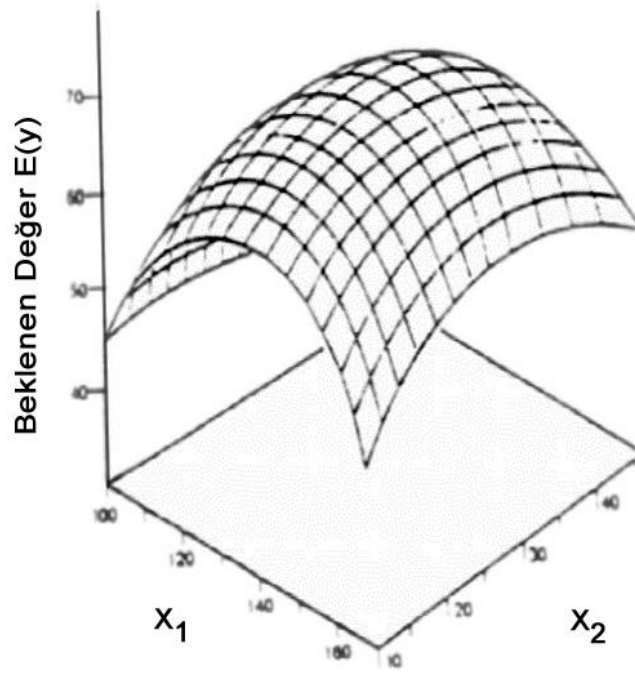
İkinci derece eksen üzerinde değişebilir tasarımımda α değeri K değerine bağlı olarak Eşitlik 2.7 ve Eşitlik 2.8 ile tanımlanmaktadır.

$$\alpha = 2^{K/4}, K < 5 \quad (2.7)$$

$$\alpha = 2^{(K-1)/4}, K \geq 5 \quad (2.8)$$

4 değişkenli bir sistem için; α değeri $\alpha = 2^{4/4} = 2$ 'dir.

Bir ya da daha fazla ölçülebilen değişkenle, girdi değişkenleri arasındaki regresyon modelinin deneysel olarak tanımlanması ve bu modele göre bağımsız değişkenin en yüksek ve en düşük seviyeleri arasında bağımlı değişkenin cevap yüzeyinin incelenmesine dayanan yöntemle cevap yüzey yöntemi denilmektedir. Cevap yüzeyi, üç boyutlu bir alan olarak düşünülebilir. Şekil 2.1'de ölçülen değerin X_1 ve X_2 bağımsız değişkenlerinin fonksiyonu olarak değişiminin üç boyutlu gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1. Ölçülen Değerin (Y) Bağımsız Değişkenlerin (X_1 , X_2) Fonksiyonu Olarak Üç Boyutlu Gösterimi

2.4. İstatistiksel Analiz

Deneysel verilerin sonuçlarını özetleyip yorumlama, sonuçların güven derecelerini açıklama, özellikler arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla istatistiksel analizler yapılmaktadır. Bunları yorumlayabilmek için kullanılan bir takım önemli terimler örneklem, korelasyon katsayısı, regresyon katsayısı, varyans analizi, beklenen değer ve F testidir.

2.4.1. Örneklem

Genel olarak bir istatistiksel araştırma sürecinin ilk aşamasında ilgili ana kütle tanımlanır. Sonraki aşamalarda, tanımlanan ana kütle için ilgilenecek parametreleri hakkında bilgi üretilmeye çalışılır. Tanımlanan kütle hakkında bilgi üretmede başvurulabilecek ilk yöntem bu ana kütle tanımı içinde yer alan bütün birimler üzerinden, değişken ya da değişkenlerle ilgili veri derlemek, tamsayım yapmaktır. Ancak tamsayım, çeşitli nedenlerle her zaman mümkün olmaz. Bu durumda, istenilen bilginin üretilmesi, ancak, tanımlanan ana kütlede, onu temsil edebilecek sınırlı sayıda birimin, yani bir örneklemin seçilmesi ve bu örneklem birimleri üzerinden, gereken verilerin derlenmesiyle mümkün olur [9].

2.4.2. Korelasyon Katsayısı

Değişkenler arasındaki ilişkinin derecesi, “r” simgesiyle gösterilen korelasyon katsayısıyla ölçülür. Korelasyon katsayısı iki değişkenin değişimlerinde, ne dereceye kadar uygunluk olduğunu belirler. Fakat hiç bir şekilde neden sonuç ilişkisi kurmaz.

Aslında bir çok durumda, modelin değişkenlerinden hangisinin bağımsız değişken, hangisinin bağımlı değişken olduğu bilinmez. İşte bu gibi durumlarda, ilişkinin derecesinin belirlenmesinde oransal bir ölçü olan, korelasyon katsayısından yararlanır. Korelasyon katsayısının alabileceği en küçük değer -1 en büyük değer +1 olur.

- Korelasyon katsayısının işareti pozitifse, değişkenlerden birinin değeri artarken diğerinin de arttığını ya da biri azalırken diğerinin de azaldığını gösterir.
- Korelasyon katsayısının işareti negatif ise değişkenlerden birinin değeri artarken diğerinin değerinin azaldığını gösterir. Yani ters yönlü bir ilişki söz konusudur.
- R değeri 0 olduğundaysa değişkenler arasında doğrusal bir ilişkinin bulunmadığı söylenebilir.

- R'nin +1'e eşit olması, değişkenler arasında pozitif ve tam doğrusal bir ilişkinin varlığını ortaya koyar.
- R 'nin -1'e eşit olmasıysa, değişkenler arasında negatif ve tam doğrusal bir ilişkiyi belirler.

Değişkenler arasındaki ilişki kuvvetlendikçe ± 1 'e, zayıfladıkça da 0'a yaklaşan bir korelasyon katsayısı elde edilir [9].

2.4.3. Regresyon (Tanımlayıcılık) Katsayısı (R^2)

Tanımlayıcılık katsayısı korelasyon katsayısının (r) karesidir. Bağımlı değişkendeki değişimin yüzde ne kadarının bağımsız değişken tarafından tanımlanabildiğini gösteren bir ölçüdür. Eğer iki değişken arasında tam bir ilişki varsa korelasyon katsayısı -1 ya da +1 dolayısıyla karesi de 1 olacaktır. Böyle bir durumda bağımsız değişkenin bağımlı değişkeni tümüyle tanımladığı, başka bir deyişle bağımlı değişkenin başka hiçbir değişken tarafından etkilenmediği kararına varılır [10].

Tanımlayıcılık katsayısı genel olarak 0.80 ve üstü olması halinde yeterli kabul edilir. 1'e ne kadar yaklaşırsa tanımlayıcılık gücü de o kadar artar. Model ne kadar iyi olursa R^2 'de o kadar büyük olur [11].

2.4.4. Varyans Analizi (ANOVA)

İki veya daha fazla grup ortalamaları arasındaki farkı test etmek üzere kullanılan bir tekniktir. Bağımlı değişkendeki toplam değişkenlik ölçümü olan toplam kareler toplamını, gruplar arası ve grup içi kareler toplamı olarak ikiye ayıran bir tekniktir. Gruplar arası kareler toplamı, gruplar arasındaki değişkenliğin bir ölçümü olup bağımsız değişkenin etkisini yansıtırken, grup içi kareler toplamı ise grup içindeki bağımlı değişkendeki değişkenliğin ölçümünü verir. Bağımsız değişkenin ya da faktörün sayısına göre değişik varyans analizi teknikleri vardır. Tek bir bağımsız değişken varsa tek yönlü, iki ise iki yönlü ANOVA söz konusudur [12].

2.4.5. Düzeltilmiş Belirlilik Katsayısı

Bir çoklu regresyon analizinde bağımsız değişkenlerin sayısı için düzeltilmiş belirlilik katsayısıdır. Genelde farklı katsayıları ihtiva eden modelleri karşılaştırmak üzere kullanılır [12].

2.4.6. Beklenen Değer

Bir tesadüfi değişkenin beklenen değeri veya evren ortalaması, onun ortalamasını veya merkezi değerini gösterir. Kısaca bir istatistiğin beklenen değeri, istatistiğin örnekleme dağılımının ortalamasıdır. Tesadüfi(rassal) değişkenin evrendeki tüm değerleri elde edilemediği durumlarda, bu bir hipotetik değerdir ve örneklemeden olasılık dağılımları yardımıyla kestirilebilir [12].

2.4.7. F Testi

Normal dağılım gösteren, bağımsız iki örnekleme ait varyansların eşit olup olmadığını test etmek üzere, özellikle varyans analizinde kullanılan bir testtir. F değeri, büyük olan varyansın küçük olan varyansa oranı dikkate alınarak hesaplanır [12].

2.4.8. Kareler Toplamı

Puanlar setinin bir istatistik etrafındaki sapmalarının kareler toplamıdır [12].

2.4.9. Kareler Ortalaması

Grup içi ve gruplar arası varyans tahmini olarak bilinir. Ortalamadan sapmaların kareler toplamının serbestlik derecesine bölünmesi ile elde edilen varyans tahminidir [12].

2.5. Literatür Özeti

Literatürde mangan cevherinin çeşitli indirgeyiciler kullanılarak özütlenmesiyle ilgili bir çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan başlıcaları aşağıda verilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, sülfürik asit çözeltisi ortamında mısır koçanı kullanılarak manganın zenginleştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Ekonomik olması açısından düşük maliyeti sebebiyle ve yenilenebilir bir kaynak olması sebebiyle mısır koçanı kullanılmıştır. Ekonomik ve verimli kazanım yapılabilmesi için gerekli mısır koçanı miktarı, sülfürik asit konsantrasyonu, reaksiyon zamanı, sıcaklık ve partikül boyutu incelenmiştir. Deneyler sonucunda 10 g MnO_2 için 3 g mısır koçanı kullanılmış, boyut 75 μm olarak seçilmiş sülfürik asit konsantrasyonu 1.9 mol/L olarak belirlenmiş ve 85 °C’ de 60 dk sonunda verim % 92.8 olarak bulunmuştur [13].

Haripsasad, Dash ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada (2007) mangan cevherinin sülfürik asit ile özütlenmesi için kavak talaşı kullanmışlardır. Asit miktarı, sıcaklık, cevher partikül boyutu ve kullanılan talaş miktarı hamur yoğunluğu değişkenler olarak tanımlanmıştır. 8 saat özütlenme süresi % 5'lik H₂SO₄ (v/v), %10'luk hamur yoğunluğu, % 5'lik talaş miktarı (w/w) ve 90 C sıcaklıkta manganın % 98'lik ekstraksiyonu gerçekleşmiştir [14].

Yapılan bir çalışmada nitrik asit çözeltisinde melas kullanılarak mangan cevherinin özütlenmesi incelenmiş ve nitrik asit konsantrasyonu ile melas konsantrasyonu ve sıcaklığın özütlenme verimini etkileyen en önemli faktörler olduğu belirtilmiştir [15].

Cheng, Zhu ve Zhao yaptıkları çalışmada (2009) mısır sapı kullanılarak sülfürik asit çözeltisi ortamında manganın zenginleştirilmesi üzerine çalışılmış ve mangan cevheriyle kullanılan mısır sapının kütle oranı, cevherin partikül boyutu, özütlenme sıcaklığı, karıştırma hızı ve sülfürik asit konsantrasyonunun özütlenme üzerine etkilerinin önemli olduğu düşünülüp bu parametrelerin değiştirilmesiyle çalışma yürütülmüştür. Optimum koşullar; manganın mısır sapına kütle oranı 10:3, liçing karıştırma hızı 400 r/dk, sülfürik asit konsantrasyonu 3 mol/L, özütlenme sıcaklığı 50 °C ve süre 40 dk olarak belirlenmiş ve bu koşullarda verim %90.2 olarak belirlenmiştir [16].

Yapılan bir çalışmada (2011) piroluzit cevherinden manganın sülfürik asit ortamında hidrojen peroksitle özütlenmesi incelenmiştir. Çalışmada hidrojen peroksit konsantrasyonu, sülfürik asit konsantrasyonu, çöktürme oranı, sıvı/katı kütle oranı, özütlenme süresi ve reaksiyon sıcaklığının özütlenme verimine olan etkileri incelenmiştir. 4 M sülfürik asit, 0,8 M hidrojen peroksit kullanılarak sıvı/katı oranının 5, ve sıcaklığın 90 dk için 40 °C ve partikül boyutunun 44-37 μ m olarak belirlendiği optimum koşullarda mangan özütlenme veriminin % 92 olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada hidrojen peroksitin özütlenme oranını artırdığı görülmüştür [17].

Su, Wen ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada (2008) düşük tenörlü mangan cevherinin seyreltik sülfürik asit çözeltisinde şeker melası kullanılarak özütlenme yöntemiyle zenginleştirilmesi için şeker melası ve sülfürik asit konsantrasyonunun, özütlenme sıcaklığının ve reaksiyon süresinin etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda, optimum koşullar 90 °C'de 120 dk için 1.9 mol/L sülfürik asit 60 g/L şeker melası ve 0.147 mm'den küçük partikül boyutunda mangan için özütlenme veriminin % 97 olduğu görülmüştür [18].

Yapılan çalışmada mekanik aktive edilmiş Denizli-Tavas bölgesi mangan cevherinin asidik ortamda özütlenmesi incelenmiştir. Cevherin asidik özütlenmesindeki parametreler; öğütme süresi, asit konsantrasyonu ve zamandır. Deneyler 25 °C’de ve katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde yapılmıştır. Cevher gezegensel değirmene aktive edilmiş ve mangan yapısındaki amorflaşma x-ışınları difraksiyonuyla analiz edilmiştir. Aktivasyon işlemi mangan cevherinin yapısında amorflaşmaya ve yapısal düzensizliğe neden olmuş ve manganın asidik ortamdaki çözünürlüğünü hızlandırmıştır [19].

Yapılan bir çalışmada, Pasifik okyanusu mangan nodül örneklerinin fenol tip aromatik indirgeyici ajan varlığında seyreltik sülfürik asitle özütlendiği çalışmada 6 fenol, hidroksibenzen, o-dihidroksibenzen, m-dihidroksibenzen, p-dihidroksibenzen, o-trihidroksibenzen ve m-trihidroksibenzen test edilmiştir. Test edilen tüm fenollerin etkili indirgeyici ajanlar olduğu ve nodüllerden Mn, Cu, Ni ve Co ekstraksiyonunu önemli ölçüde artırdıkları bulunmuştur [20].

Sahoo, Naik ve Das yaptıkları çalışmada sülfürik asit ortamında indirgeyici olarak oksalik asit kullanılarak düşük tenörlü Joda mangan cevherinin özütlenmesini incelemişlerdir. % 24.7 Mn ve %28.4 Fe içeren cevherle çalışılmıştır. Çalışmalar yüksek sıcaklık ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Deneyler 2⁴ tam faktöriyel tasarımına göre tasarlanmıştır ve verilerden mangan, demir ve alüminyum için regresyon eşitlikleri belirlenmiştir. Çalışmada, mangan ekstraksiyonu için en güçlü etkiyi oksalik asit konsantrasyonu sağlarken demir ekstraksiyonu için sıcaklık, alüminyum içinse zamanın en önemli etken olduğu bulunmuştur. 30.6 g/L oksalik asit ile 0.543 M sülfürik asit konsantrasyonunda 85 °C 105 dk’da -150+105 μ m cevherden % 98.4 Mn ve % 8.7 Fe ekstrakte edilmiştir [21].

Yapılan bir başka çalışmada, düşük tenörlü mangan cevherinin karbonhidratlarla sülfürik asit ortamında özütlenmesinden elde edilen özütleme çözeltisinin saflaştırılması çalışılmış ve geliştirilmiştir. Özellikle, saflaştırma özütleme prosesi (simple veya hidroalkolik ortam) süresince doğrudan uygulanmış ve aynı zamanda değişik saflaştırma teknolojileri kullanılmıştır. Bunlar; çöktürme, çözücü ekstraksiyonu ve aktif karbon üzerine adsorpsiyondur. Sulu sistemin zorluğu (yüksek konsantrasyon ve inorganik iyonik türlerin heterojenliği ve aynı zamanda glukoz oksidasyonunun ara kimyasalları olarak organik bileşiklerin varlığı) teorik tahminlerin aksine çözeltideki metal türleşmesini etkiler. Özütleme, hidroalkolik ortamda aktif karbon üzerine adsorpsiyonla yürütülmüş ve

buharlaşma fazından sonra son çözelti gıda katkı maddesi üretimi için mangan, kalsiyum ve demirin belirli konsantrasyonlarında elde edilmesine izin verilmiştir [22].

Momade F. Ve Momade G. yaptıkları çalışmada MnO_2 cevherinin sıvı metanol-sülfürik asit ortamında indirgen özütlemesini incelemişlerdir. alışmalar düşük (30 ve 70 °C) ve yüksek (120 ve 170 °C) sıcaklıklarda değişik konsantrasyonlarda asitler kullanılarak (0.005-0.30 M sülfürik asit) ve (0-50 hacimce metanol oranı) yürütülmüştür [23].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

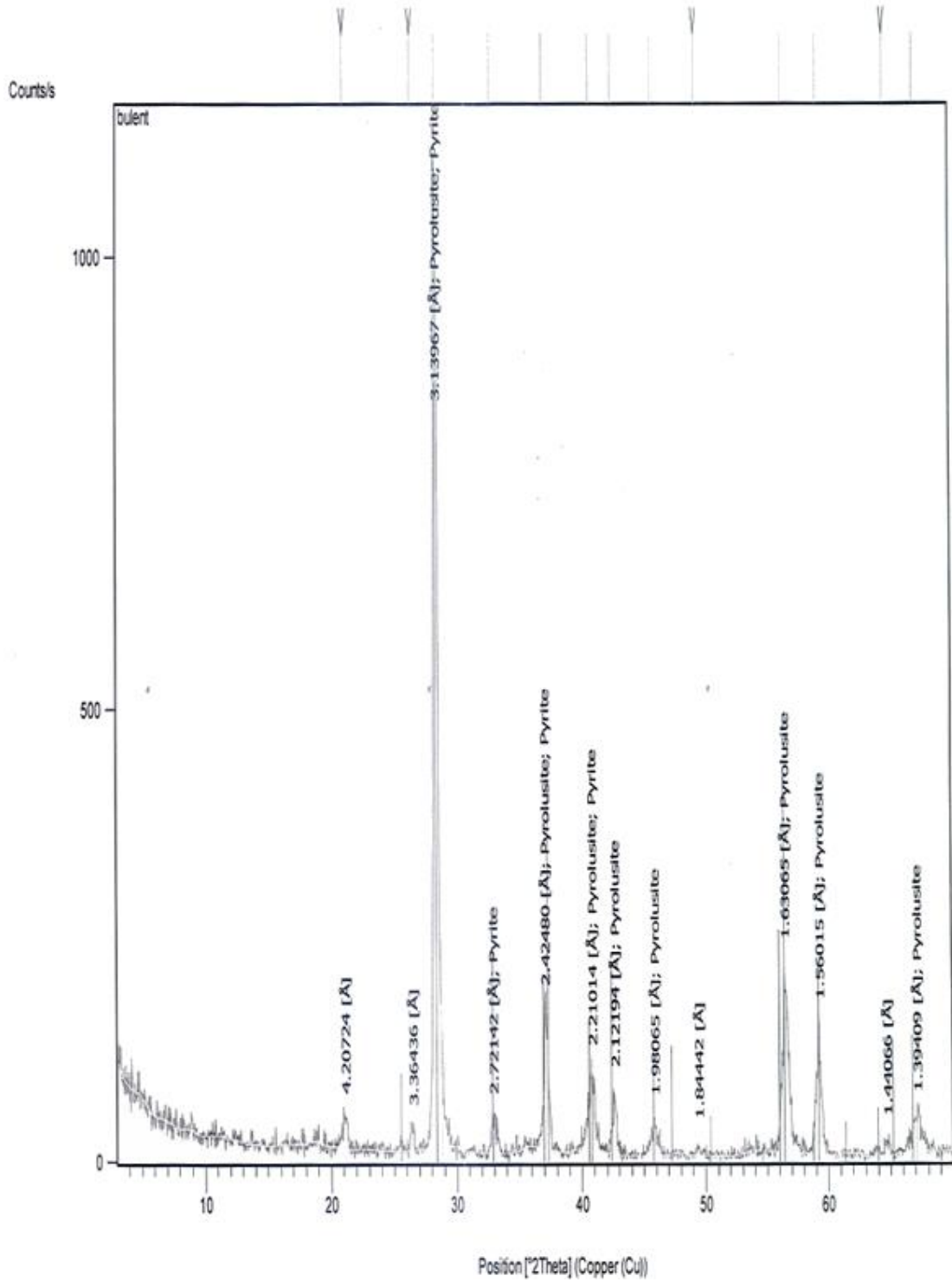
Tez kapsamında; Çorum Osmancık mangan cevherinin pamuk sapı ve şeker pancarı küspesi kullanılarak özütlenmesi gerçekleştirilmiştir. Özütleme süresi, sıcaklık, indirgeyici miktarı ve asit konsantrasyonu değiştirilerek özütleme verimine etkileri incelenmiştir.

3.1. Cehver Tanımlama

Mangan cevheri Çorum Osmancık yöresinde 508 800 ton rezervi bulunan ve özel bir işletme tarafından işletilen cevher örneğidir. 100µm boyutundaki cevherin XRD (X-ray diffraction) ve XRF (X-ray fluorescence) analizleri MTA (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü) analitik kimya laboratuvarında yaptırılmıştır. XRF analizi Rigaku NEX-CG EDXRF cihazı kullanılarak, XRD analizi ise Rigaku DMAX IIIC cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numunenin XRD analizi sonucunda; pirolüzit (MnO_2), pirit (FeS_2) ve çok az kuartz (SiO_2) saptanmıştır. XRD analiz grafiği Şekil 3.1’de, XRF sonuçları ise Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Mangan Cevheri XRF Analizi Sonuçları

	%
MnO	69.80
Fe_2O_3	10.30
SiO_2	5.00
Al_2O_3	1.30
CaO	0.40
MgO	0.30
K_2O	0.20
Na_2O	<0.10
P_2O_5	<0.10
TiO_2	<0.10
Kızdırma Kaybı	11.80



Şekil 3.1. XRD Analiz Grafiği

3.2. Biyokütle Tanımlama

Mangan cevherinin özütlenmesinde indirgeyici olarak pamuk sapı ile şeker pancarı küspesi kullanılmıştır.

3.2.1. Pamuk Sapının Tanımlanması

Bu çalışmada kullanılacak pamuk sapsarı GAP (Güneydoğu Anadolu Projesinde) yetiştirilen pamukların sapsarından elde edilmiştir. Pamuk sapsarı parçalanmış ve (420-500) µm tanecik boyut aralığına öğütülerek hazırlanmıştır. Pamuk sapsarının elementel analizi TUBİTAK ATAL laboratuvarlarında, LECO CHNS-932 cihazı kullanılarak, örneğin kül miktarı tayini ise MTA laboratuvarlarında LECO TGA-601 cihazı ile tayin edilmiştir. Pamuk sapsarının tanımlama analizi sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

3.2.2. Şeker Pancarı Küspesinin Tanımlanması

Şeker pancarı küspesi Ankara Şeker Fabrikası’ndan temin edilmiştir. Şeker pancarı küspesinin elementel ve kimyasal analizi Çimento Müstahsilleri Birliği tarafından yapılmıştır. Şeker pancarı küspesinin kısa analizi Çizelge 3.3’de, elementel analizi Çizelge 3.4’de, kimyasal analizi ise Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Pamuk Sapsarı Tanımlama Analizleri

Elementel Analiz (kuru külsüz temel)	%
Karbon	48.6
Hidrojen	5.3
Azot	1.0
Kükürt (toplam)	0.2
Oksijen (farktan)	44.9
Kül (kuru bazda)	2.3
Mangan	<0.1
Demir	<0.1
Üst Isıl Değer (kJ/kg)	19 174

Çizelge 3.3. Şeker Pancarı KÜspesi Kısa Analiz

Nemli Temel, %				Kuru Temel, %		
Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül
10.0	72.7	14.4	2.9	80.8	16.0	3.2

Çizelge 3.4. Şeker Pancarı KÜspesi Elementel Analiz

Kuru Temel, %						Kuru KÜlsüz Temel, %				
C	H	S	N	O	Kül	C	H	S	N	O
43.9	6.6	0.3	1.2	44.8	3.2	45.4	6.8	0.3	1.2	46.3

Çizelge 3.5. Şeker Pancarı KÜspe KÜlü Kimyasal Analizi

KK	0.59
SiO ₂	8.852
Al ₂ O ₃	1.9
Fe ₂ O ₃	0.892
CaO	20.696
MgO	10.712
SO ₃	12.75
Na ₂ O	6.412
K ₂ O	8.416
TiO ₂	0.132
P ₂ O ₅	3.216
Cr ₂ O ₃	0.004
Mn ₂ O ₃	0.184
Toplam	74.756

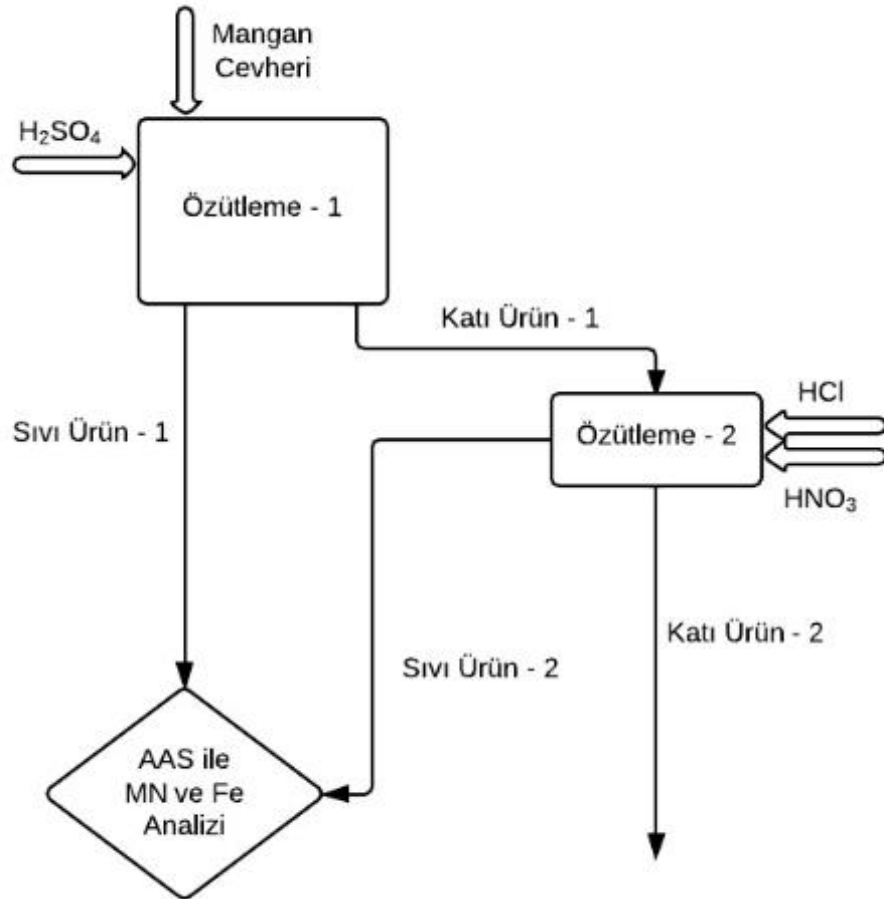
3.3. Özütleme Deneyleri ve Ürün Analizi

Yapılan ön deneyler doğrultusunda karar verilen deneysel çalışmanın gerçekleşeceği uç noktalar belirlendikten sonra design expert 9 programı kullanılarak Box-Wilson (RSM, cevap yüzey yöntemi) deney tasarım yöntemine göre ara noktalar bulunmuş ve buna göre

deneyler tasarlanmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde; indirgeyici miktarı, sıcaklık, özütleme süresi ve H₂SO₄ konsantrasyonu parametre olarak belirlenmiştir.

Deneysel parametrelerin seviye ve aralık belirlenmesinden sonra oluşturulan deneysel tasarım matrisine göre; deneyler sıcak su kontrollü çalkalayıcılarda erlenler içerisinde 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde mangan miktarı sabit tutulmuş ve mangan/indirgeyici miktarı oranı 1 ile 10 arasında değişecek şekilde indirgeyici miktarı ayarlanmıştır. Deneyler sonrasında elde edilen örneklerin içeriğindeki mangan ve demir miktarları Hacettepe Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Thermo Scientific iCE 3000 Series Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazı ile belirlenmiş ve mangan kazanımları hesaplanmıştır.

Deneysel yöntem ve ürün analiz yöntemi şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel Yöntem Akış Şeması

3.4. Deney Algoritması

Bağımsız değişkenler olarak; sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonu seçilmiştir. Buna göre; deneysel tasarım değişkenleri, seviye ve aralıkları belirlenmiş ve Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Deneysel Tasarım Değişkenleri Seviye ve Aralıkları

Bağımsız Değişkenler	Aralık ve Seviyeleri				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Sıcaklık, 0C (X_1)	40	50	60	70	80
İndirgeyici Miktarı, gr (X_2)	0	0.025	0.05	0.075	0.1
Özütleme Süresi, dk (X_3)	60	135	210	285	360
Asit Konsantrasyonu, M (X_4)	1	2	3	4	5

Çizelge 2.7'de kodlanmış değerleriyle verilen dört faktörlü ikinci derece plan matrisinin gerçek değerleriyle oluşturulmuş deneysel tasarım matrisi Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Deneysel Tasarım Matrisinin Gerçek Değerleri

Deney No	Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)
1	70	0.075	285	4
2	70	0.075	285	2
3	70	0.075	135	4
4	70	0.025	285	4
5	50	0.075	285	4
6	70	0.075	135	2
7	70	0.025	285	2
8	50	0.075	285	2
9	50	0.075	135	4
10	50	0.025	285	4
11	70	0.025	135	4
12	50	0.025	135	4
13	70	0.025	135	2
14	50	0.075	135	2
15	50	0.025	285	2
16	50	0.025	135	2
17	80	0.05	210	3
18	40	0.05	210	3
19	60	0.1	210	3
20	60	0	210	3
21	60	0.05	360	3
22	60	0.05	60	3
23	60	0.05	210	5
24	60	0.05	210	1
25	60	0.05	210	3
26	60	0.05	210	3
27	60	0.05	210	3
28	60	0.05	210	3
29	60	0.05	210	3
30	60	0.05	210	3

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Çizelge 3.7’de verilen deneysel şartlarda deneyler iki farklı indirgeyici (pamuk sapı ve şeker pancarı küspesi) için tekrarlanmıştır. Bu şartlardaki mangan ve demir verimleri bulunmuştur. Bu sonuçlar design expert 9 programında modellenmiş, uygun fonksiyon eğrisi seçilmiş ve sonuçları yorumlamak için bazı istatistiksel analizler yapılmıştır.

4.1. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı Kullanılarak Özütlenmesi

4.1.1. Mangan Özütleme Deney Sonuçları

Çizelge 3.7’de verilen deneysel şartlarda, mangan cevheri ile pamuk sapı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda mangan verim hesabı excel’de yapılmıştır. Verim değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Verim değerlerine geçişteki ara basamaklar için örnek hesaplama Ek 2’de verilmiştir.

4.1.2. Mangan Özütlenmesi Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi

Deneylerin sonuçları Design Expert 9 programı ile incelenmiş ve birden fazla model olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarına en uygun modeli seçmek için yapılan model uygunsuzluğu testi sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Buna göre quadratic modelin F değeri 3623.63 bulunmuştur. Bu da modelden uzaklaşma oranını yüzde 0.01 olarak göstermektedir. Bu quadratic modelin uygunluğunun yüksekliğini ifade etmektedir.

Çizelge 4.1. Model Uygunsuzluğu Testine Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri > F	
Linear	0.13	20	0.00656	8147.48	< 0.0001	
2FI	0.1	14	0.00726	9009.32	< 0.0001	
Quadratic	0.029	10	0.00292	3623.63	< 0.0001	Önerilen
Cubic	0.016	2	0.00799	9922.4	< 0.0001	
Net Hata	4.03*10 ⁻⁶	5	8.05*10 ⁻⁷			

Çizelge 4.2. Planlanan Deney Tasarımına Göre Yapılan Deneyle Sonucundaki Mangan Verimleri

Design Expert 9 Deney Numarası	Sıcaklık (°C)	Pamuk Sapı Miktarı (gr)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Verim
1	50	0.025	285	2	0.6276
2	70	0.025	285	4	0.7477
3	60	0	210	3	0.6444
4	60	0.05	210	3	0.8172
5	70	0.075	285	4	0.7535
6	60	0.05	210	3	0.8167
7	50	0.075	285	2	0.5927
8	80	0.05	210	3	0.7009
9	60	0.05	360	3	0.6744
10	60	0.05	210	3	0.8180
11	70	0.075	135	4	0.7742
12	50	0.025	285	4	0.8360
13	60	0.1	210	3	0.6057
14	40	0.05	210	3	0.6196
15	60	0.05	210	5	0.6986
16	60	0.05	210	3	0.8152
17	50	0.025	135	2	0.6648
18	50	0.075	285	4	0.7082
19	70	0.075	135	2	0.7705
20	60	0.05	210	3	0.8171
21	50	0.025	135	4	0.6780
22	70	0.075	285	2	0.7204
23	70	0.025	285	2	0.7938
24	50	0.075	135	4	0.7546
25	60	0.05	210	3	0.8168
26	50	0.075	135	2	0.6712
27	70	0.025	135	4	0.7030
28	60	0.05	60	3	0.7070
29	70	0.025	135	2	0.6570
30	60	0.05	210	1	0.7138

Deney sonuçlarına uygun modeli seçmek için model uygunsuzluğu testinin yanı sıra düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayı değerlerinin yüksek olması o modelin uygunluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun için hesaplanmış düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayısı değerleri her model için Çizelge 4.3’de verilmiştir. Diğer modellerle karşılaştırıldığında Quadratic modelin düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayılarının yüksek olduğu bu nedenle en uygun modelin quadratic model olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3. Düzeltilmiş ve Tahminlenmiş Korelasyon Katsayısına Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi

	Standart Sapma	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahminlenmiş R ²	PRESS (Tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı)	
Lineer	0.072	0.134	-0.0046	-0.185	0.18	
2FI	0.073	0.3296	-0.0232	-0.2526	0.19	
Quadratic	0.044	0.8074	0.6276	-0.1093	0.17	Önerilen
Cubic	0.048	0.8945	0.563	-14.1871	2.3	

Yapılan testler ve hesaplamalar Çizelge 4.4’de özet olarak verilmiştir.

Çizelge 4.4. Deney Verilerine Uygun Fonksiyon Eğrisinin Korelasyon Katsayısına ve Model Uygunsuzluğu Testine Göre Seçilmesi

	Sequential p-değeri	Model Uygunsuzluğu p-değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahminlenmiş R ²	
Lineer	0.443	< 0.0001	-0.0046	-0.185	
2FI	0.4996	< 0.0001	-0.0232	-0.2526	
Quadratic	0.0005	< 0.0001	0.6276	-0.1093	Önerilen
Cubic	0.6724	< 0.0001	0.563	-14.1871	

Çizelge 4.4’e göre deney sonuçlarını en iyi örnekleyen model Quadratic olarak görünmektedir. Bu nedenle design expert 9 ‘da quadratic model kullanılmıştır. Quadratic modele uygun model denkliği Eşitlik 4.1’de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
Y = f(x) = & -1.29 + 0.043X_1 + 6.823X_2 + 0.002X_3 + 0.252X_4 + 0.049X_1X_2 + 9.564X_1X_3 \\
& - 0.002X_1X_4 - 0.0166X_2X_3 + 0.0357X_2X_4 + 0.0001X_3X_4 - 0.0003X_1^2 - 64.63X_2^2 \\
& - 4.263X_3^2 - 0.020X_4^2
\end{aligned} \tag{4.1}$$

Burada;

Y=f(x): Mangan Konsantrasyonu

X₁: Sıcaklık

X₂: İndirgeyici Miktarı

X₃: Özütleme Süresi

X₄: Asit Konsantrasyonu'dur .

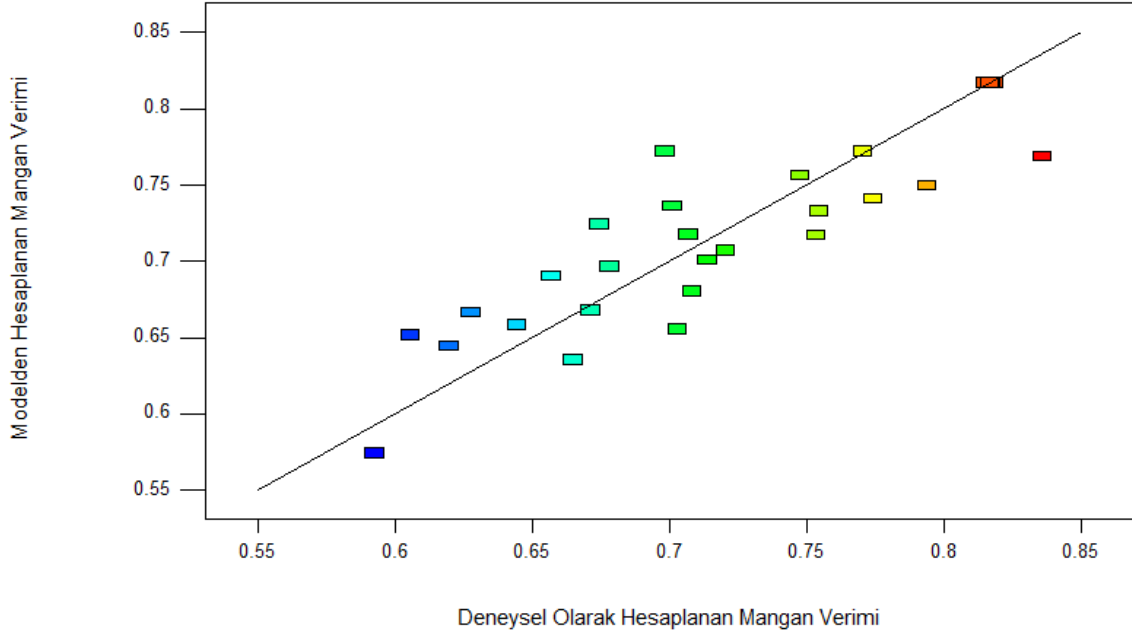
Mangan cevherinin pamuk sapı ile özütlenmesi sonucunda mangan veriminin modelden hesaplanan sonuçları 4.1'de verilen model denkliğinde deneysel şartlar yerine konularak bulunmuştur. Aynı zamanda Eşitlik 4.2 ile hata oranı hesaplanmıştır.

$$\% Hata = \left| \left[\frac{(Y_{model} - Y_{deneysel})}{Y_{deneysel}} \right] * 100 \right| \tag{4.2}$$

Mangan verimi için deneysel olarak bulunan sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçlar ve % hata oranları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.1'de ise mangan verimi için deneysel sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçların karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 4.5. Mangan Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri

Deney No	Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Deneysel Sonuç	Modelden Hesaplanan Sonuç	% Hata
1	50	0.025	285	2	0.6276	0.6691	6.61
2	70	0.025	285	4	0.7477	0.7587	1.46
3	60	0	210	3	0.6444	0.6611	2.59
4	60	0.05	210	3	0.8171	0.8193	0.26
5	70	0.075	285	4	0.7534	0.7194	4.51
6	60	0.05	210	3	0.8167	0.8193	0.32
7	50	0.075	285	2	0.5927	0.5771	2.63
8	80	0.05	210	3	0.7009	0.7386	5.37
9	60	0.05	360	3	0.6744	0.7271	7.82
10	60	0.05	210	3	0.8179	0.8193	0.17
11	70	0.075	135	4	0.7742	0.7431	4.02
12	50	0.025	285	4	0.8360	0.7713	7.74
13	60	0.1	210	3	0.6057	0.6544	8.04
14	40	0.05	210	3	0.6196	0.6473	4.47
15	60	0.05	210	5	0.6986	0.7743	10.84
16	60	0.05	210	3	0.8152	0.8193	0.50
17	50	0.025	135	2	0.6648	0.6381	4.02
18	50	0.075	285	4	0.7082	0.6829	3.58
19	70	0.075	135	2	0.7705	0.7745	0.52
20	60	0.05	210	3	0.8171	0.8193	0.27
21	50	0.025	135	4	0.6780	0.6992	3.11
22	70	0.075	285	2	0.7204	0.7097	1.49
23	70	0.025	285	2	0.7938	0.7525	5.20
24	50	0.075	135	4	0.7546	0.7352	2.57
25	60	0.05	210	3	0.8168	0.8193	0.31
26	50	0.075	135	2	0.6712	0.6706	0.09
27	70	0.025	135	4	0.7030	0.6578	6.42
28	60	0.05	60	3	0.7070	0.7198	1.81
29	70	0.025	135	2	0.6570	0.6928	5.44
30	60	0.05	210	1	0.7138	0.7035	1.45



Şekil 4.1. Mangan Cevherinin Özütlenmesi Sonucu Mangan Veriminin Deneysel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması

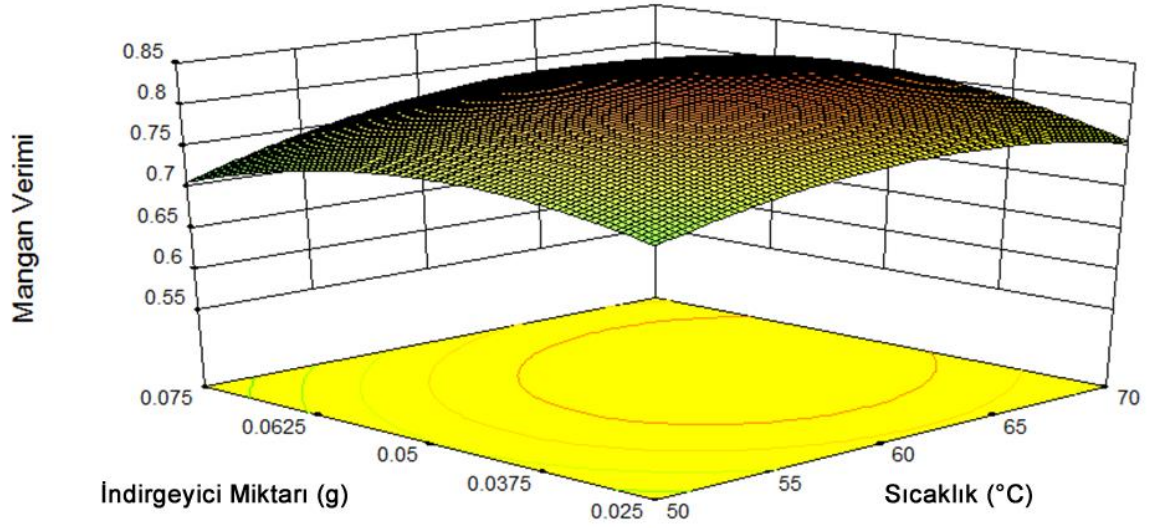
Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında % 82.3 verimle mangan kazanımı sağlandığı bulunmuştur. Bu verimin sağlanması için optimum koşullar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

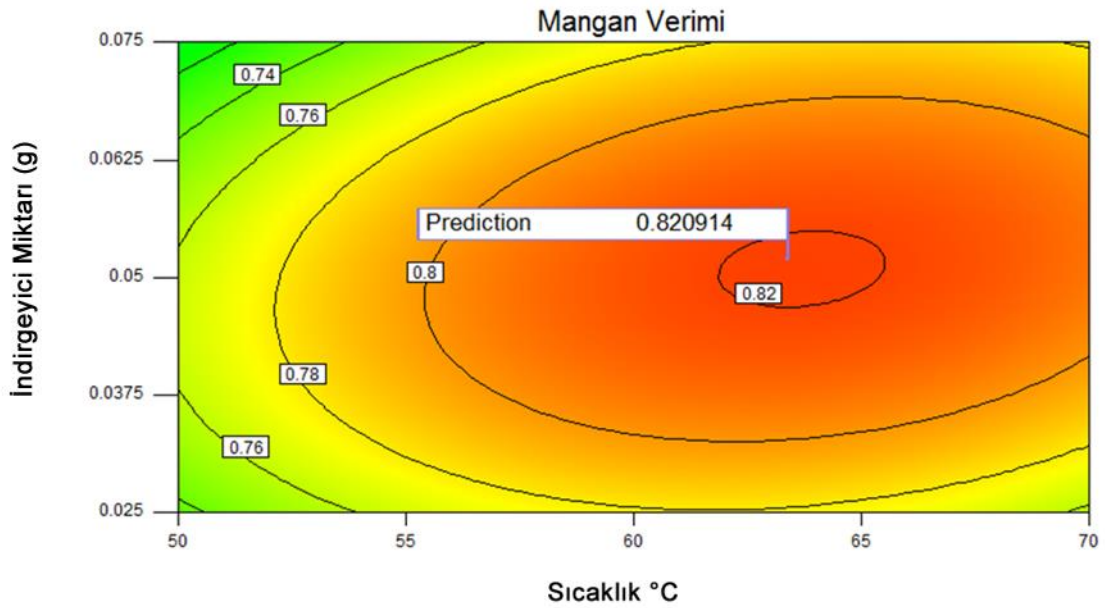
Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Konsantrasyonu	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
62.44	0.05	223.16	3.34	0.82	0.95

Mangan cevherinin pamuk sapı ile özütlenmesi sonucunda mangan veriminin sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Bu parametrelerin değişimlerini incelemek için design expert 9 programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemleri bağımsız değişkenler olan sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonunu gösterirken z düzlemi bağımlı değişken olan mangan verimini göstermektedir.

Mangan veriminin sıcaklık ve indirgeyici miktarıyla değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.2’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.3’de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 63 °C ve indirgeyici miktarının yaklaşık 0.050 g olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

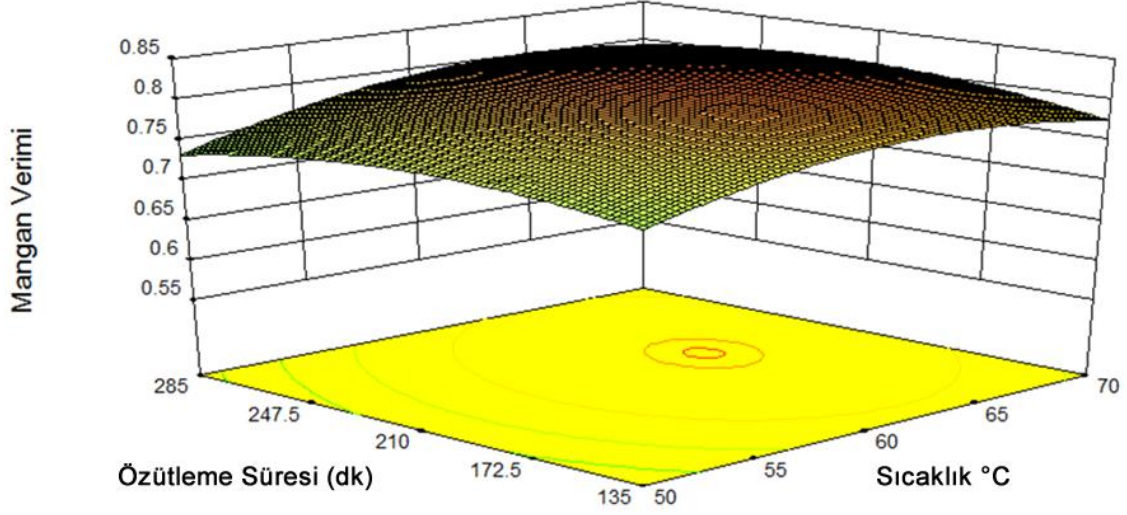


Şekil 4.2. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi

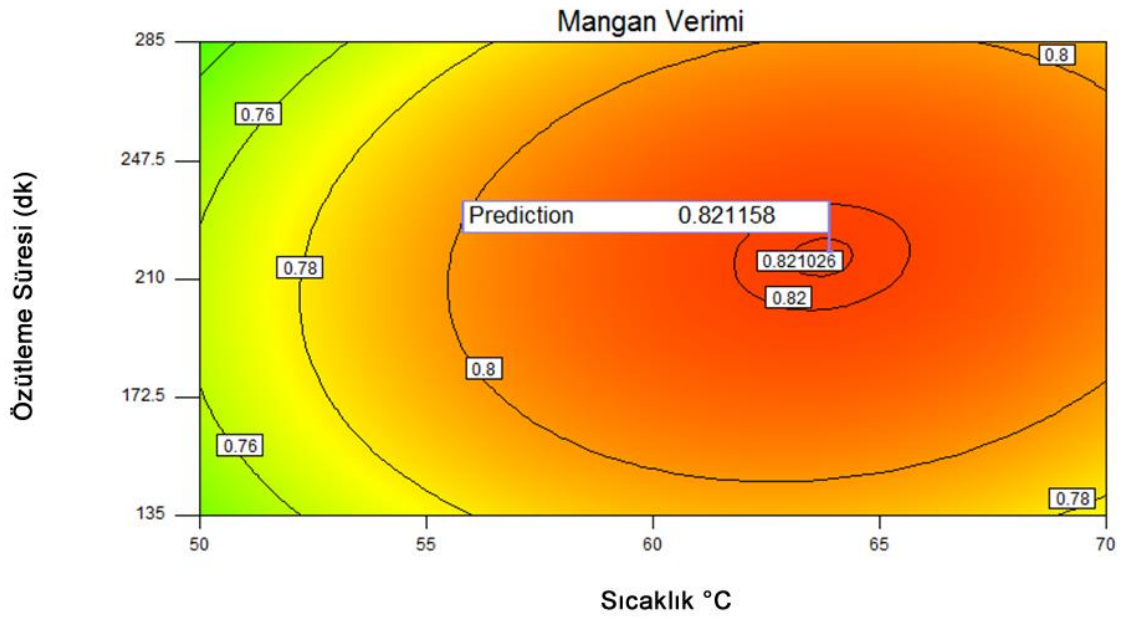


Şekil 4.3. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin sıcaklık ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.4’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.5’de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 63 °C ve özütleme süresinin yaklaşık 220 dk olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

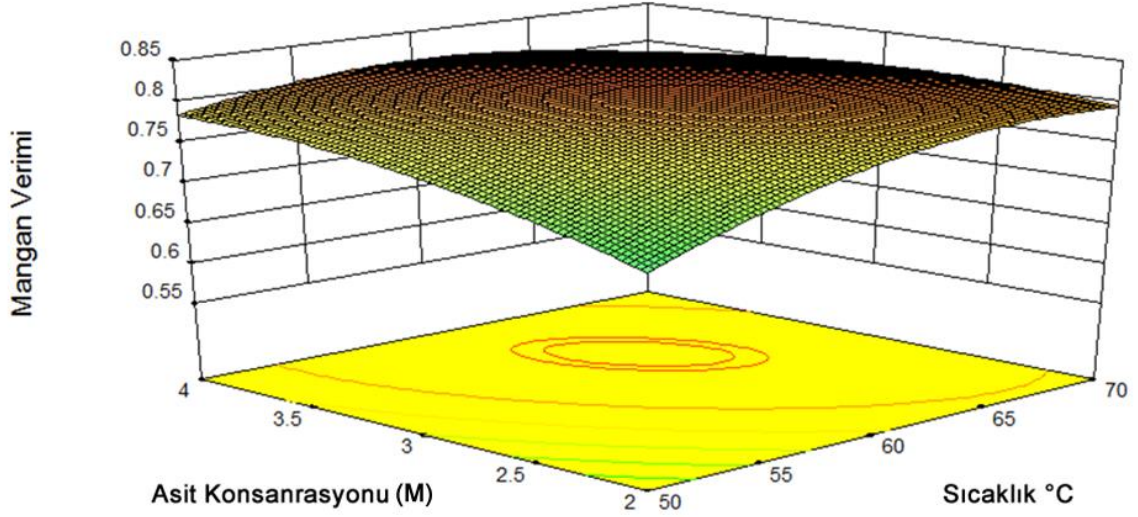


Şekil 4.4. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi

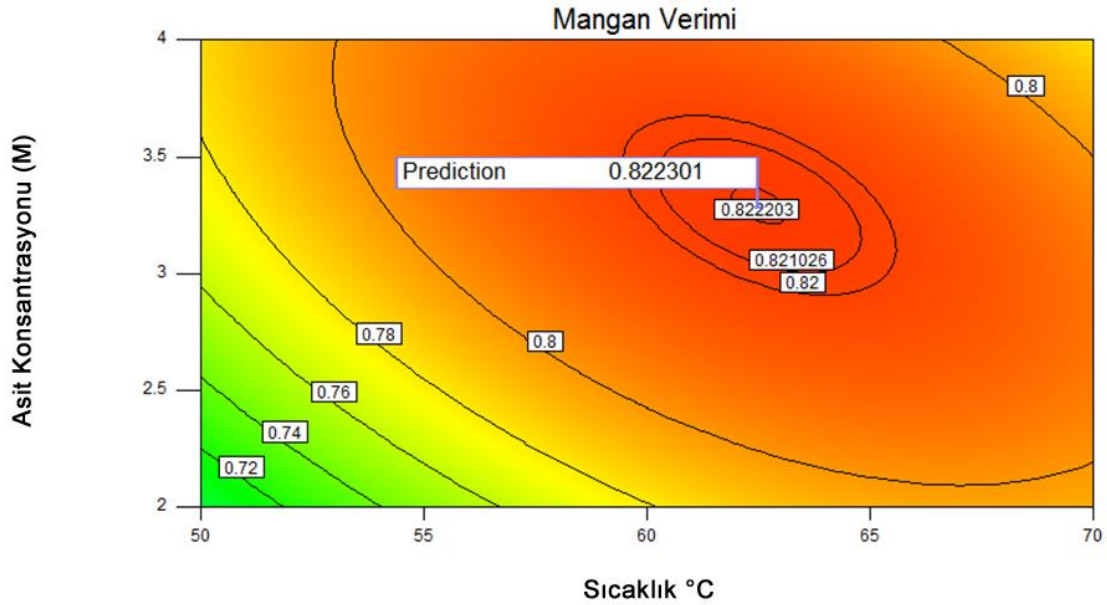


Şekil 4.5. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin sıcaklık ve asit konsantrasyonuyla değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.6'de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 63 °C ve asit konsantrasyonunun yaklaşık 3.3 M olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

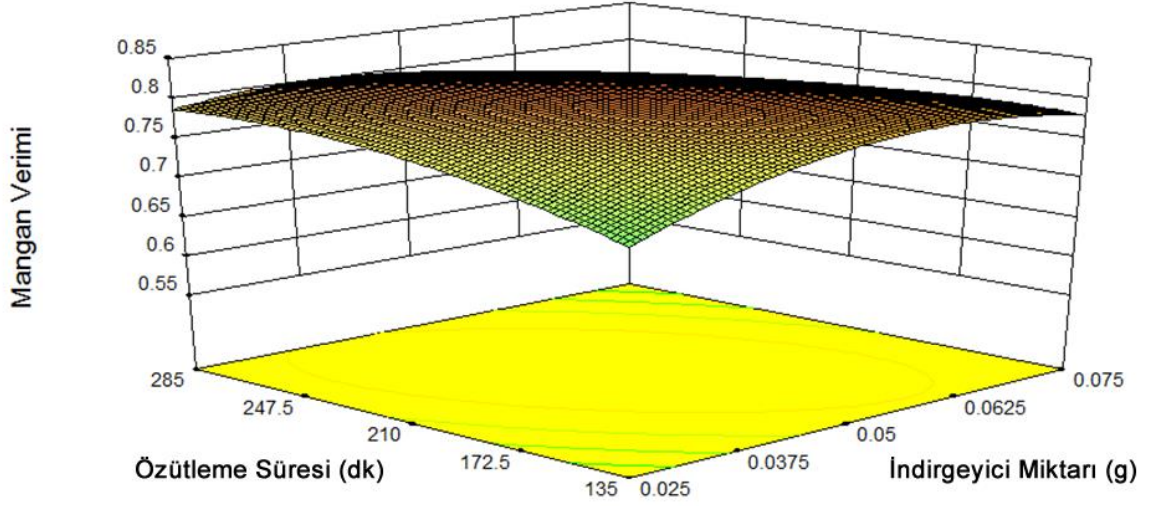


Şekil 4.6. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi

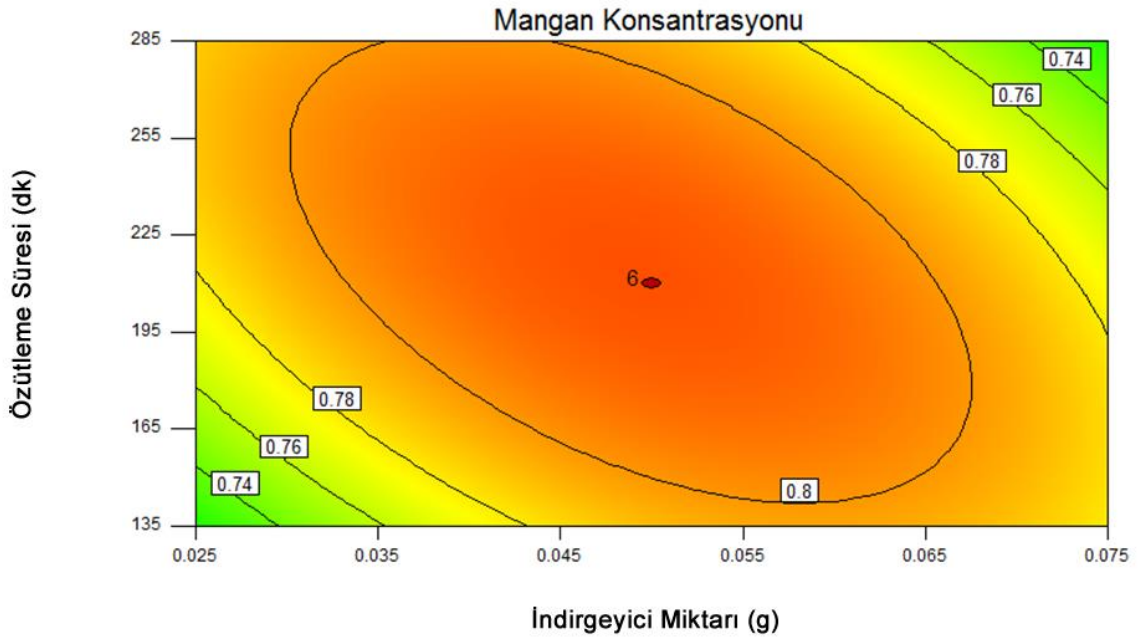


Şekil 4.7. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin indirgeyici miktarı ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.8’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.9’de verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.05 g ve özütleme süresinin yaklaşık 220 dk olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

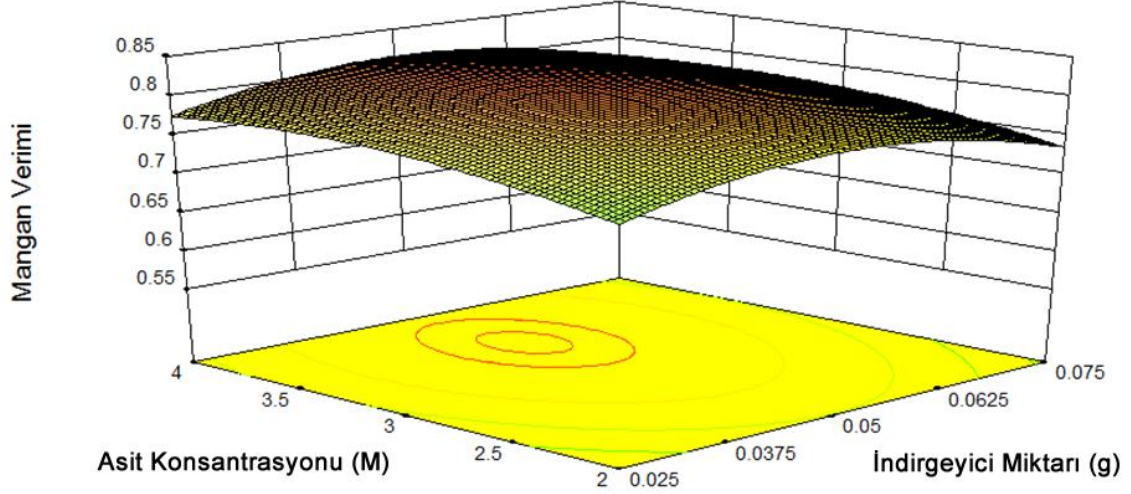


Şekil 4.8. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi

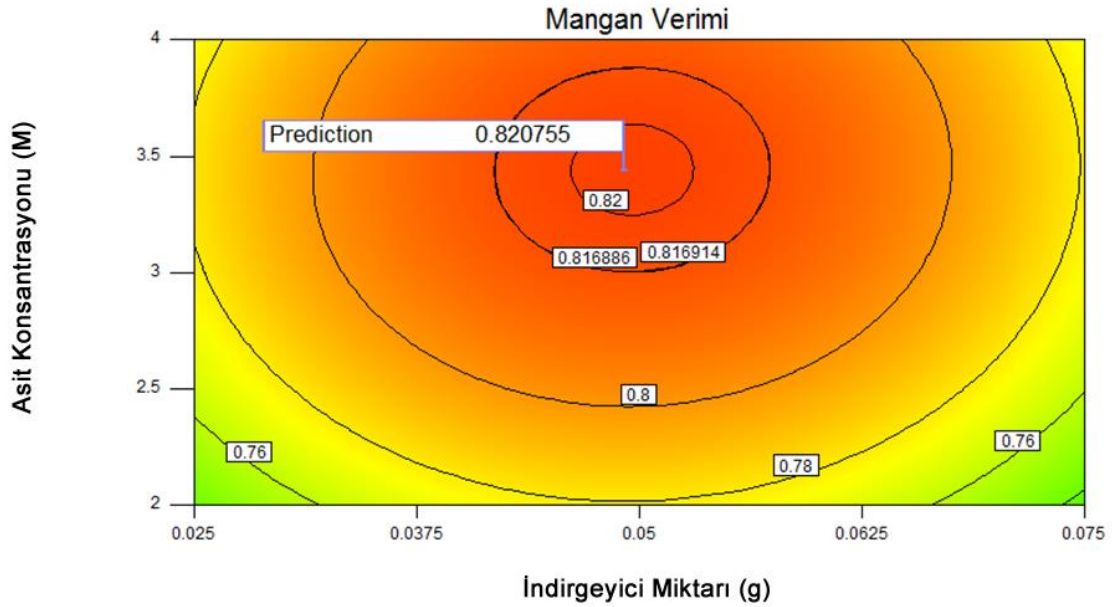


Şekil 4.9. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin indirgeyici miktarı ve asit konsantrasyonu ile değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.10'de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.05 g ve asit konsantrasyonunun yaklaşık 3.3 M olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

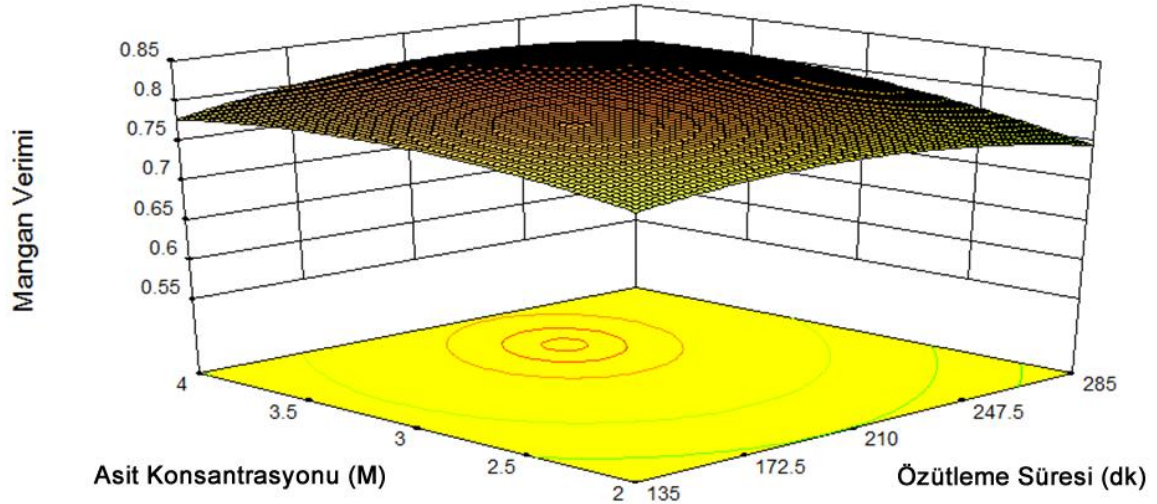


Şekil 4.10. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi

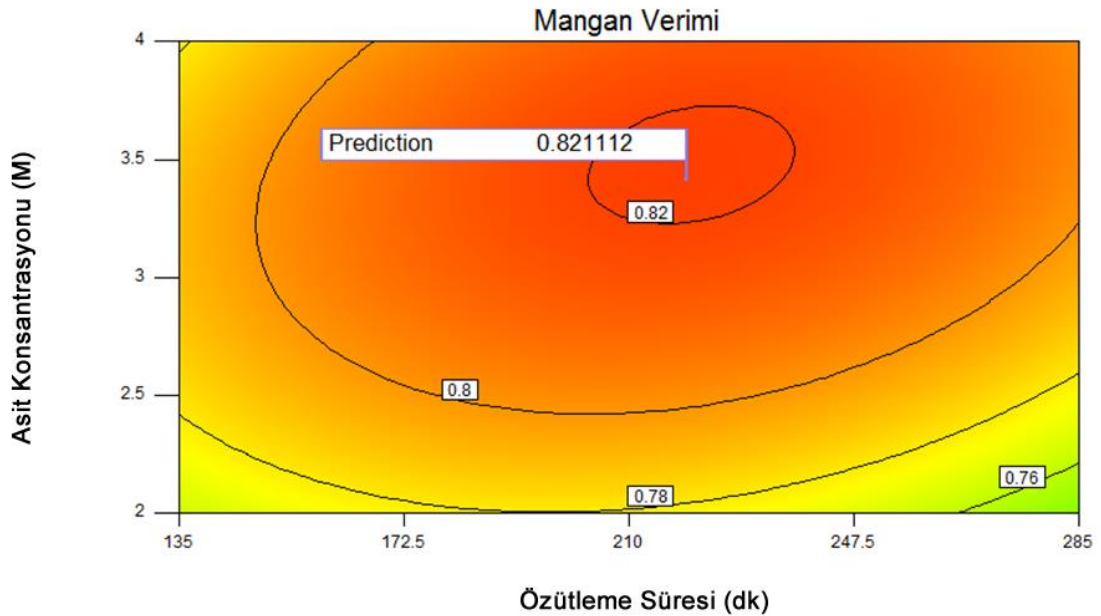


Şekil 4.11. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin asit konsantrasyonu ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.12’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.13’de verilmiştir. Bu grafiklere göre asit konsantrasyonunun yaklaşık 3.3 M olduğu ve özütleme süresinin yaklaşık 220 dk olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.



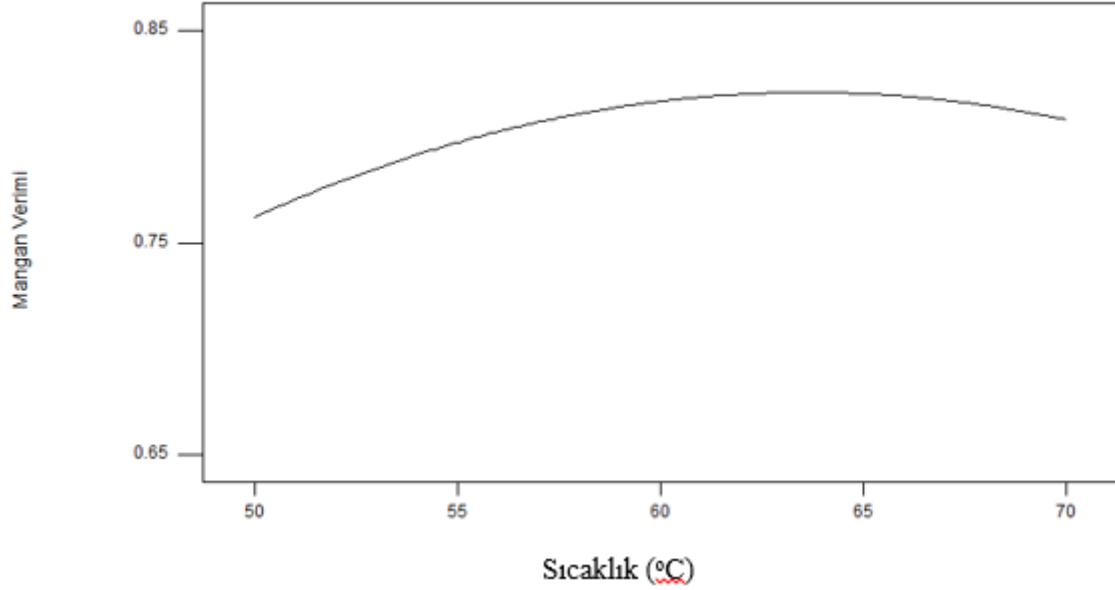
Şekil 4.12. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi



Şekil 4.13. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

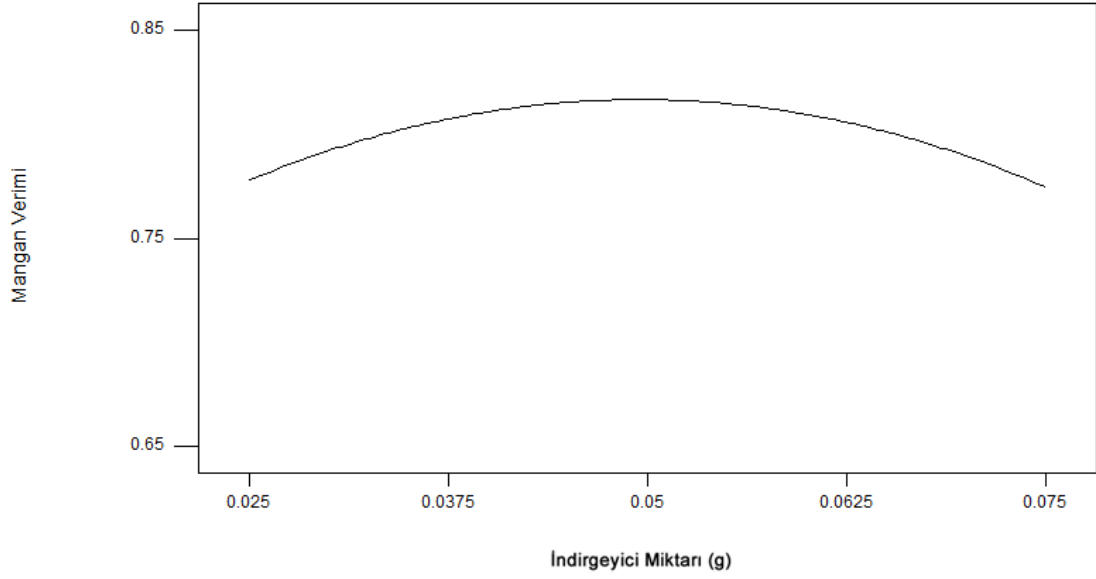
Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda mangan veriminin tek değişkenle değişiminin izlendiği grafikler Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda mangan veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.14’de görölmektedir. Şekil incelendiğinde yaklaşık 62 °C sıcaklıkta mangan verimi maksimuma ulaşmış ve 65 °C’den sonra verimde düşme gözlenmiştir.



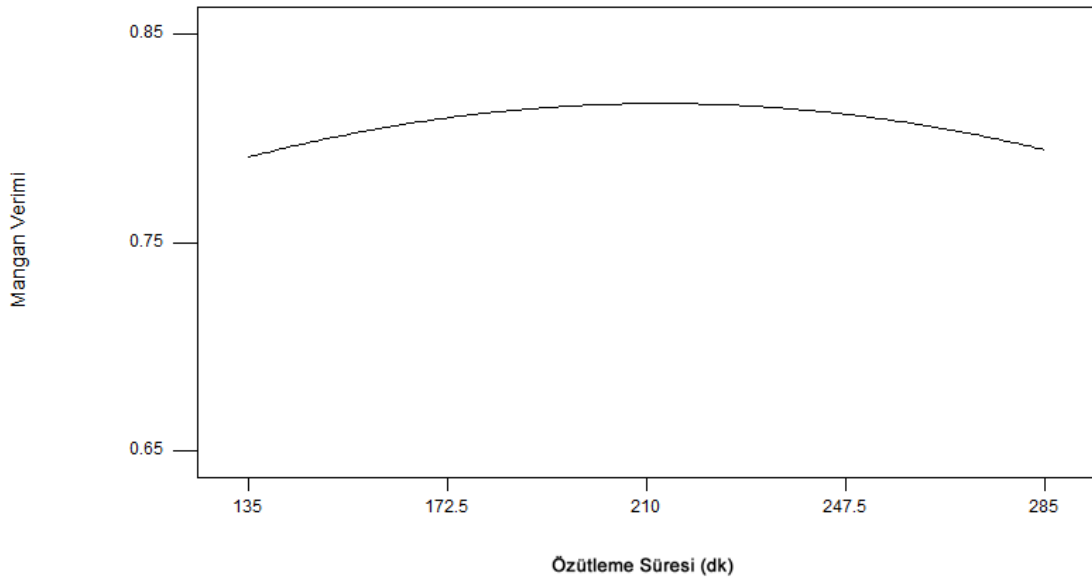
Şekil 4.14. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklığın Mangan Verimine Etkisi

Mangan veriminin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda mangan veriminin indirgeyici miktarıyla değişimi incelendiğinde yaklaşık 0.05 g indirgeyici eklendiğinde mangan verimi maksimuma ulaştığı daha sonra indirgeyici miktarının artmasıyla mangan veriminde düşme gözlendiği saptanmıştır. (Şekil 4.15)



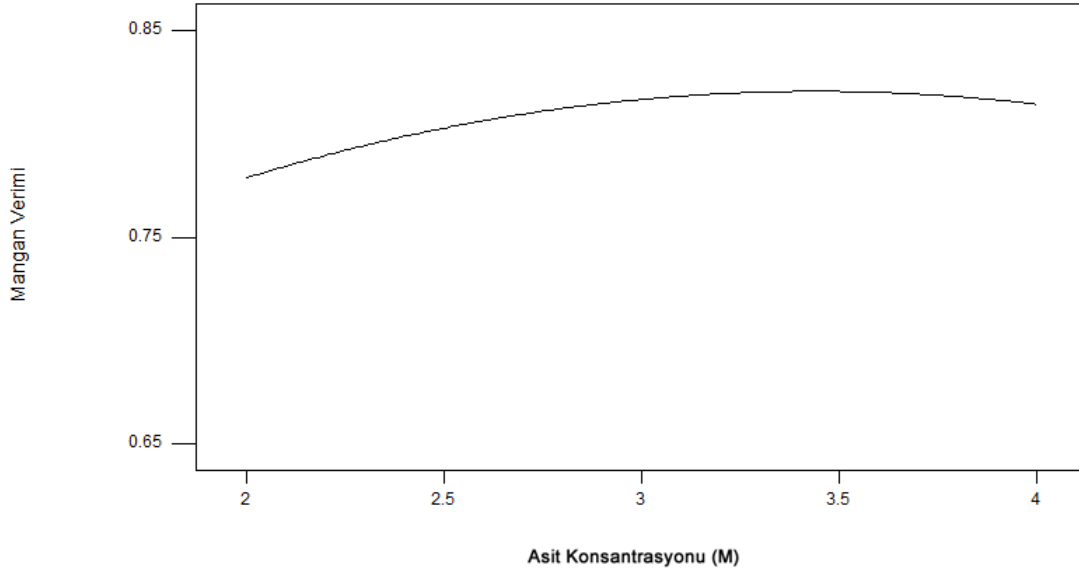
Şekil 4.15. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi

Şekil 4.16’da mangan veriminin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda mangan veriminin özütleme süresiyle değişimi verilmiştir. Şekil incelendiğinde özütleme süresinin yaklaşık 220 dk olduğu durumda mangan verimi maksimum olmuştur. 220-240 dk arası mangan verimi çok değişmemiş yaklaşık 250 dk’dan sonra mangan veriminin az da olsa düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.16. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi

Mangan veriminin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda mangan veriminin asit konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.17’de verilmiştir. Asit konsantrasyonunun yaklaşık olarak 3.3 M olduğu noktada en yüksek mangan verimi elde edilmiştir. 3.3 M’den sonra verimin fazla değişmediği görülmüştür.



Şekil 4.17. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi

4.1.3. Belirlenen Modelin İstatistiksel Analizi

Mangan cevherinin pamuk sapı ile özütlenmesinde mangan verimi için yapılan deney sonuçlarına uygun model quadratic olarak belirlenmiştir ve bu modelin uygunluğu anova testi yapılarak analiz edilmiştir. Anova testi analizi Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Anova Testi Analizi

	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Oranı	F Değeri	P Değeri (P > F)
Model	0.12	14	$8.74 \cdot 10^{-3}$	4.49	0.0033
X ₁ -Sıcaklık	0.013	1	0.013	6.47	0.0225
X ₂ -İndirgeyici Miktarı	$6.76 \cdot 10^{-5}$	1	$6.76 \cdot 10^{-5}$	0.035	0.8546
X ₃ -Ozütleme Suresi	$7.13 \cdot 10^{-5}$	1	$7.13 \cdot 10^{-5}$	0.037	0.8507
X ₄ -Asit Konsantrasyonu	$7.58 \cdot 10^{-3}$	1	$7.58 \cdot 10^{-3}$	3.9	0.0671
X ₁ X ₂	$2.42 \cdot 10^{-3}$	1	$2.42 \cdot 10^{-3}$	1.24	0.2824
X ₁ X ₃	$8.23 \cdot 10^{-4}$	1	$8.23 \cdot 10^{-4}$	0.42	0.5252
X ₁ X ₄	$9.21 \cdot 10^{-3}$	1	$9.21 \cdot 10^{-3}$	4.73	0.046
X ₂ X ₃	0.015	1	0.015	7.96	0.0129
X ₂ X ₄	$1.27 \cdot 10^{-5}$	1	$1.27 \cdot 10^{-5}$	$6.54 \cdot 10^{-3}$	0.9366
X ₃ X ₄	$1.69 \cdot 10^{-3}$	1	$1.69 \cdot 10^{-3}$	0.87	0.3656
X ₁₂	0.027	1	0.027	14.07	0.0019
X ₂₂	0.045	1	0.045	23	0.0002
X ₃₂	0.016	1	0.016	8.11	0.0122
X ₄₂	0.011	1	0.011	5.7	0.0305
Artık	0.029	15	$1.95 \cdot 10^{-3}$		
Model Uygunsuzluğu	0.029	10	$2.92 \cdot 10^{-3}$	3623.63	< 0.0001
Net Hata	$4.03 \cdot 10^{-6}$	5	$8.05 \cdot 10^{-7}$		
Toplam	0.15	29			

Modelin F değerinin 4.49 hesaplanması bu modelin önemini vurgular. F değeri sadece % 0.33 hatayla çıkabilir. Prob>F değerlerinin 0.0500'den büyük olanları anova testi için önemlidir. Bu durumda X₁, X₁X₄, X₂X₃, X₁², X₂², X₃², X₄² dikkate değer fonksiyon terimleridir. Prob>F değerlerinin 0.1000'den büyük olanları anova testi için önemli değildir.

Korelasyon katsayısının (R^2) değerinin büyük olması (1'e yakınlığı) modelin sistemi iyi ifade ettiğini gösterir. Seçilen quadratic modele göre hesaplanan model fonksiyonunun uygunluk parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri

Korelasyon Katsayısı(R^2)	0.8074
Beklenen Değer	0.72
Standart Sapma	0.044

4.1.4. Demir Özütleme Deney Sonuçları

Çizelge 3.7'de verilen deneysel şartlarda mangan cevherinin pamuk sapı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda demir verim hesabı excel'de yapılmıştır. Verim değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

4.1.5. Demir Özütleme Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi

Deneilerin sonuçları Design Expert 9 programı ile incelenmiş ve birden fazla model olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarına en uygun modeli seçmek için yapılan model uygunsuzluğu testi sonuçları çizelge 4.10'da verilmiştir. Buna göre quadratic modelin F değeri 4220.83 bulunmuştur. Bu da modelden uzaklaşma oranını yüzde 0.01 olarak göstermektedir. Bu quadratic modelin uygunluğunun yüksekliğini ifade etmektedir.

Çizelge 4.9. Planlanan Deney Tasarımına Göre Yapılan Deneyle Sonucundaki Demirin Verimi

Design Expert 9 Deney Numarası	Sıcaklık (°C)	Pamuk Sapı Miktarı (gr)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Verim
1	60	0.05	210	3	0.3869
2	70	0.075	285	4	0.5399
3	70	0.075	135	2	0.4711
4	50	0.025	135	2	0.7201
5	50	0.075	135	2	0.6165
6	70	0.025	135	2	0.7296
7	70	0.025	135	4	0.6275
8	50	0.025	285	2	0.5210
9	60	0.05	60	3	0.6013
10	50	0.025	135	4	0.6484
11	50	0.025	285	4	0.3470
12	60	0.05	360	3	0.5138
13	60	0.05	210	3	0.3882
14	60	0.05	210	1	0.6227
15	70	0.025	285	4	0.4874
16	80	0.05	210	3	0.6134
17	60	0.05	210	3	0.3875
18	60	0	210	3	0.7032
19	70	0.075	135	4	0.4436
20	50	0.075	285	4	0.6041
21	60	0.05	210	3	0.3860
22	60	0.1	210	3	0.7640
23	60	0.05	210	5	0.6102
24	70	0.075	285	2	0.5730
25	60	0.05	210	3	0.3848
26	70	0.025	285	2	0.4279
27	50	0.075	135	4	0.5041
28	60	0.05	210	3	0.3860
29	50	0.075	285	2	0.7542
30	40	0.05	210	3	0.3812

Çizelge 4.10. Model Uygunsuzluğu Testine Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri> F	
Lineer	0.44	20	0.022	14613.31	< 0.0001	
2FI	0.3	14	0.021	14062.12	< 0.0001	
Quadratic	0.064	10	0.00637	4220.83	< 0.0001	Önerilen
Cubic	0.011	2	0.00548	4633.87	< 0.0001	
Net Hata	$7.54 \cdot 10^{-6}$	5	$1.51 \cdot 10^{-6}$			

Deney sonuçlarına uygun modeli seçmek için model uygunsuzluğu testinin yanı sıra düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayı değerlerinin yüksek olması o modelin uygunluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun için hesaplanmış düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayısı değerleri her model için Çizelge 4.11’de verilmiştir. Diğer modellerle karşılaştırıldığında Quadratic modelin düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayılarının ikisine birden bakıldığında en uygun modelin quadratic model olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.11. Düzeltilmiş ve Beklenen Korelasyon Katsayısına Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi

	Standart Sapma	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahminlenmiş R ²	Tahminlenmiş Kalıntı Hata Kareler Toplamı (PRESS)	
Lineer	0.13	0.0772	-0.0704	-0.2997	0.62	
2FI	0.13	0.3784	0.0513	-0.1258	0.54	
Quadratic	0.065	0.8667	0.7423	0.2324	0.37	Önerilen
Cubic	0.04	0.977	0.9049	-2.3042	1.58	

Çizelge 4.12. Deneysel Verilerine Uygun Fonksiyon Eğrisinin Korelasyon Katsayısına Göre Belirlenmesi

	Sequential p-değeri	Model Uygunsuzluğu p-değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahminlenmiş R ²	
Lineer	0.7195	< 0.0001	-0.0704	-0.2997	
2FI	0.2206	< 0.0001	0.0513	-0.1258	
Quadratic	< 0.0001	< 0.0001	0.7423	0.2324	Önerilen
Cubic	0.0371	< 0.0001	0.9049	-2.3042	

Yapılan testler ve hesaplamalar Çizelge 4.12’de özet olarak verilmiştir. Bu tabloya göre deneysel sonuçlarını en iyi örnekleyen model Quadratic olarak görünmektedir. .Bu nedenle design expert 9 ‘da quadratic model kullanılmıştır. Quadratic modele uygun model denkliği eşitlik 4.3’de verilmiştir.

$$Y = f(x) = 2.95 - 0.027X_1 - 14.76X_2 - 0.006X_3 - 0.48X_4 - 0.12X_1X_2 + 0.000002X_1X_3 + 0.003X_1X_4 + 0.045X_2X_3 - 0.087X_2X_4 + 0.00001X_3X_4 + 0.0002X_1^2 + 128.76X_2^2 + 0.000006X_3^2 + 0.051X_4^2 \quad (4.3)$$

Burada;

Y=f(x): Demir Konsantrasyonu

X₁: Sıcaklık

X₂: İndirgeyici Miktarı

X₃: Özütleme Süresi

X₄: Asit Konsantrasyonu’dur .

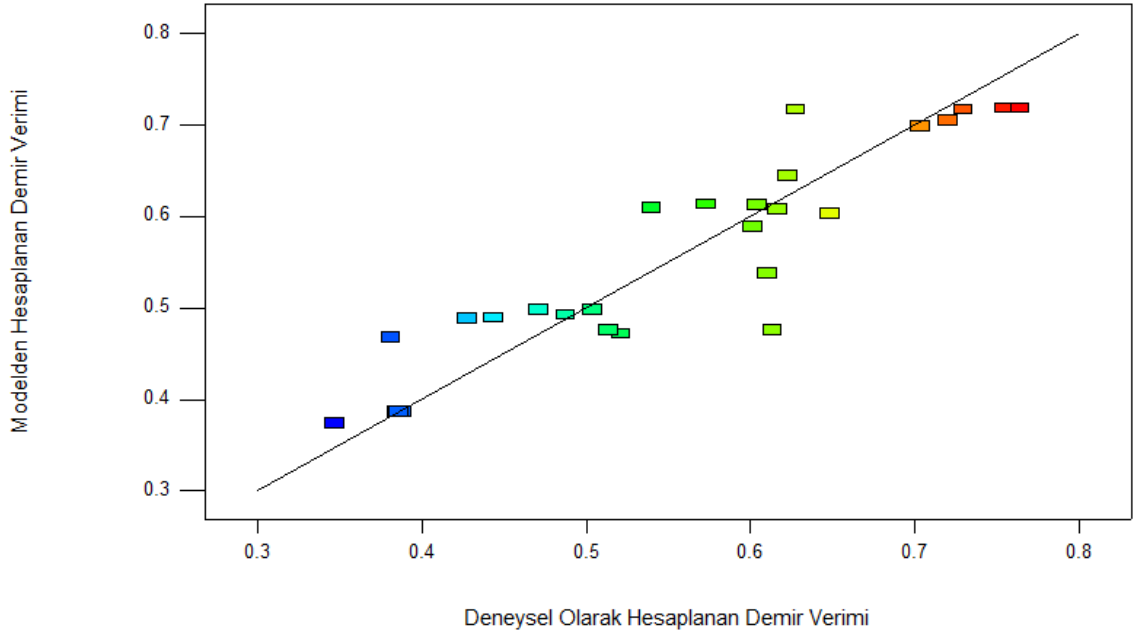
Mangan cevherinin pamuk sapı ile özütlenmesi sonucunda demir veriminin modelden hesaplanan sonuçları 4.3’de verilen model denkliğinde deneysel şartlar yerine konularak bulunmuştur. Aynı zamanda Eşitlik 4.4 ile hata oranı hesaplanmıştır. Demir verimi için deneysel olarak bulunan sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçlar ve % hata oranları

Çizelge 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.18’de ise demir verimi için deneysel sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçların karşılaştırılması verilmiştir.

$$\% Hata = \left| \left[\frac{(Y_{model} - Y_{deneysel})}{Y_{deneysel}} \right] * 100 \right| \quad (4.4)$$

Çizelge 4.13. Demir Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri

Deney No	Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Deneysel Sonuç	Modelden Hesaplanan Sonuç	% Hata
1	60	0.05	210	3	0.3869	0.3872	0.0773
2	70	0.075	285	4	0.5399	0.6101	12.9876
3	70	0.075	135	2	0.4711	0.4985	5.8154
4	50	0.025	135	2	0.7201	0.7054	2.0350
5	50	0.075	135	2	0.6165	0.6083	1.3355
6	70	0.025	135	2	0.7296	0.7173	1.6814
7	70	0.025	135	4	0.6275	0.7173	14.310
8	50	0.025	285	2	0.5210	0.4724	9.3332
9	60	0.05	60	3	0.6013	0.5893	1.9887
10	50	0.025	135	4	0.6484	0.6041	6.8360
11	50	0.025	285	4	0.3470	0.3751	8.0913
12	60	0.05	360	3	0.5138	0.4767	7.2142
13	60	0.05	210	3	0.3882	0.3872	0.2630
14	60	0.05	210	1	0.6227	0.6450	3.5796
15	70	0.025	285	4	0.4874	0.4931	1.1763
16	80	0.05	210	3	0.6134	0.4768	22.257
17	60	0.05	210	3	0.3875	0.3872	0.0608
18	60	0	210	3	0.7032	0.6992	0.5764
19	70	0.075	135	4	0.4436	0.4897	10.400
20	50	0.075	285	4	0.6041	0.6138	1.6164
21	60	0.05	210	3	0.3860	0.3872	0.3156
22	60	0.1	210	3	0.7640	0.7190	5.8858
23	60	0.05	210	5	0.6102	0.5389	11.686
24	70	0.075	285	2	0.5730	0.6148	7.2997
25	60	0.05	210	3	0.3848	0.3872	0.6292
26	70	0.025	285	2	0.4279	0.4891	14.312
27	50	0.075	135	4	0.5041	0.4983	1.1447
28	60	0.05	210	3	0.3860	0.3872	0.3286
29	50	0.075	285	2	0.7542	0.7198	4.5520
30	40	0.05	210	3	0.3812	0.4687	22.954



Şekil 4.18. Mangane Cevherinin Özütleme Sonucu Demir Konsantrasyonunun Deneysel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması

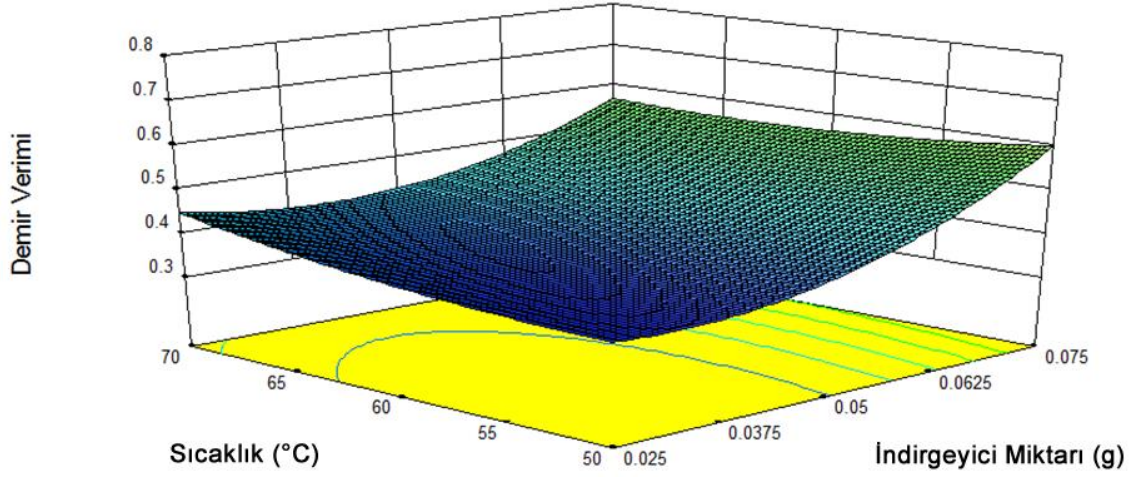
Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında mangane cevherindeki demir konsantrasyonunun minimuma indirilebildiği optimum koşullar Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar

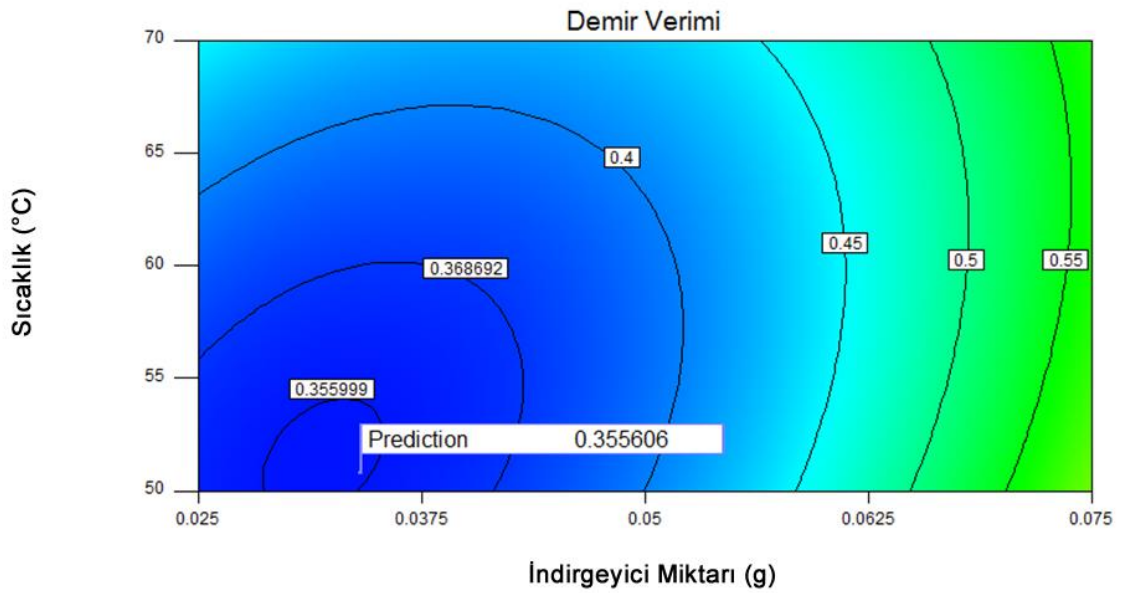
Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktar (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Demir Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
51.486	0.032	285	3.445	0.355	0.982

Mangane cevherinin pamuk sapı ile özütleme sonucunda demir veriminin sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Bu parametrelerin değişimlerini incelemek için design expert 9 programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemleri bağımsız değişkenler olan sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonunu gösterirken z düzlemi bağımlı değişken olan demir verimini göstermektedir.

Demir veriminin sıcaklık ve indirgeyici miktarıyla değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.19'da, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 51°C ve indirgeyici miktarının yaklaşık 0.03 g olduğu noktada demir minimuma indirilebilmiştir.

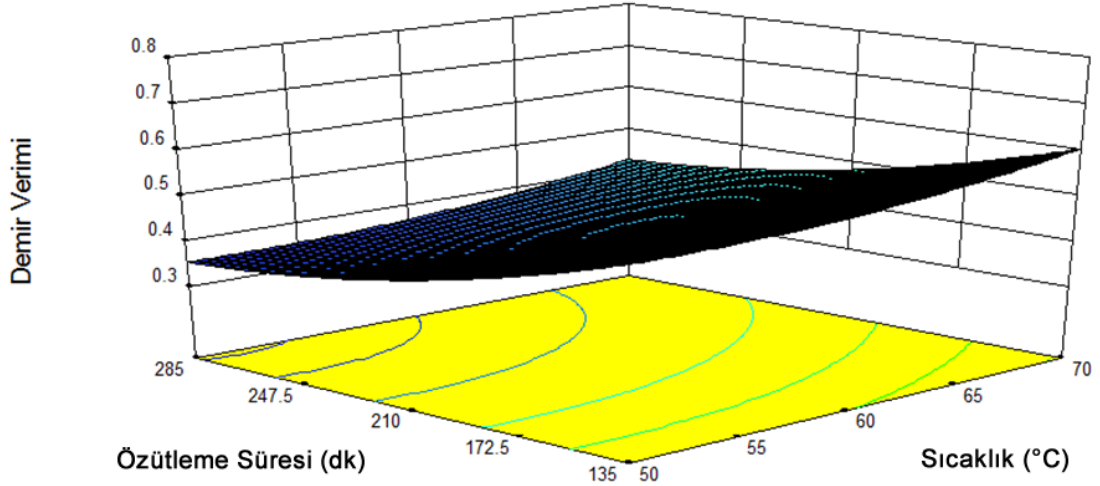


Şekil 4.19. Manganevherinin Pamuk Sapı ile Özütleşmesinde Sıcaklık ve indirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi

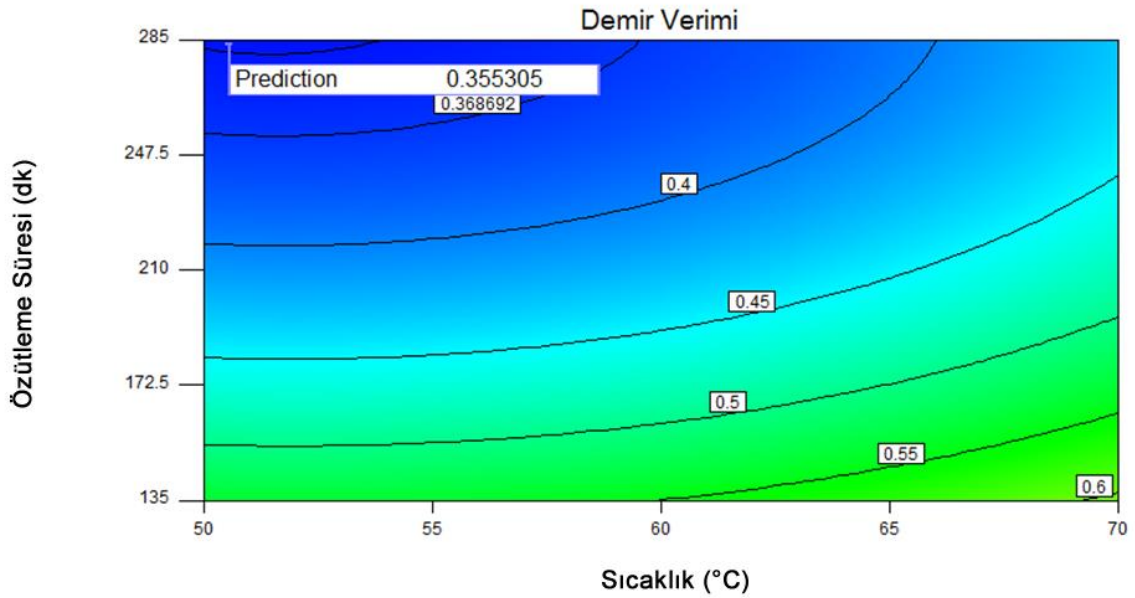


Şekil 4.20. Manganevherinin Pamuk Sapı ile Özütleşmesinde Sıcaklık ve indirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin sıcaklık ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.21’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.22’de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 51 °C ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada demir minimumudur.

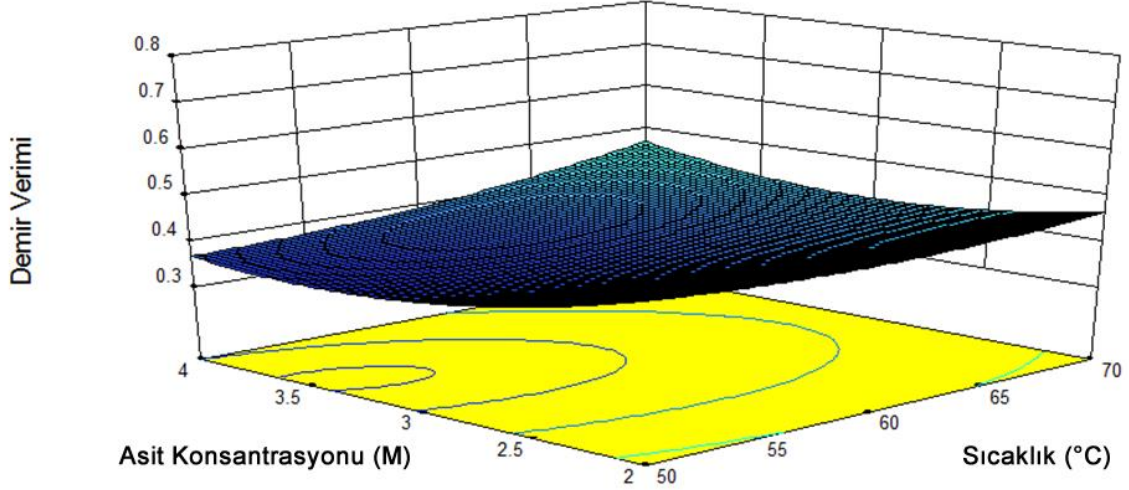


Şekil 4.21. Mangane Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi

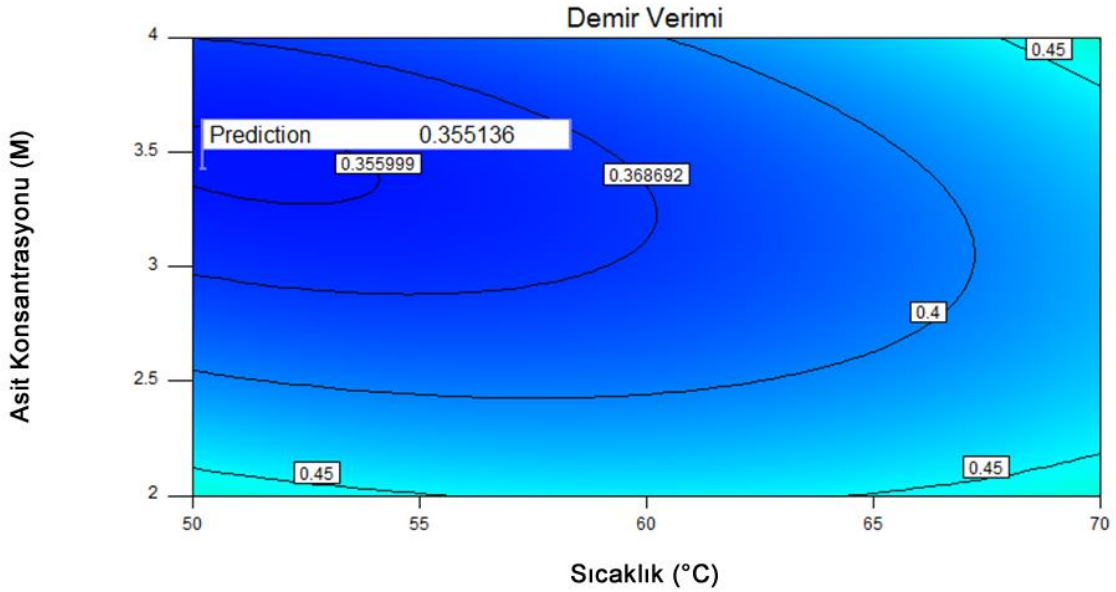


Şekil 4.22. Mangane Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin sıcaklık ve asit konsantrasyonu ile değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.23’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.24’de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 51 °C ve asit konsantrasyonunun yaklaşık 3.4 M olduğu noktada demir minimum olmaktadır.

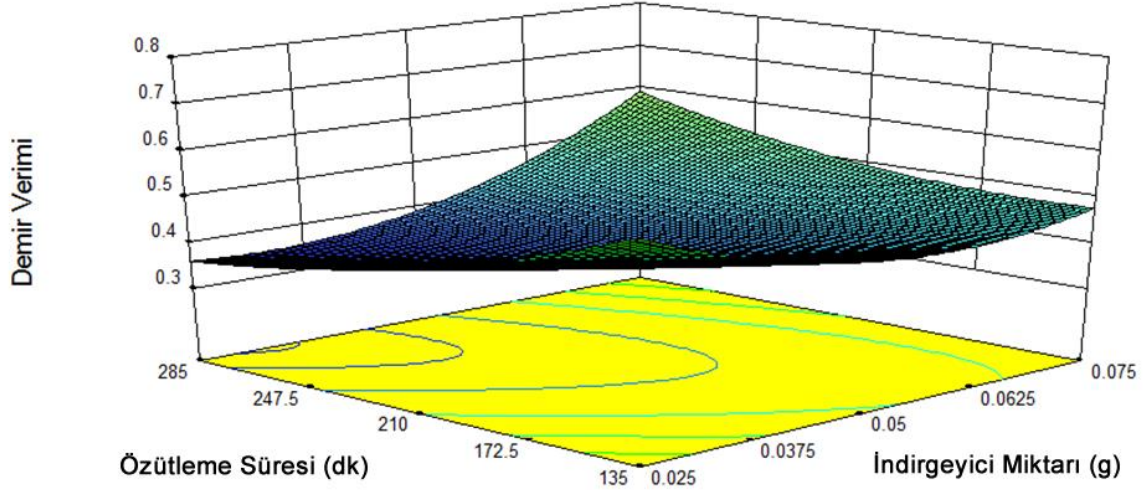


Şekil 4.23. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütleme Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi

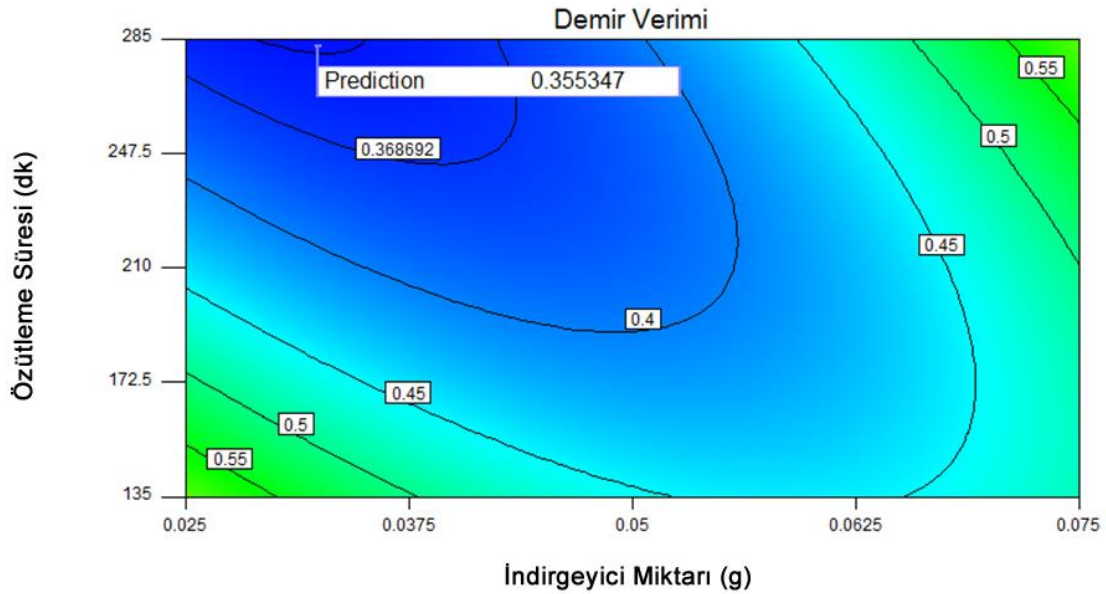


Şekil 4.24. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütleme Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin indirgeyici miktarı ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.25’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.26’da verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.03 g ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada demir minimum olmaktadır.

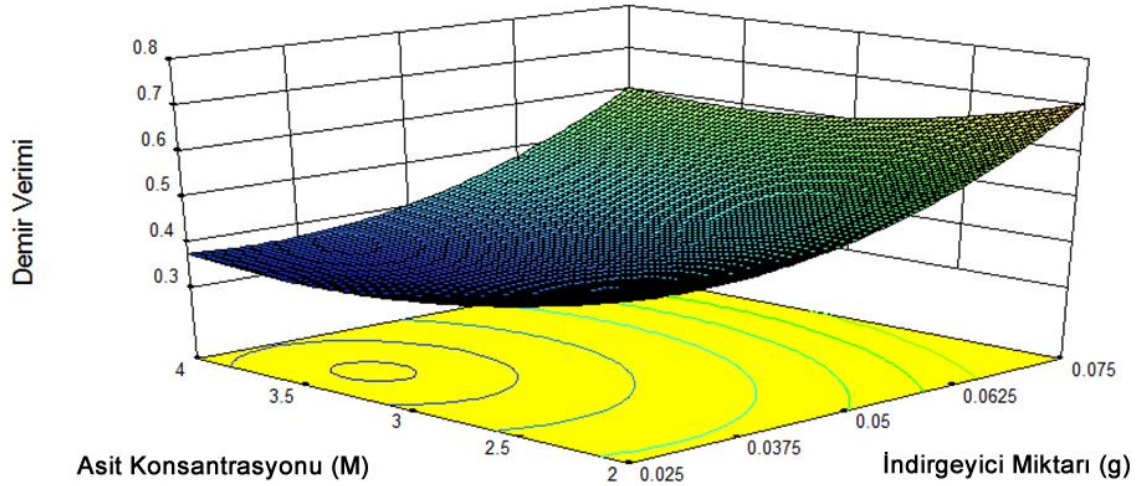


Şekil 4.25. Manganez Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi

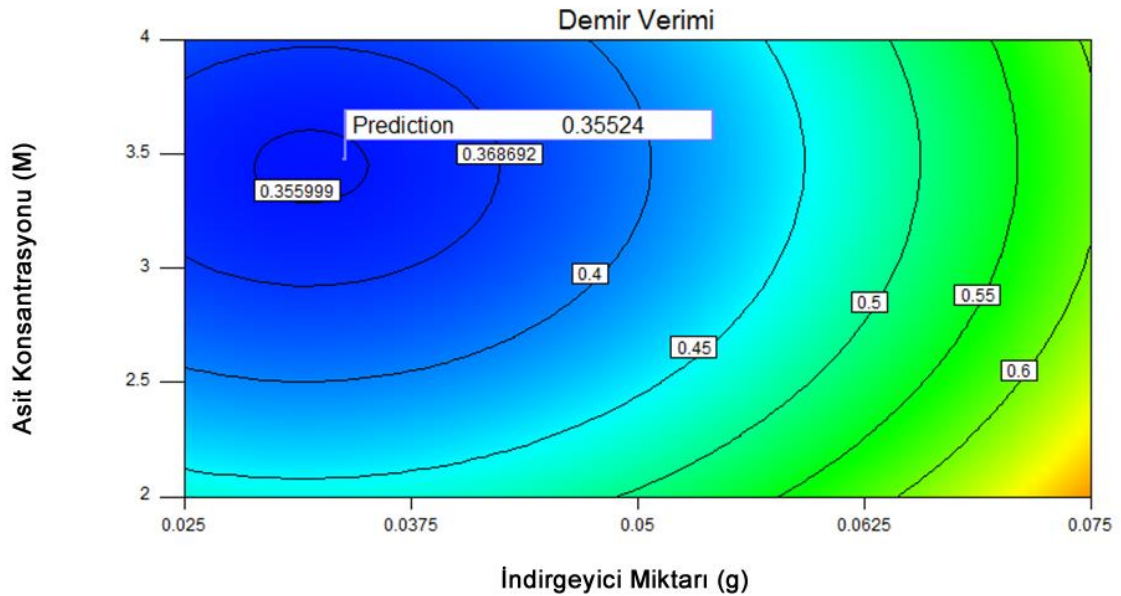


Şekil 4.26. Manganez Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin indirgeyici miktarı ve asit konsantrasyonu ile değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.27’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.28’de verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.03 g ve asit konsantrasyonunun yaklaşık 3.4 M olduğu noktada demir minimum olmaktadır.

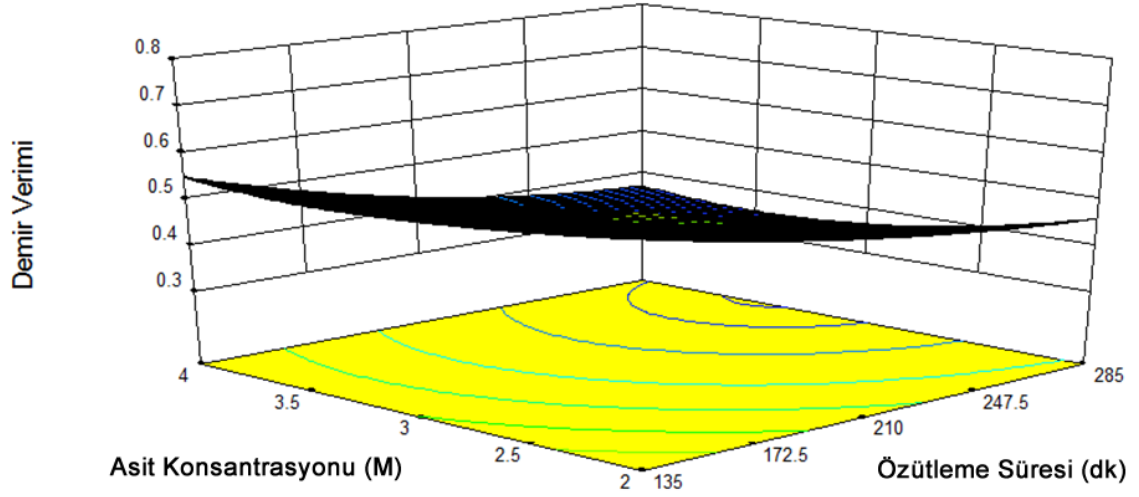


Şekil 4.27. Manganez Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi

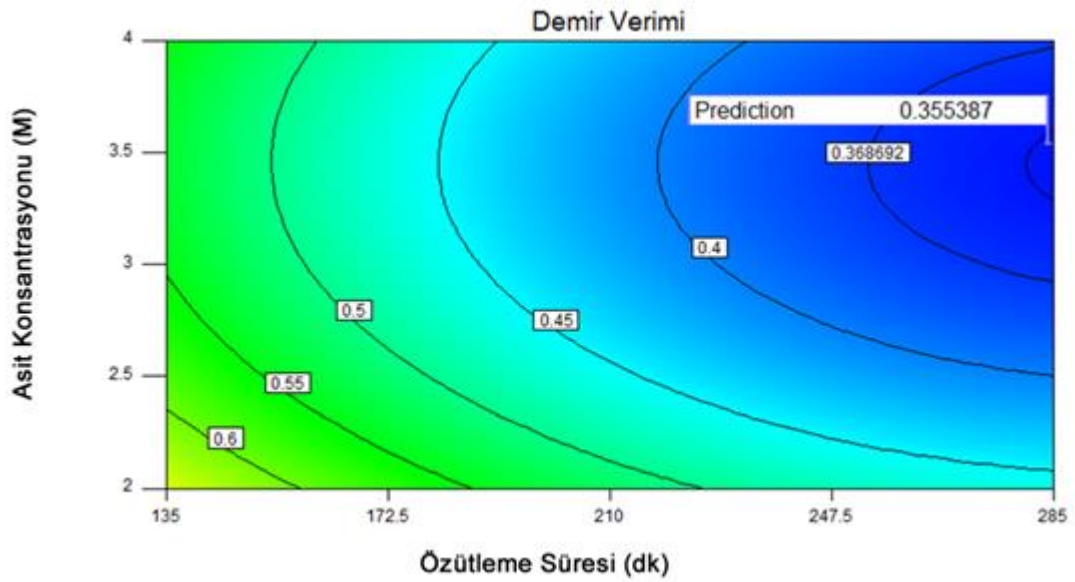


Şekil 4.28. Manganez Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin asit konsantrasyonu ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.29'da, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu grafiklere göre asit konsantrasyonunun yaklaşık 3.4 M olduğu ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada demir minimum olmaktadır.



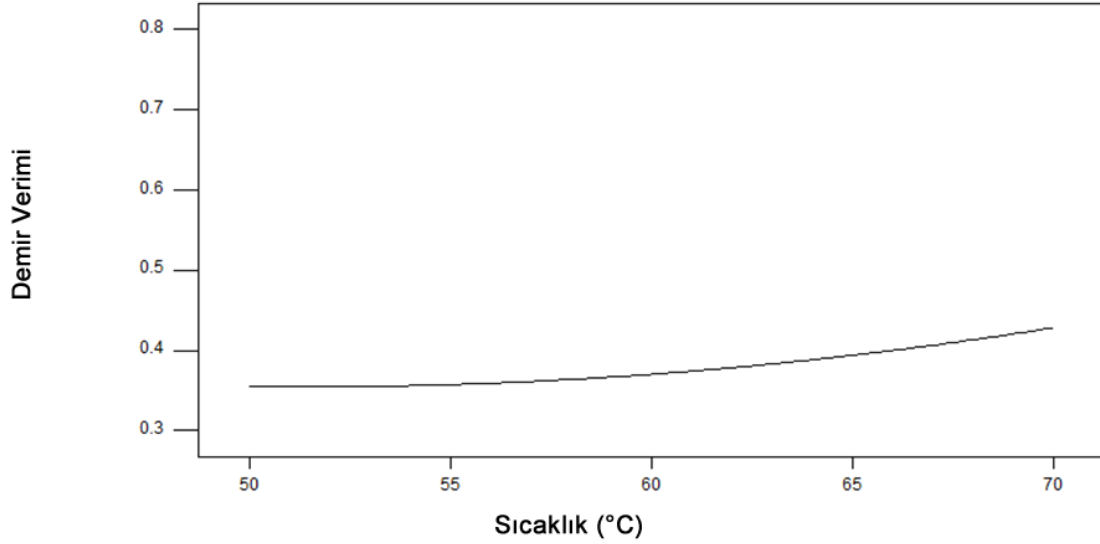
Şekil 4.29. Manganevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi



Şekil 4.30. Manganevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonu ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

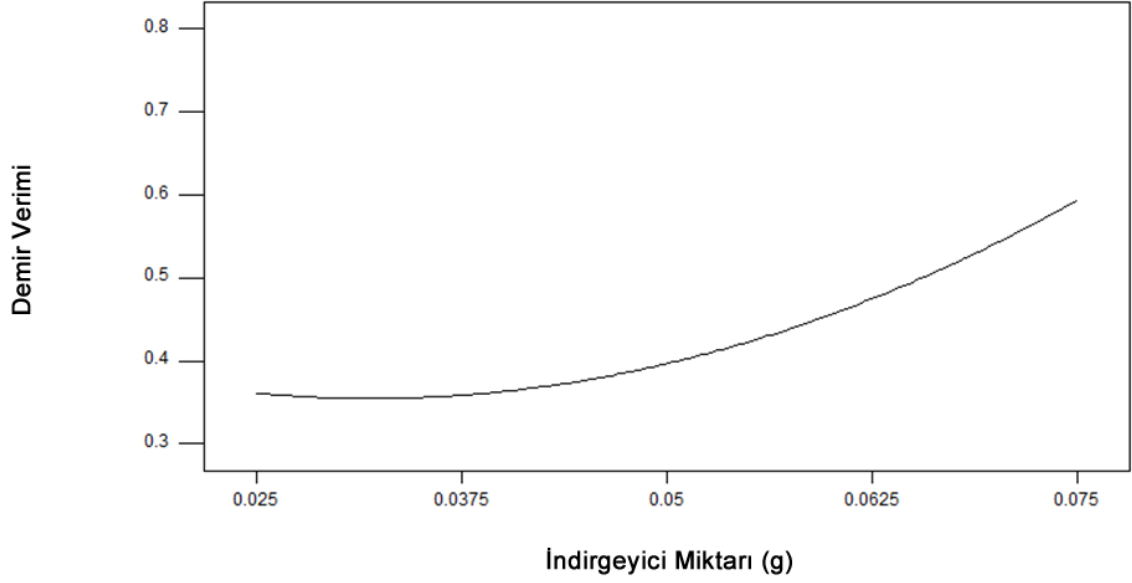
Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda demir veriminin tek değişkenle değişiminin izlendiği grafikler Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de verilmiştir.

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda demir veriminin sıcaklıkla değişimi şekil 4.31’de görölmektedir. Grafiğe göre yaklaşık 51 °C sıcaklıkta demir verimi minimumdur. 55 °C’den sonra sıcaklık arttıkça demirin arttığı görölmektedir.



Şekil 4.31. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Sıcaklığın Demir Verimine Etkisi

Mangan veriminin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda demir veriminin indirgeyici miktarıyla değişimi Şekil 4.32’de verilmiştir. Grafiğe göre yaklaşık 0.03 g indirgeyici eklendiğinde demir verimi minimum olmaktadır. İndirgeyici miktarı arttıkça demir de artmaktadır.



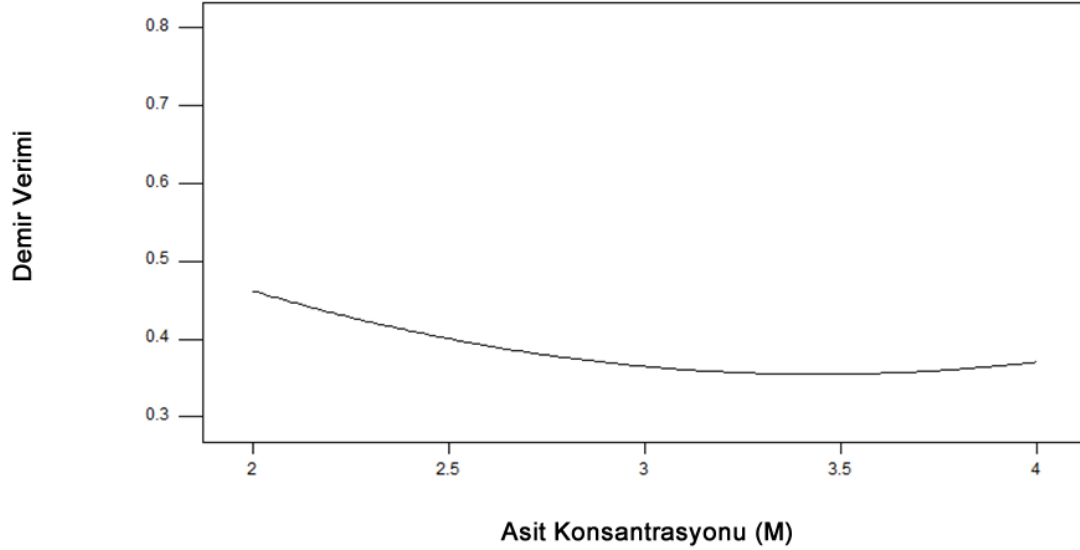
Şekil 4.32. Manganevherinin Pamuk Sapı ile Özütlemeinde İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi

Manganevherinin pamuk sapıyla özütleme sonucu demir veriminin özütleme süresiyle değişimi Şekil 4.33’de verilmiştir. Grafiğe göre özütleme süresinin arttıkça demirin minimuma yaklaştığı görölmektedir.



Şekil 4.33. Manganevherinin Pamuk Sapı ile Özütlemeinde Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi

Mangan veriminin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda demir veriminin asit konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.34’de verilmiştir. Grafiğe göre asit konsantrasyonu 2 M ile 3.4 M aralığında demirin azaldığı görülmektedir. Asit konsantrasyonu yaklaşık olarak 3.4 M olduğunda minimum demir olduğu ve 3.5 M’den sonra demir veriminin biraz daha arttığı görülmektedir.



Şekil 4.34. Mangan Cevherinin Pamuk Sapı ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi

4.1.6. Belirlenen modelin İstatistik Analizi

Mangan cevherinin pamuk sapı ile özütlenmesinde demir verimi için yapılan deney sonuçlarına uygun model quadratic olarak belirlenmiştir ve bu modelin uygunluğu anova testi yapılarak analiz edilmiştir. Anova testi analizi Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Anova Testi Analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri> F
Model	0.41	14	0.03	6.97	0.0003
X ₁ -Sıcaklık	1.00*10 ⁻⁴	1	1.00*10 ⁻⁴	0.024	0.8799
X ₂ -İndirgeyici Miktarı	5.91*10 ⁻⁴	1	5.91*10 ⁻⁴	0.14	0.7144
X ₃ -Özütleme Süresi	0.019	1	0.019	4.56	0.0497
X ₄ -Asit Konsantrasyonu	0.017	1	0.017	3.97	0.0647
X ₁ X ₂	0.015	1	0.015	3.49	0.0813
X ₁ X ₃	2.30*10 ⁻⁵	1	2.30*10 ⁻⁵	5.43*10 ⁻³	0.9422
X ₁ X ₄	0.01	1	0.01	2.42	0.141
X ₂ X ₃	0.12	1	0.12	27.96	< 0.0001
X ₂ X ₄	7.63*10 ⁻⁵	1	7.63*10 ⁻⁵	0.018	0.8951
X ₃ X ₄	1.61*10 ⁻⁵	1	1.61*10 ⁻⁵	3.80*10 ⁻³	0.9517
X ₁₂	0.013	1	0.013	2.95	0.1063
X ₂₂	0.18	1	0.18	41.84	< 0.0001
X ₃₂	0.036	1	0.036	8.58	0.0103
X ₄₂	0.072	1	0.072	16.92	0.0009
Artık	0.064	15	4.25*10 ⁻³		
Model Uygunsuzluğu	0.064	10	6.37*10 ⁻³	4220.83	< 0.0001
Net Hata	7.54*10 ⁻⁶	5	1.51*10 ⁻⁶		
Toplam	0.48	29			

Modelin F değerinin 6.97 hesaplanması bu modelin önemini vurgular. Prob>F değerlerinin 0.0500'den büyük olanları anova testi için önemlidir. Bu durumda X₃, X₂X₃, X₂₂, X₃₂, X₄₂ dikkate değer fonksiyon terimleridir. Prob>F değerlerinin 0.1000'den büyük olanları anova testi için önemli değildir.

Korelasyon katsayısının (R²) değerinin büyük olması (1'e yakınlığı) modelin sistemi iyi ifade ettiğini gösterir. Seçilen quadratic modele göre hesaplanan model fonksiyonunun uygunluk parametreleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri

Korelasyon Katsayısı(R^2)	0.8667
Beklenen Değer	0.74
Standart Sapma	0.065

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda Şekil 3.1'deki akış şeması göz önünde bulundurularak katı ürün-2'nin ihmal edilecek kadar az miktarda olduğu belirlenmiştir ve cevherin sülfürik asitle özütlenmesi sonucunda sıvı ürün-1'de bulunan % mangan ve demir miktarları Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Manganevherinin Pamuk Sapıyla Özütleme Sonucunda Elde Edilen Çözeltideki % Manganev ve Demir Miktarları

Deney No	Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	% Mn	% Fe
1	60	0,05	60	3	93.10	6.90
2	60	0,05	210	3	91.02	8.98
3	60	0,05	210	5	93.17	6.83
4	60	0,05	210	3	91.03	8.97
5	60	0	210	3	94.29	5.71
6	70	0,025	135	2	94.87	5.13
7	60	0,05	210	3	91.03	8.97
8	40	0,05	210	3	92.52	7.48
9	50	0,025	135	4	93.62	6.38
10	50	0,075	285	4	93.15	6.85
11	50	0,075	285	2	94.83	5.17
12	50	0,025	285	2	90.88	9.12
13	50	0,075	135	2	93.01	6.99
14	80	0,05	210	3	93.24	6.76
15	60	0,05	210	3	91.02	8.98
16	60	0,05	210	1	93.50	6.50
17	70	0,025	285	4	91.73	8.27
18	70	0,075	135	2	91.72	8.28
19	70	0,025	285	2	91.34	8.66
20	60	0,1	210	3	95.13	4.87
21	60	0,05	210	3	90.99	9.01
22	70	0,075	135	4	91.37	8.63
23	60	0,05	210	3	90.99	9.01
24	50	0,075	135	4	92.05	7.95
25	50	0,025	285	4	90.69	9.31
26	70	0,075	285	2	92.51	7.49
27	70	0,025	135	4	93.49	6.51
28	70	0,075	285	4	92.57	7.43
29	60	0,05	360	3	91.34	8.66
30	50	0,025	135	2	94.75	5.25

4.1.7. Koşulların Optimizasyonu

Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında % 82.3 verimle mangan kazanımı sağlanmıştır. Bu verimin sağlanması için optimum koşullar Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktar (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
62.44	0.05	223.16	3.34	0.82	0.95

Ekonomik koşullar göz önünde bulundurularak sıcaklığın minimize edildiği koşullardaki özütleme deney şartları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Bu çözümün sonucunda mangan cevherinin %79 verimle kazanılacağı saptanmıştır.

Çizelge 4.19. Mangan Cevherinin Daha Düşük Sıcaklıkta Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı(g)	Özütleme Süresi(dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
50.00	0.04	230.75	4.00	0.79	0.89

Çevresel zararlar göz önünde bulundurularak asit konsantrasyonunu minimize edilirse Çizelge 4.20’de verilen koşullarda özütlemenin gerçekleştirilmesi gerektiği bulunmuştur. Bu koşullarda da mangan cevherinin % 79.7 verimle kazanılacağı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.20. Mangan Cevherinin Daha Düşük Konsantrasyonda Asit Kullanılarak Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı(g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
67.5	0.054	198.25	2.00	0.80	0.92

Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında mangan cevherindeki demir veriminin minimuma indirilebildiği optimum koşullar Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Demir Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
51.5	0.032	285	3.45	0.36	0.98

Manganın optimize demirin ise minimize olduğu optimum şartları bulmak için maksimum mangan elde etmek için kullandığımız Eşitlik 4.3’de demirin minimize olduğu koşullar konarak ortak bağımsız değişkenler bulunmuştur. Bu optimum şartlar ile mangan ve demir verimi Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	Demir Verimi
51.5	0.032	285	3.45	0.76	0.36

Aynı şekilde manganın optimize demirin ise minimize olduğu optimum şartları bulmak için minimum demir elde etmek için kullandığımız Eşitlik 4.1’de manganın maksimum olduğu koşullar konarak ikisi için ortak bağımsız değişkenler bulunmuştur. Bu optimum şartlar ile demir ve mangan konsantrasyonları Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	Demir Verimi
62.4	0.05	223.16	3.34	0.82	0.38

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda modelden bulunan optimum noktalar deneysel olarak doğrulanmıştır. Optimum noktalara karşılık gelen deneysel sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçlar, mangan ve demir için % hata değerleri, özütleme sonucunda elde edilen çözeltildeki mangan ve demirin % miktarları Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Mangan Cevherinin Pamuk Sapıyla Özütlenmesi Sonucunda Modelden Hesaplanan Optimum Koşulların Deneysel Olarak Doğrulanması

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mn Deneysel Verim	Mn Modelden Hesaplanan Verim	Mn % Hata	Fe Deneysel Verim	Fe Modelden Hesaplanan Verim	Fe % Hata	% Mn	% Fe
50	0.04	230.75	4.00	0.68	0.79	16.2	0.44	0.40	9.1	92.2	7.8
67.5	0.054	198.25	2.00	0.78	0.80	2.6	0.43	0.46	7.0	93.2	6.8
51.5	0.032	285.00	3.45	0.69	0.76	10.1	0.31	0.36	16.1	94.4	5,6
62.4	0.05	223.16	3.34	0.81	0.82	1.4	0.36	0.38	5.6	94.5	5.5

4.2. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi Kullanılarak Özütlenmesiyle Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

4.2.1. Mangan Sonuçları

Çizelge 3.7'de verilen deneysel şartlarda mangan cevherinin şeker pancarı küspesi kullanılarak yapılan deneyler sonucunda mangan verim hesabı excel'de yapılmıştır. Verim değerleri Çizelge 4.25'de verilmiştir.

4.2.2. Mangan Özütlenmesi Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi

Deneylerin sonuçları Design Expert 9 programı ile incelenmiş ve birden fazla model olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarına en uygun modeli seçmek için düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayıları önemlidir. Bunun için hesaplanmış düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayıları Çizelge 4.26'de verilmiştir. Buna göre düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayılarının ikisinin birden yüksek olduğu modelin quadratic model olduğu görülmektedir. Bu nedenle design expert 9'da quadratic model kullanılmıştır. Quadratic modele uygun model denkliği Eşitlik 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.25. Planlanan Deneş Tasarımına Göre Yapılan Deneyler Sonucundaki Manganın Verimi

Design Expert 9 Deneş Numarası	Sıcaklık (°C)	Şeker Pancarı Küşesi Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Verim
1	70	0.025	135	4	0.6501
2	60	0.05	210	3	0.6954
3	60	0.05	210	3	0.6954
4	50	0.025	285	4	0.7703
5	50	0.075	135	2	0.6169
6	80	0.05	210	3	0.6495
7	50	0.075	285	2	0.6324
8	70	0.025	285	4	0.8118
9	60	0.05	210	3	0.6954
10	70	0.025	135	2	0.5769
11	70	0.075	135	4	0.6933
12	50	0.025	135	4	0.6137
13	50	0.075	285	4	0.6576
14	50	0.025	135	2	0.6160
15	60	0.05	60	3	0.6266
16	40	0.05	210	3	0.5801
17	50	0.075	135	4	0.5879
18	70	0.025	285	2	0.6884
19	70	0.075	285	4	0.6487
20	60	0.05	210	3	0.6954
21	70	0.075	285	2	0.6423
22	60	0.05	210	3	0.6954
23	60	0	210	3	0.6803
24	60	0.1	210	3	0.6379
25	50	0.025	285	2	0.6422
26	60	0.05	360	3	0.6405
27	60	0.05	210	1	0.6379
28	60	0.05	210	3	0.6954
29	70	0.075	135	2	0.6685
30	60	0.05	210	5	0.6545

Çizelge 4.26. Düzeltilmiş ve Tahminlenmiş Korelasyon Katsayısına Göre Uygun
Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi

	Standart Sapma	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahminlenmiş R ²	(PRESS) Tahminlenmiş Kalıntı Hata Kareler Toplamı	
Linear	0.044	0.3584	0.2557	0.048	0.07	
2FI	0.037	0.6545	0.4727	0.0513	0.07	
Quadratic	0.03	0.8118	0.6362	-0.084	0.08	Önerilen
Cubic	0.017	0.9741	0.8928	-2.7248	0.27	

$$\begin{aligned}
 Y = f(x) = & -0.342 + 0.020X_1 + 4.644X_2 + 0.017X_3 + 0.030X_4 + 0.018X_1X_2 - 0.0000055X_1X_3 \\
 & + 0.0007X_1X_4 - 0.015X_2X_3 + 0.737X_2X_4 + 0.00018X_3X_4 - 0.00017X_1^2 - 9.482X_2^2 \\
 & - 0.0000022X_3^2 - 0.00915X_4^2
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Burada;

Y=f(x): Mangan Konsantrasyonu

X₁: Sıcaklık

X₂: İndirgeyici Miktarı

X₃: Özütleme Süresi

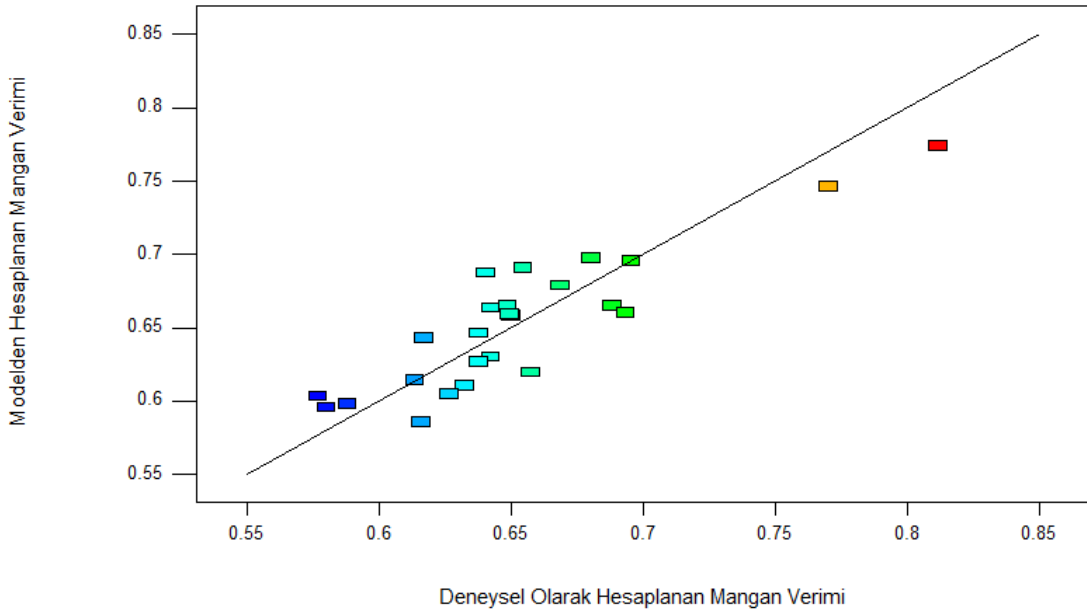
X₄: Asit Konsantrasyonu'dur .

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesi ile özütlenmesi sonucunda mangan veriminin modelden hesaplanan sonuçları 4.5'de verilen model denkliğinde deneysel şartlar yerine konularak bulunmuştur. Aynı zamanda Eşitlik 4.6 ile hata oranı hesaplanmıştır. Mangan verimi için deneysel olarak bulunan sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçlar ve % hata oranları Çizelge 4.27'de verilmiştir. Şekil 4.35'de ise mangan verimi için deneysel sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçların karşılaştırılması verilmiştir.

$$\% Hata = \left| \left[\frac{(Y_{model} - Y_{deneysel})}{Y_{deneysel}} \right] * 100 \right| \tag{4.6}$$

Çizelge 4.27. Mangan Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri

Deney No	Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Deneysel Sonuç	Modelden Hesaplanan Sonuç	% Hata
1	70	0.025	135	4	0.6501	0.6586	1.3161
2	60	0.05	210	3	0.6954	0.6957	0.0336
3	60	0.05	210	3	0.6954	0.6957	0.0336
4	50	0.025	285	4	0.7703	0.7464	3.1010
5	50	0.075	135	2	0.6169	0.6433	4.2787
6	80	0.05	210	3	0.6495	0.6596	1.5500
7	50	0.075	285	2	0.6324	0.6108	3.4184
8	70	0.025	285	4	0.8118	0.7743	4.6251
9	60	0.05	210	3	0.6954	0.6957	0.0336
10	70	0.075	135	2	0.5769	0.6793	17.744
11	70	0.075	135	4	0.6933	0.6606	4.7235
12	50	0.025	135	4	0.6137	0.6144	0.1135
13	50	0.075	285	4	0.6576	0.6197	5.7627
14	50	0.025	135	2	0.6160	0.5859	4.8905
15	60	0.05	60	3	0.6266	0.6048	3.4724
16	40	0.05	210	3	0.5801	0.5957	2.6965
17	50	0.075	135	4	0.5879	0.5980	1.7169
18	70	0.025	285	2	0.6884	0.6652	3.3653
19	70	0.075	285	4	0.6487	0.6658	2.6294
20	60	0.05	210	3	0.6954	0.6957	0.0336
21	70	0.075	285	2	0.6423	0.6304	1.8446
22	60	0.05	210	3	0.6954	0.6957	0.0336
23	60	0	210	3	0.6803	0.6975	2.5249
24	60	0.1	210	3	0.6379	0.6464	1.3308
25	50	0.025	285	2	0.6422	0.6638	3.3634
26	60	0.05	360	3	0.6405	0.6880	7.4128
27	60	0.05	210	1	0.6379	0.6271	1.6907
28	60	0.05	210	3	0.6954	0.6957	0.0336
29	70	0.025	135	2	0.6685	0.6037	9.6942
30	60	0.05	210	5	0.6545	0.6910	5.5694



Şekil 4.35. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesiyle Özütlenmesi Sonucu Mangan Konsantrasyonunun Deneyisel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması

Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında % 78 verimle mangan kazanımı sağlanmıştır. Bu verimin sağlanması için optimum koşullar Çizelge 4.28’da verilmiştir.

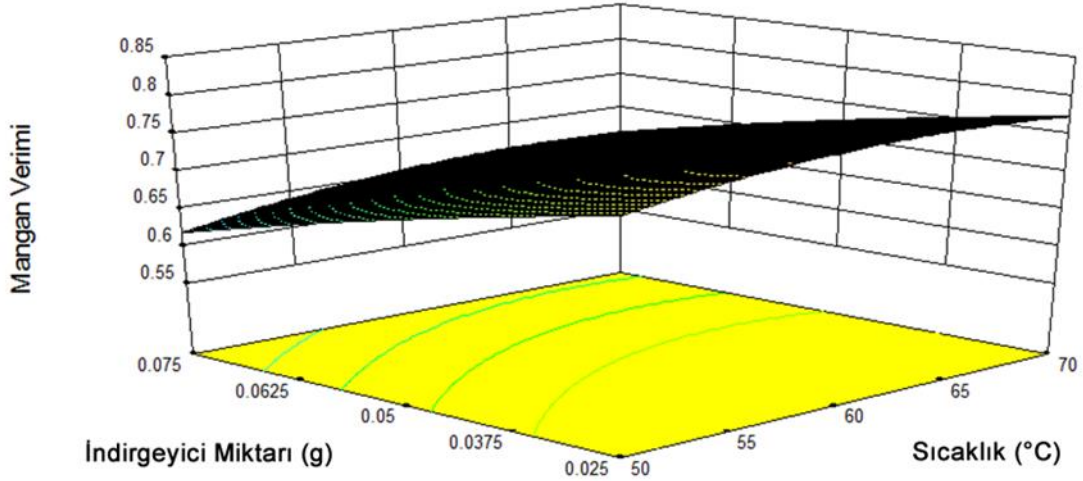
Çizelge 4.28. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
64.057	0.025	285	4	0.78	0.86

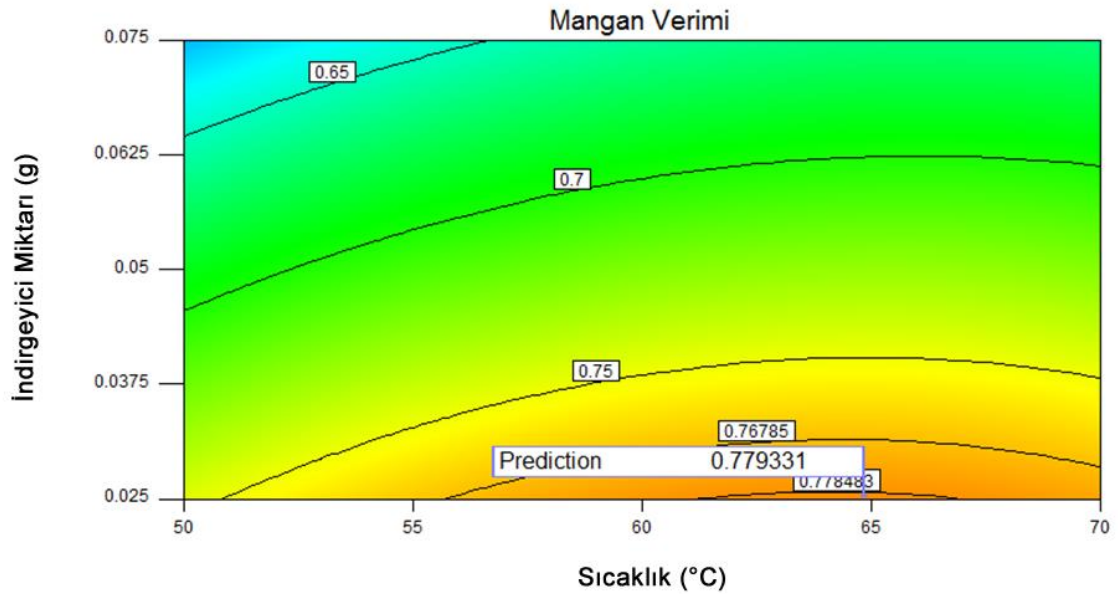
Mangan cevherinin şeker pancarı küşesi ile özütlenmesi sonucunda mangan veriminin sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Bu parametrelerin değişimlerini incelemek için design expert 9 programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemleri bağımsız değişkenler olan sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit

konsantrasyonunu gösterirken z düzlemi bağımlı değişken olan mangan verimini göstermektedir.

Mangan veriminin sıcaklık ve indirgeyici miktarıyla değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.36'da, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.37'de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 64°C ve indirgeyici miktarının yaklaşık 0.025 g olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

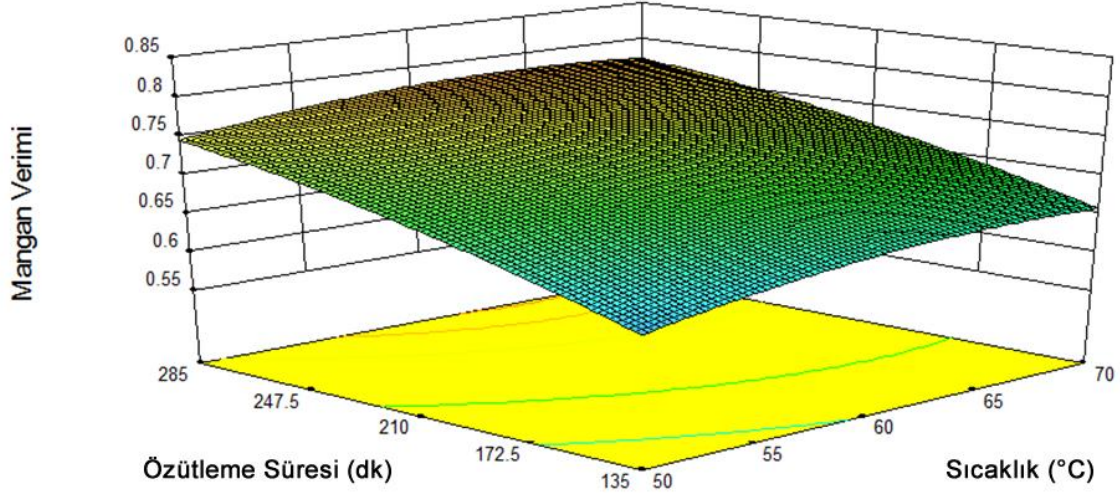


Şekil 4.36. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütleme Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi

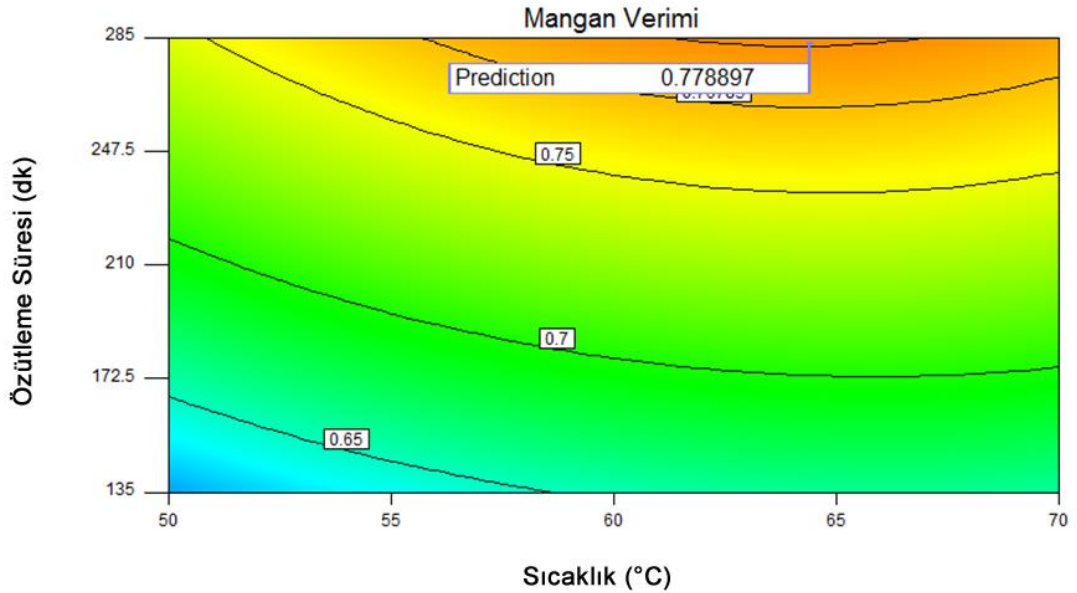


Şekil 4.37. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütleme Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin sıcaklık ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.38’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.39’de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 64 °C ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

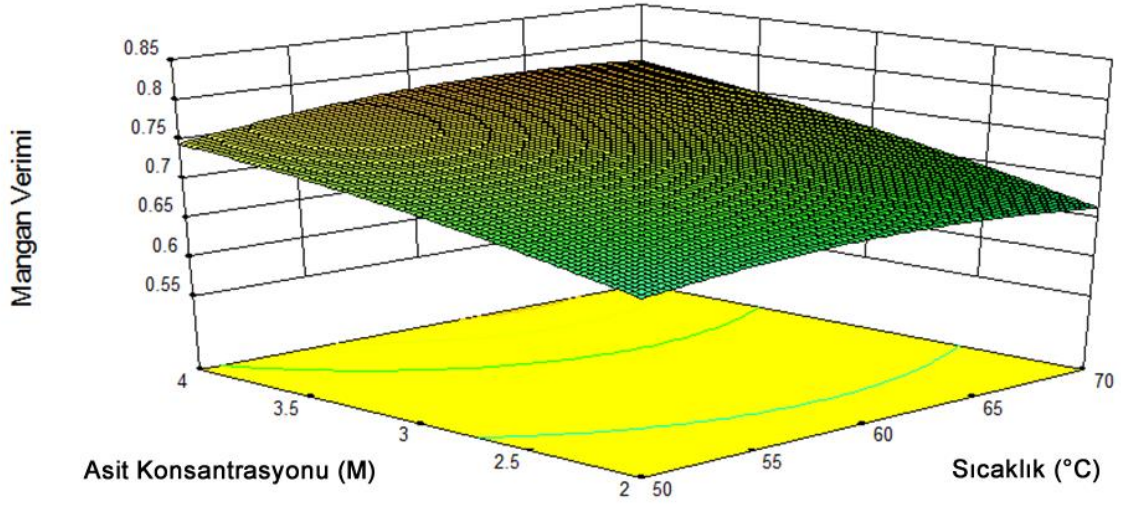


Şekil 4.38. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi

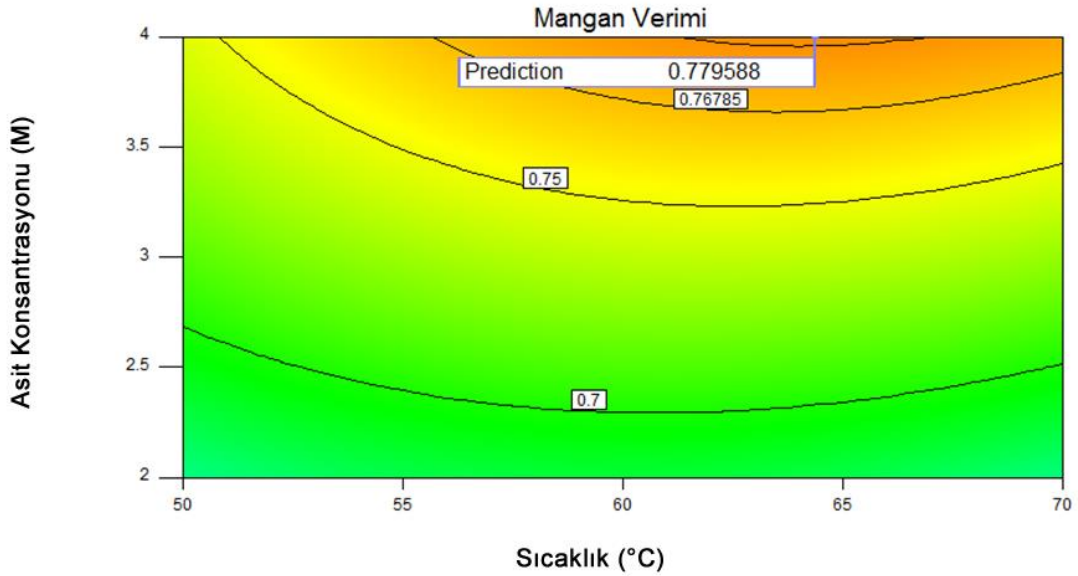


Şekil 4.39. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin sıcaklık ve asit konsantrasyonuyla değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.40'da, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.41'de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 64 °C ve asit konsantrasyonunun 4 M olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

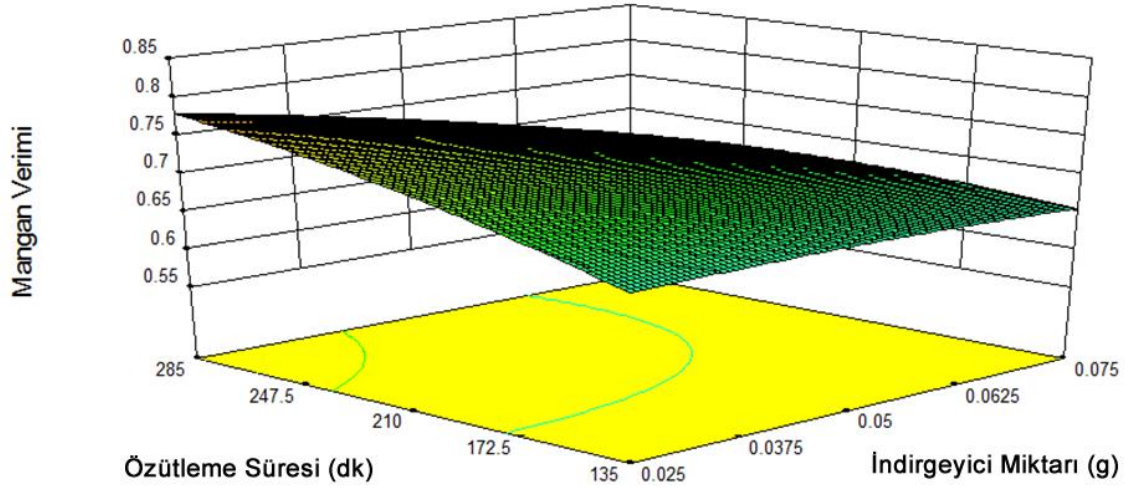


Şekil 4.40. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Kütlesi ile Özütleme Sıcaklığı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi

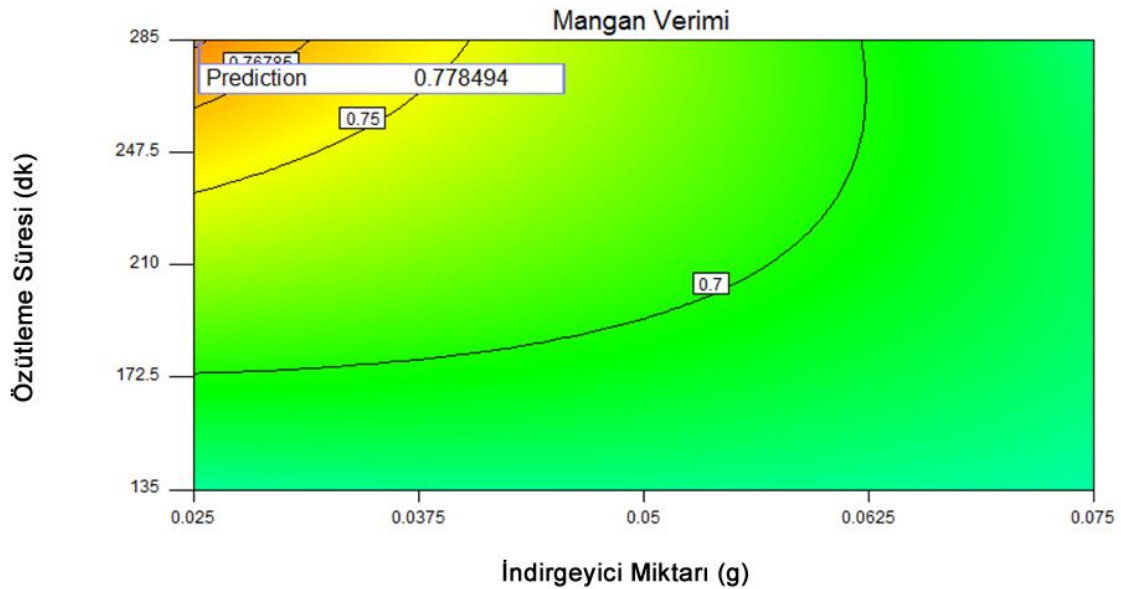


Şekil 4.41. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Kütlesi ile Özütleme Sıcaklığı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin indirgeyici miktarı ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.42’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.43’de verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.025 g ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır

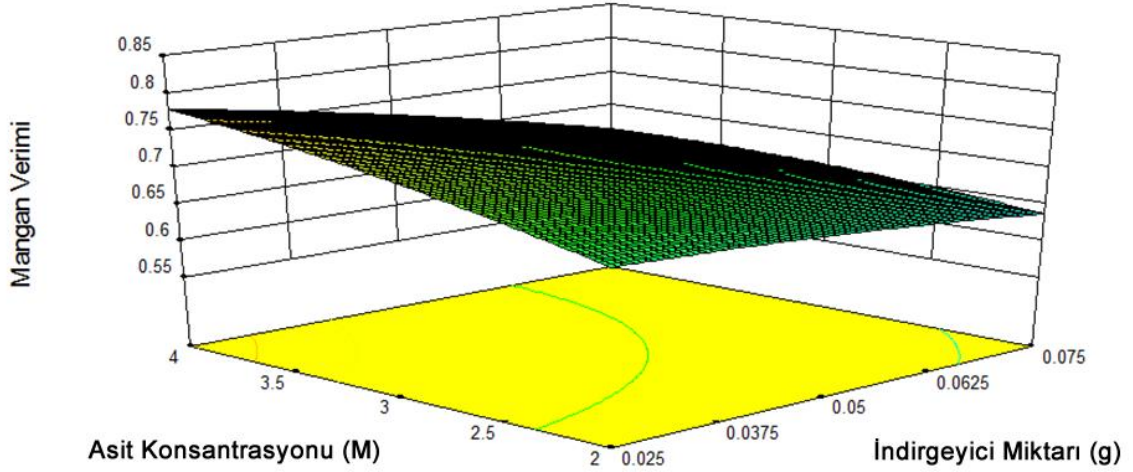


Şekil 4.42. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi

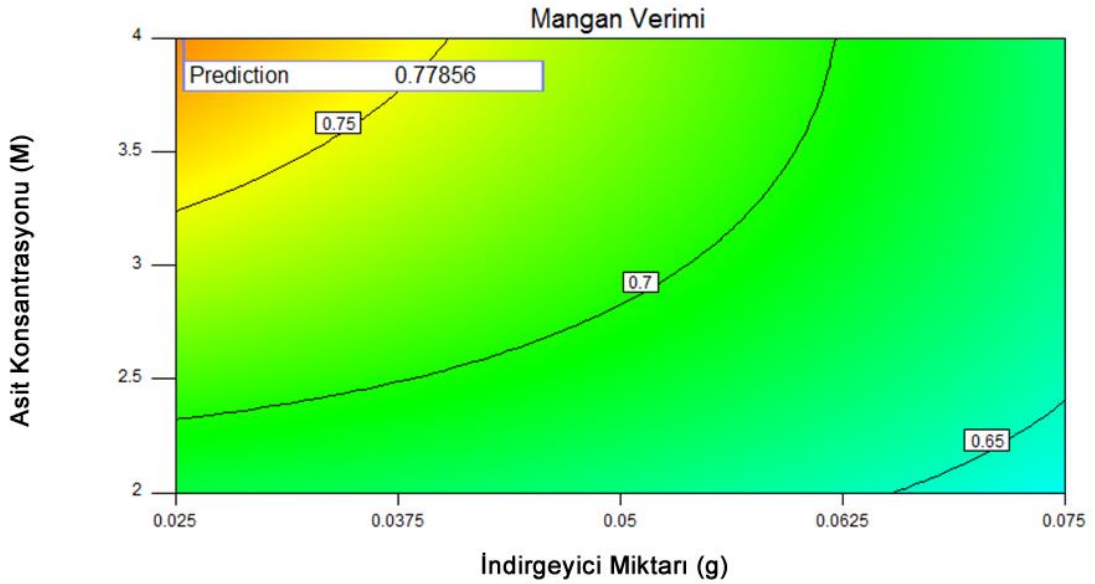


Şekil 4.43. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin indirgeyici miktarı ve asit konsantrasyonu ile değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.44’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.45’de verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.025 g ve asit konsantrasyonunun 4 M olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.

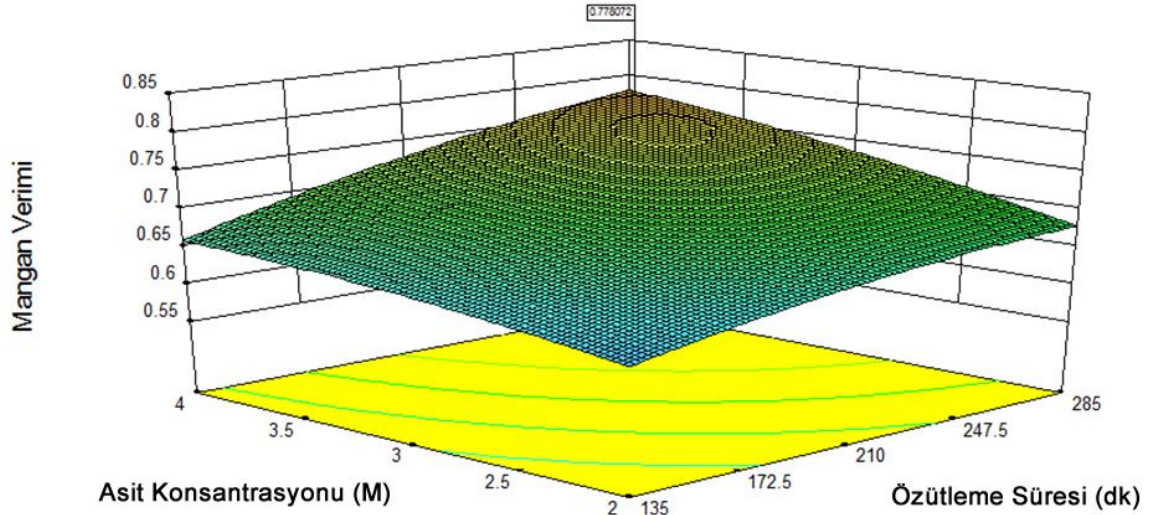


Şekil 4.44. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlemede İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi

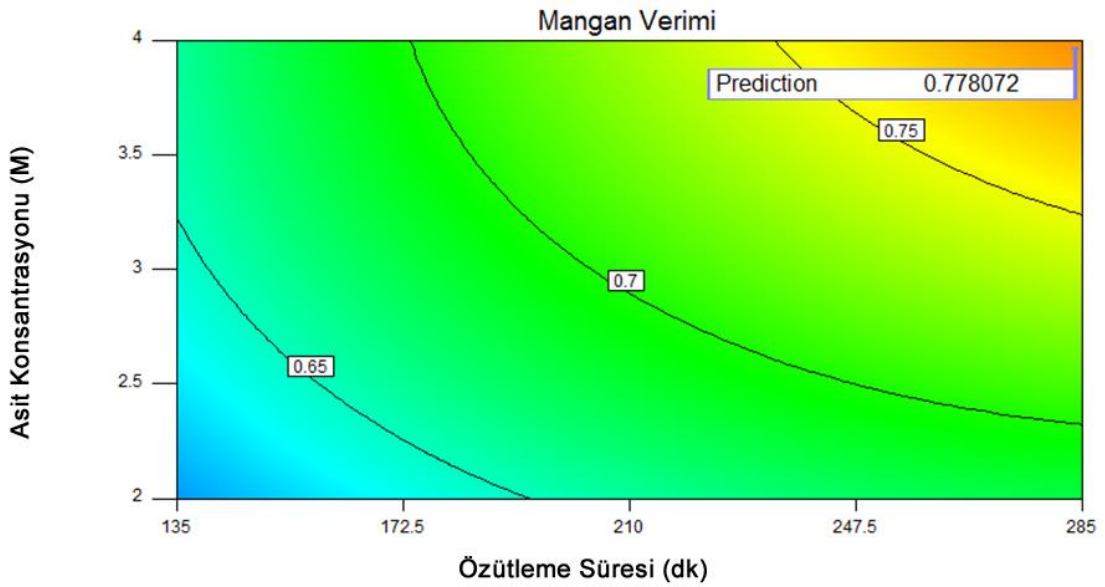


Şekil 4.45. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlemede İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Mangan veriminin asit konsantrasyonu ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.46’da, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.47’de verilmiştir. Bu grafiklere göre asit konsantrasyonunun 4 M olduğu ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada maksimum mangan verimi sağlanmıştır.



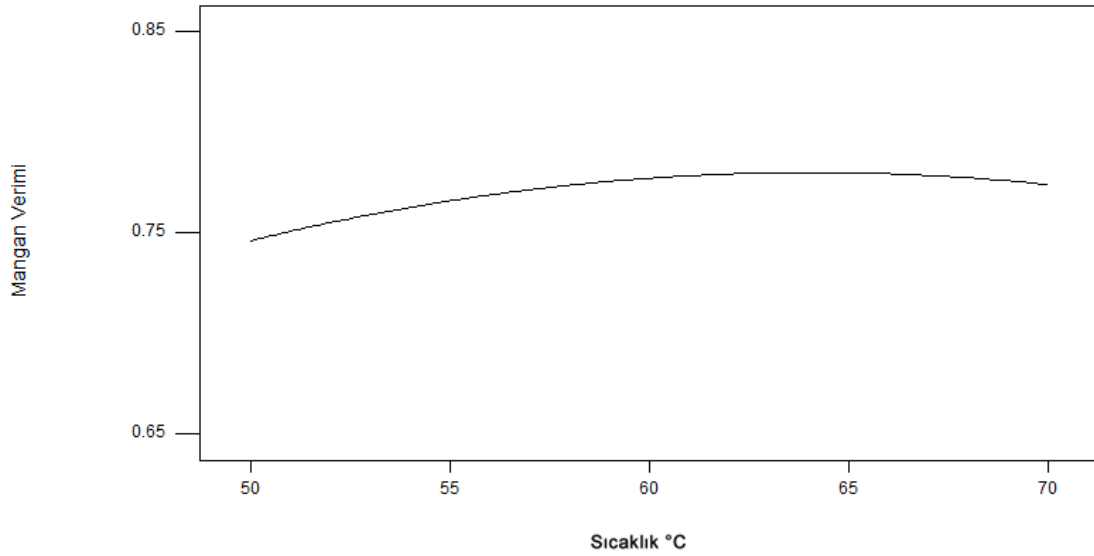
Şekil 4.46. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi



Şekil 4.47. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

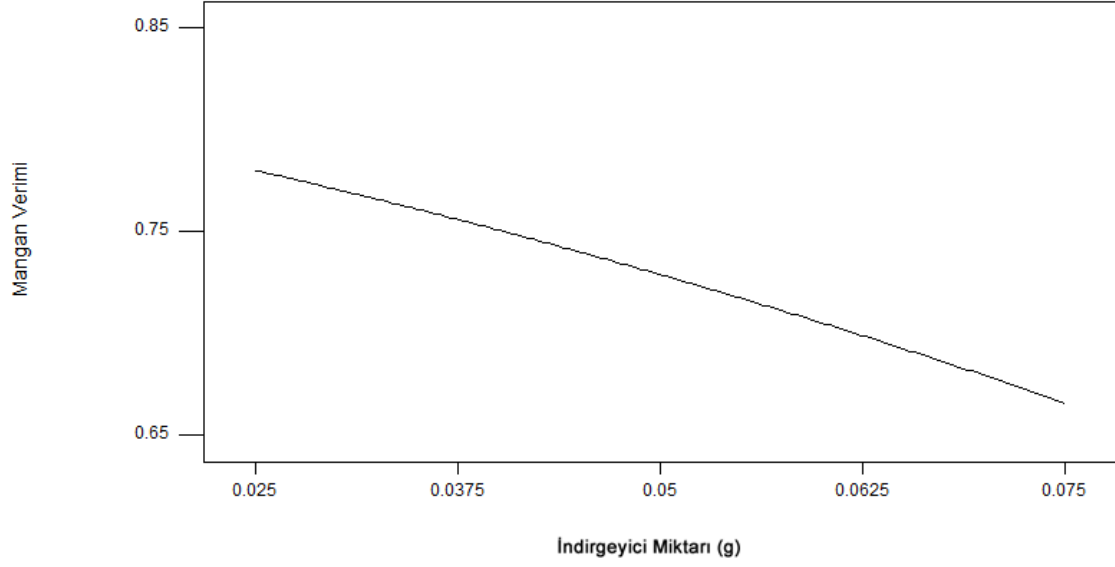
Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda mangan veriminin tek değişkenle değişiminin izlendiği grafikler Şekil 4.48, Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’de verilmiştir.

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda mangan veriminin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.48’de görülmektedir. Grafiğe göre yaklaşık 64 °C sıcaklıkta mangan verimi maksimuma ulaşmıştır.



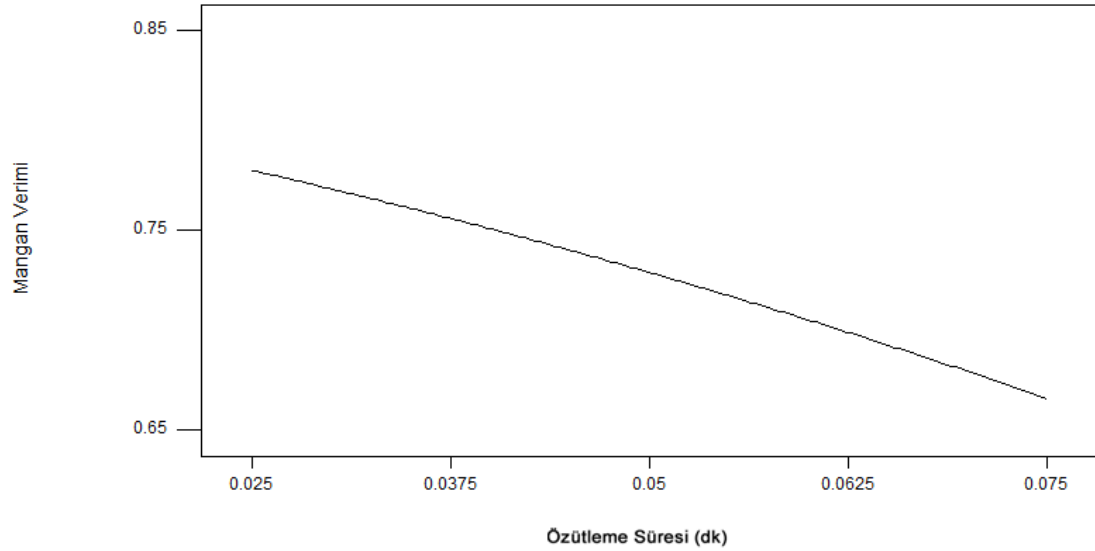
Şekil 4.48. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde Sıcaklığın Mangan Verimine Etkisi

Mangan veriminin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda mangan veriminin indirgeyici miktarıyla değişimi Şekil 4.49’da verilmiştir. Grafiğe göre 0.025 g indirgeyici eklendiğinde mangan verimi maksimuma ulaşmıştır. İndirgeyici miktarı arttıkça mangan veriminin düştüğü görülmektedir.



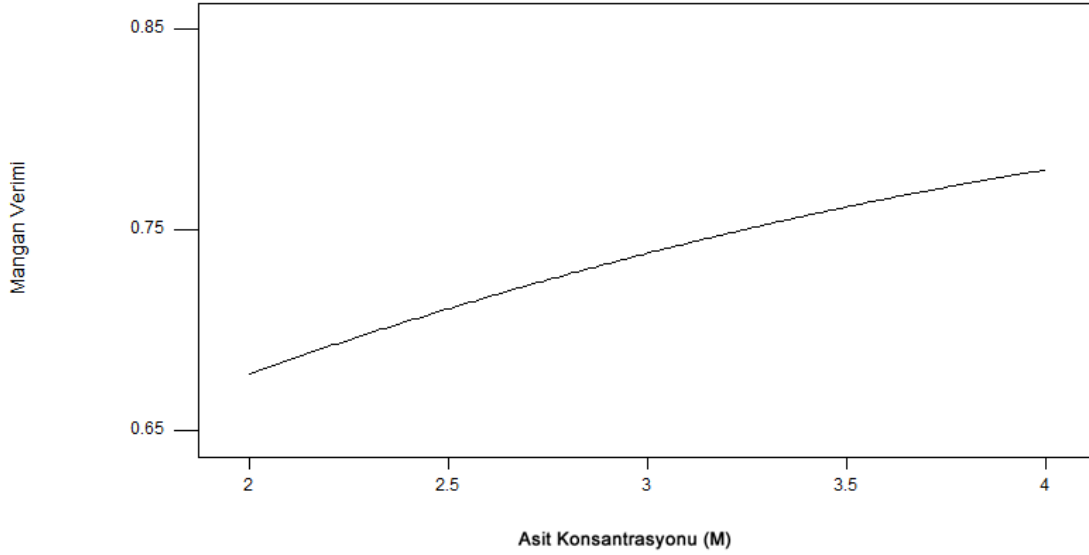
Şekil 4.49. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarının Mangan Verimine Etkisi

Mangan veriminin şeker pancarı küşesiyle özütlenmesi sonucunda mangan veriminin özütleme süresiyle değişimi Şekil 4.50’de verilmiştir. Grafiğe göre özütleme süresinin artmasıyla mangan verimi artmaktadır. 285 dk’da mangan verimi maksimuma ulaşmaktadır.



Şekil 4.50. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlenmesinde Özütleme Süresinin Mangan Verimine Etkisi

Mangan veriminin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda mangan veriminin asit konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.51’de verilmiştir. Grafiğe göre asit konsantrasyonu arttıkça mangan verimi artmaktadır.



Şekil 4.51. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonunun Mangan Verimine Etkisi

4.2.3. Belirlenen Modelin İstatistik Analizi

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesi ile özütlenmesinde mangan verimi için yapılan deney sonuçlarına uygun model quadratic olarak belirlenmiştir ve bu modelin uygunluğu anova testi yapılarak analiz edilmiştir. Anova testi analizi Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Anova Testi Analizi

	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Oranı	F Değeri	P Değeri (Prob > F)
Model	0.06	14	$4.28 \cdot 10^{-3}$	4.62	0.0028
X ₁ -Sıcaklık	$6.08E \cdot 10^{-3}$	1	$6.08 \cdot 10^{-3}$	6.57	0.0217
X ₂ -İndirgeyici Miktarı	$3.92 \cdot 10^{-3}$	1	$3.92 \cdot 10^{-3}$	4.23	0.0575
X ₃ -Özütleme Süresi	0.01	1	0.01	11.17	0.0045
X ₄ -Asit Konsantrasyonu	$6.11 \cdot 10^{-3}$	1	$6.11 \cdot 10^{-3}$	6.6	0.0214
X ₁ X ₂	$3.33 \cdot 10^{-4}$	1	$3.33 \cdot 10^{-4}$	0.36	0.5576
X ₁ X ₃	$2.68 \cdot 10^{-4}$	1	$2.68 \cdot 10^{-4}$	0.29	0.5984
X ₁ X ₄	$7.02 \cdot 10^{-4}$	1	$7.02 \cdot 10^{-4}$	0.76	0.3977
X ₂ X ₃	0.012	1	0.012	13.16	0.0025
X ₂ X ₄	$5.43 \cdot 10^{-3}$	1	$5.43 \cdot 10^{-3}$	5.87	0.0285
X ₃ X ₄	$2.93 \cdot 10^{-3}$	1	$2.93 \cdot 10^{-3}$	3.16	0.0957
X ₁₂	$7.93 \cdot 10^{-3}$	1	$7.93 \cdot 10^{-3}$	8.57	0.0104
X ₂₂	$9.63 \cdot 10^{-4}$	1	$9.63 \cdot 10^{-4}$	1.04	0.3239
X ₃₂	$4.17 \cdot 10^{-3}$	1	$4.17 \cdot 10^{-3}$	4.5	0.0509
X ₄₂	$2.30 \cdot 10^{-3}$	1	$2.30 \cdot 10^{-3}$	2.48	0.1361
Artık	0.014	15	$9.26 \cdot 10^{-4}$		
Model Uygunsuzluğu	0.014	10	$1.39 \cdot 10^{-3}$		
Net Hata	0	5	0		
Toplam	0.074	29			

Modelin F değerinin 4.62 hesaplanması bu modelin önemini vurgular. F değeri sadece % 0.28 hatayla çıkabilir. Prob>F değerlerinin 0.0500'den büyük olanları anova testi için önemlidir. Bu durumda X₁, X₃, X₄, X₂X₃, X₂X₄ ve X₁²dikkate değer fonksiyon terimleridir. Prob>F değerlerinin 0.1000'den büyük olanları anova testi için önemli değildir.

Korelasyon katsayısının (R²) değerinin büyük olması (1'e yakınlığı) modelin sistemi iyi ifade ettiğini gösterir. Seçilen quadratic modele göre hesaplanan model fonksiyonunun uygunluk parametreleri Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri

Korelasyon Katsayısı(R^2)	0.8118
Beklenen Değer	0.66
Standart Sapma	0.030

4.2.4. Demir Özütleme Deney Sonuçları

Çizelge 3.7’de verilen deneysel şartlarda mangan cevherinin pamuk sapı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda demir verim hesabı excel’de yapılmıştır. Verim değerleri Çizelge 4.31’de verilmiştir.

4.2.5. Demir Özütleme Sonucunda Box-Wilson Yöntemine Göre Uygun Modelin Belirlenmesi

Deneylemlerin sonuçları Design Expert 9 programı ile incelenmiş ve birden fazla model olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarına en uygun modeli seçmek için yapılan model uygunsuzluğu testi sonuçları Çizelge 4.32’de verilmiştir. Buna göre quadratic modelin f değeri 265.25 bulunmuştur. Bu da modelden uzaklaşma oranını yüzde 0.01 olarak göstermektedir. Bu quadratic modelin uygunluğunun yüksekliğini ifade etmektedir.

Çizelge 4.32. Model Uygunsuzluğu Testine Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri Prob > F	
Lineer	0.11	20	$5.46 \cdot 10^{-3}$	597.35	< 0.0001	
2FI	0.075	14	$5.33 \cdot 10^{-3}$	582.35	< 0.0001	
Quadratic	0.024	10	$2.43 \cdot 10^{-3}$	265.25	< 0.0001	Önerilen
Cubic	0.011	2	$5.50 \cdot 10^{-3}$	601.15	< 0.0001	
Net Hata	$4.57 \cdot 10^{-5}$	5	$9.15 \cdot 10^{-6}$			

Çizelge 4.31. Planlanan Deney Tasarımına Göre Yapılan Deneyler Sonucundaki Demirin Verimi

Design Expert 9 Deney Numarası	Sıcaklık (°C)	Pamuk Sapı Miktarı (gr)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Verim
1	60	0.050	210	3	0.4546
2	50	0.075	285	2	0.3976
3	50	0.025	285	2	0.2494
4	50	0.025	135	2	0.3060
5	70	0.025	285	2	0.3555
6	70	0.025	135	2	0.3563
7	60	0.050	60	3	0.3170
8	70	0.075	135	4	0.3531
9	60	0.050	210	1	0.3416
10	40	0.050	210	3	0.2606
11	50	0.025	285	4	0.5386
12	70	0.075	285	4	0.4085
13	50	0.075	135	2	0.3540
14	60	0.050	210	3	0.4566
15	70	0.075	285	2	0.3668
16	60	0.100	210	3	0.3282
17	70	0.075	135	2	0.3844
18	60	0.050	210	5	0.4191
19	70	0.025	285	4	0.4223
20	50	0.025	135	4	0.3637
21	80	0.050	210	3	0.3164
22	60	0.050	360	3	0.3351
23	50	0.075	135	4	0.3175
24	60	0.050	210	3	0.4524
25	70	0.025	135	4	0.3747
26	60	0.050	210	3	0.4557
27	50	0.075	285	4	0.4985
28	60	0.000	210	3	0.3570
29	60	0.050	210	3	0.4609
30	60	0.050	210	3	0.4588

Deney sonuçlarına uygun modeli seçmek için model uygunsuzluğu testinin yanı sıra düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayı değerlerinin yüksek olması o modelin uygunluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun için hesaplanmış düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayısı değerleri her model için Çizelge 4.33’de verilmiştir. Diğer modellerle karşılaştırıldığında Quadratic modelin düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayılarının ikisine birden bakıldığında en uygun modelin quadratic model olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.33. Düzeltilmiş ve Beklenen Korelasyon Katsayısına Göre Uygun Fonksiyon Eğrisinin Seçilmesi

	Standart Sapma	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahminlenmiş R ²	(PRESS) Tahminlenmiş Kalıntı Hata Kareler Toplamı	
Linear	0.066	0.203	0.0754	-0.1258	0.15	
2FI	0.063	0.456	0.1697	-0.0398	0.14	
Quadratic	0.04	0.8228	0.6574	-0.0193	0.14	Önerilen
Cubic	0.04	0.9195	0.6665	-10.5459	1.58	

Yapılan testler ve hesaplamalar Çizelge 4.34’de özet olarak verilmiştir. Bu tabloya göre deney sonuçlarını en iyi örnekleyen model Quadratic olarak görünmektedir. .Bu nedenle design expert 9 ‘da quadratic model kullanılmıştır. Quadratic modele uygun model denkliği Eşitlik 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.34. Deney Verilerine Uygun Fonksiyon Eğrisinin Korelasyon Katsayısına Göre Belirlenmesi

	Sequential p-değeri	Model Uygunsuzluğu p değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahminlenmiş R ²	
Linear	0.2075	< 0.0001	0.0754	-0.1258	
2FI	0.2402	< 0.0001	0.1697	-0.0398	
Quadratic	0.0013	< 0.0001	0.6574	-0.0193	Önerilen
Cubic	0.4804	< 0.0001	0.6665	-10.5459	

$$Y = f(x) = -1.90 + 0.054X_1 + 7.076X_2 + 0.002X_3 + 0.176X_4 - 0.026X_1X_2 - 0.0000215X_1X_3 - 0.00197X_1X_4 + 0.00324X_2X_3 - 0.893X_2X_4 + 0.0004X_3X_4 - 0.000347X_1^2 - 33.94X_2^2 - 0.0000045X_3^2 - 0.012X_4^2 \quad (4.7)$$

Burada;

Y=f(x): Demir Konsantrasyonu

X₁: Sıcaklık

X₂: İndirgeyici Miktarı

X₃: Özütleme Süresi

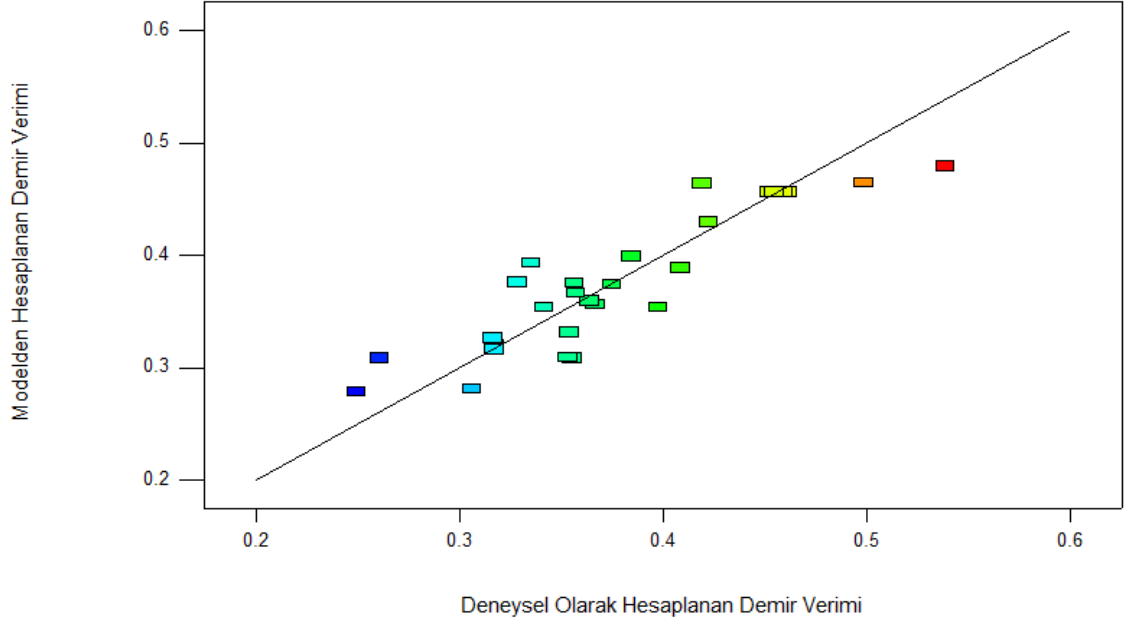
X₄: Asit Konsantrasyonu'dur .

Mangan cevherinin şeker pancarı küşesi ile özütlenmesi sonucunda demir veriminin modelden hesaplanan sonuçları 4.7'de verilen model denkleğinde deneysel şartlar yerine konularak bulunmuştur. Aynı zamanda Eşitlik 4.8 ile hata oranı hesaplanmıştır. Demir verimi için deneysel olarak bulunan sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçlar ve % hata oranları Çizelge 4.35'de verilmiştir. Şekil 4.52'de ise demir verimi için deneysel sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçların karşılaştırılması verilmiştir.

$$\% Hata = \left| \left[\frac{(Y_{model} - Y_{deneysel})}{Y_{deneysel}} \right] * 100 \right| \quad (4.8)$$

Çizelge 4.35. Demir Verimi İçin Deneysel Olarak Bulunan, Modelden Hesaplanan Değerler ve % Hata Değerleri

Deney No	Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Deneysel Sonuç	Modelden Hesaplanan Sonuç	% Hata
1	60	0.050	210	3	0.4546	0.4591	0.9886
2	50	0.075	285	2	0.3976	0.3554	10.600
3	50	0.025	285	2	0.2494	0.2807	12.557
4	50	0.025	135	2	0.3060	0.2832	7.4482
5	70	0.025	285	2	0.3555	0.3115	12.358
6	70	0.025	135	2	0.3563	0.3786	6.2518
7	60	0.050	60	3	0.3170	0.3189	0.5978
8	70	0.075	135	4	0.3531	0.3129	11.408
9	60	0.050	210	1	0.3416	0.3563	4.3131
10	40	0.050	210	3	0.2606	0.3098	18.893
11	50	0.025	285	4	0.5386	0.4817	10.575
12	70	0.075	285	4	0.4085	0.3927	3.8571
13	50	0.075	135	2	0.3540	0.3337	5.7347
14	60	0.050	210	3	0.4566	0.4591	0.5450
15	70	0.075	285	2	0.3668	0.3598	1.9121
16	60	0.100	210	3	0.3282	0.3789	15.441
17	70	0.075	135	2	0.3844	0.4026	4.7266
18	60	0.050	210	5	0.4191	0.4676	11.567
19	70	0.025	285	4	0.4223	0.4337	2.7026
20	50	0.025	135	4	0.3637	0.3616	0.5578
21	80	0.050	210	3	0.3164	0.3307	4.5397
22	60	0.050	360	3	0.3351	0.3962	18.248
23	50	0.075	135	4	0.3175	0.3228	1.6462
24	60	0.050	210	3	0.4524	0.4591	1.4735
25	70	0.025	135	4	0.3747	0.3782	0.9367
26	60	0.050	210	3	0.4557	0.4591	0.7294
27	50	0.075	285	4	0.4985	0.4671	6.2995
28	60	0.000	210	3	0.3570	0.3695	3.5094
29	60	0.050	210	3	0.4609	0.4591	0.4027
30	60	0.050	210	3	0.4588	0.4591	0.0689



Şekil 4.52. Mangane Cevherinin Özütleme Sonucu Demir Konsantrasyonunun Deneyisel Olarak Bulunan ve Modelden Hesaplanan Sonuçların Karşılaştırılması

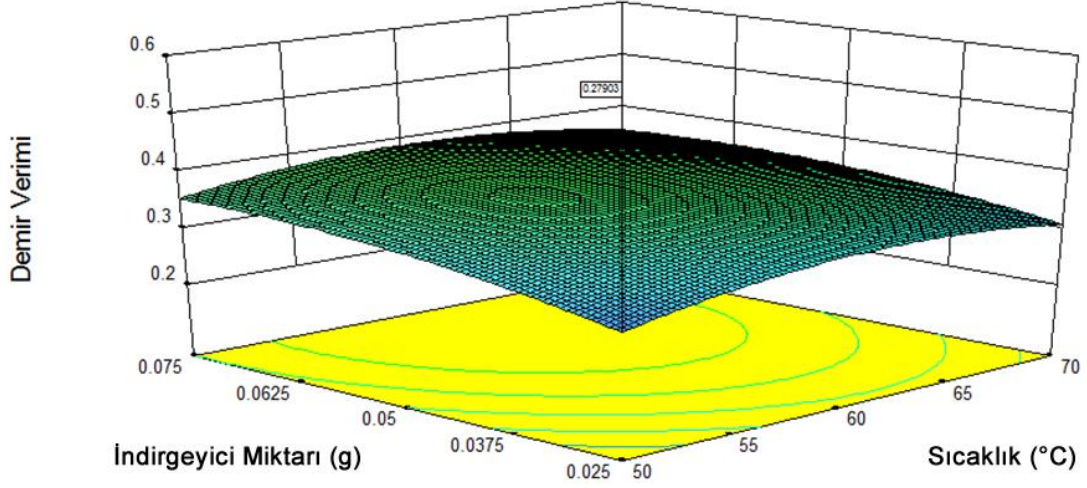
Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında mangane cevherindeki demir veriminin minimuma indirilebileceği optimum koşullar Çizelge 4.36’de verilmiştir.

Çizelge 4.36. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar

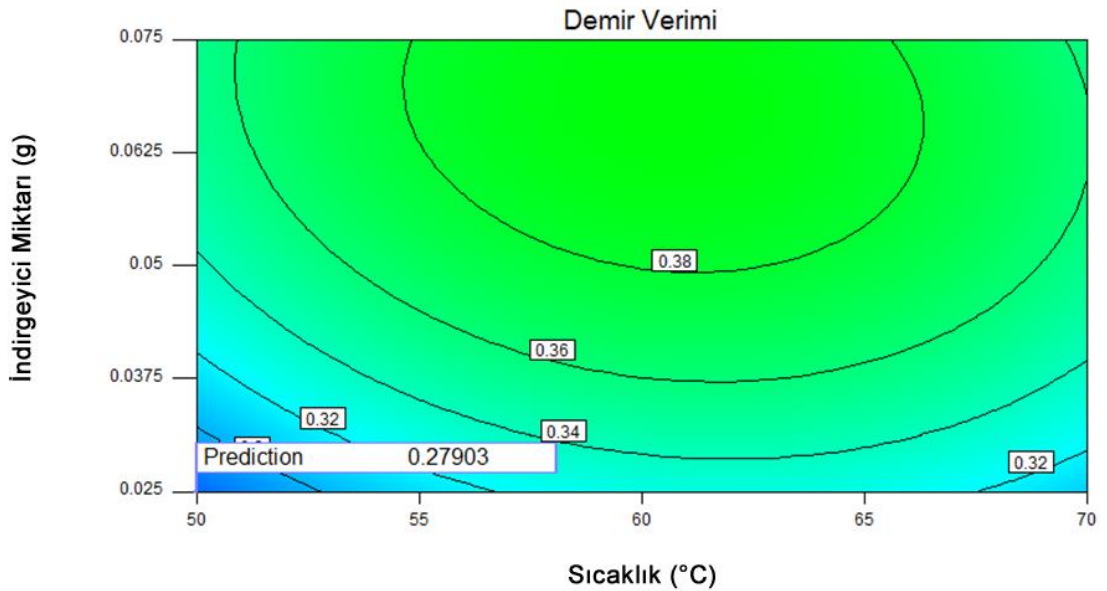
Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi(dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Demir Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
50	0.025	285	2	0.28	0.90

Mangane cevherinin şeker pancarı küşesi ile özütleme sonucunda demir veriminin sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Bu parametrelerin değişimlerini incelemek için design expert 9 programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemleri bağımsız değişkenler olan sıcaklık, indirgeyici miktarı, özütleme süresi ve asit konsantrasyonunu gösterirken z düzlemi bağımlı değişken olan demir verimini göstermektedir.

Demir veriminin sıcaklık ve indirgeyici miktarıyla değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.53’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.54’de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın 50 °C ve indirgeyici miktarının 0.025 g olduğu noktada demir minimuma indirilebilmiştir.

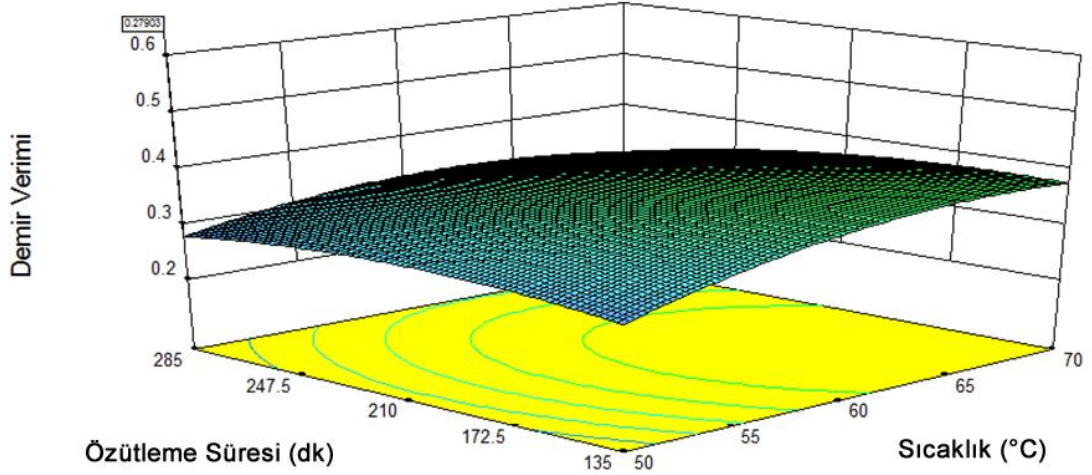


Şekil 4.53. Manganev Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütleşmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi

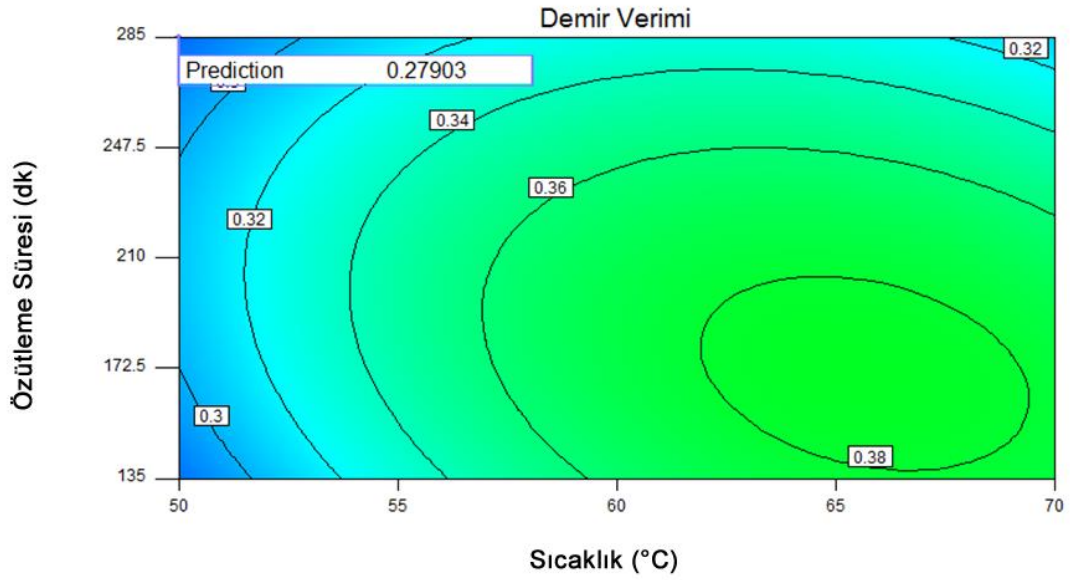


Şekil 4.54. Manganev Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütleşmesinde Sıcaklık ve İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin sıcaklık ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.55’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.56’da verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın 50 °C ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada demir minimumdur.

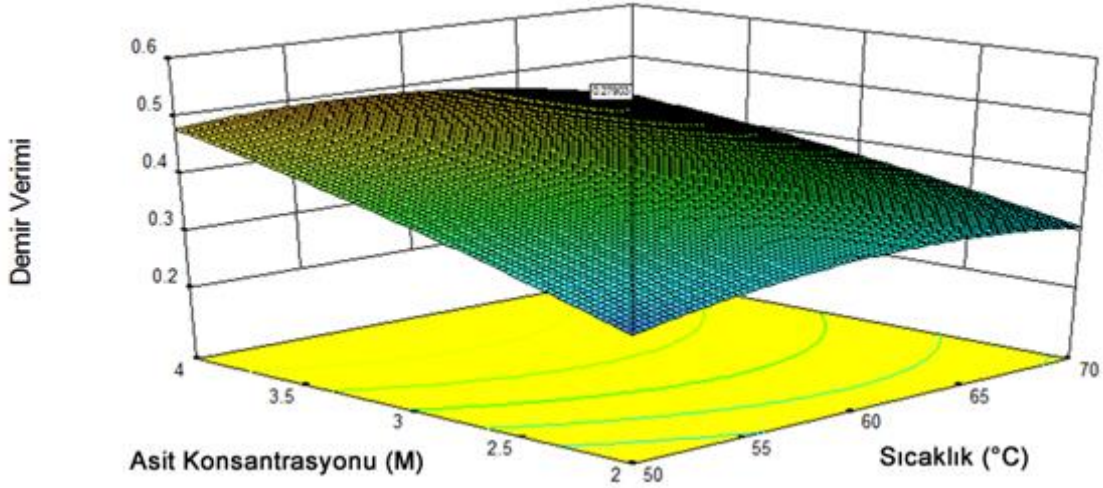


Şekil 4.55. Manganevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlelenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi

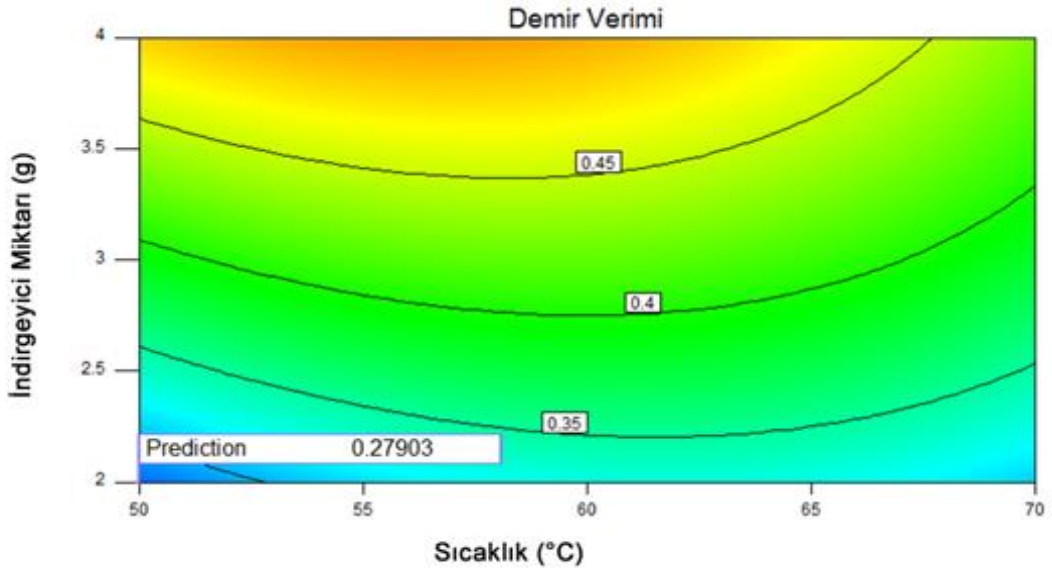


Şekil 4.56. Manganevherinin Şeker Pancarı Küşpesi ile Özütlelenmesinde Sıcaklık ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin sıcaklık ve asit konsantrasyonu ile değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.57’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.58’de verilmiştir. Bu grafiklere göre sıcaklığın yaklaşık 50°C ve asit konsantrasyonunun yaklaşık 2 M olduğu noktada demir minimum olmaktadır.

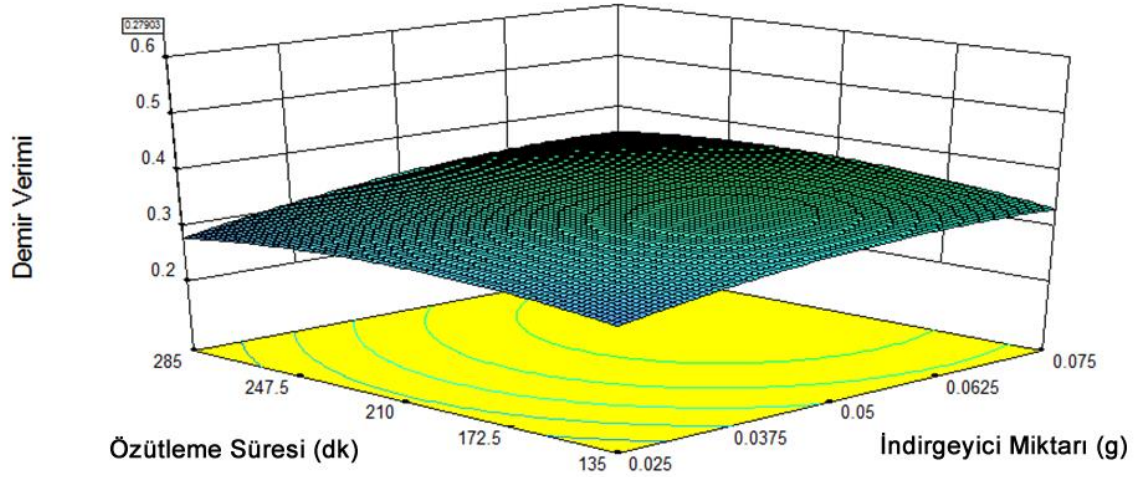


Şekil 4.57. Mangane Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütleşmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi

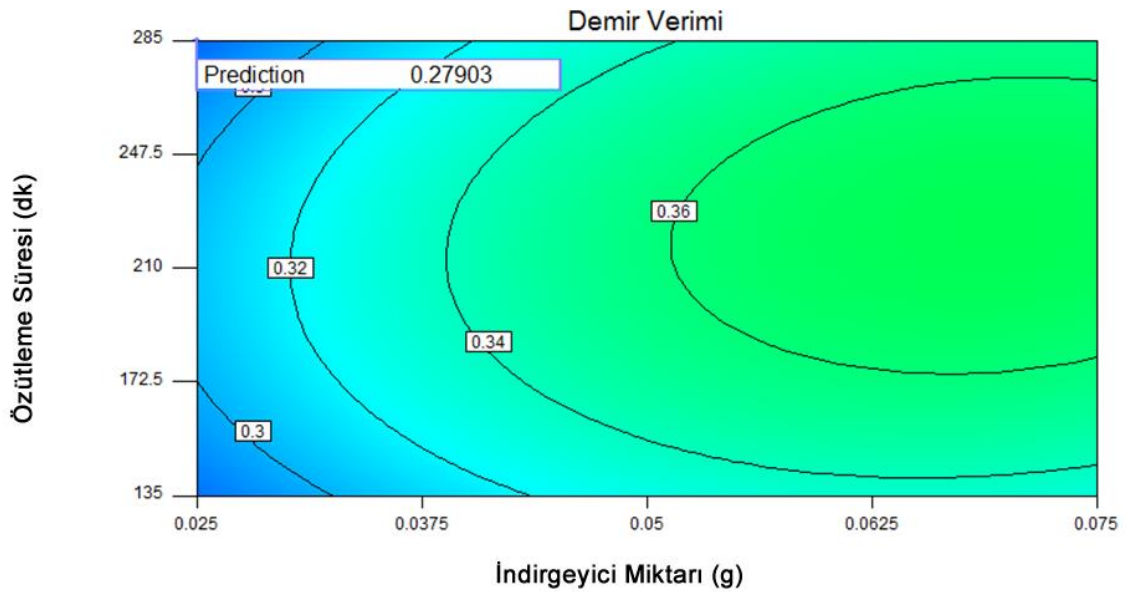


Şekil 4.58. Mangane Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütleşmesinde Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin indirgeyici miktarı ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.59'da, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.60'da verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.025 g ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada demir minimum olmaktadır.

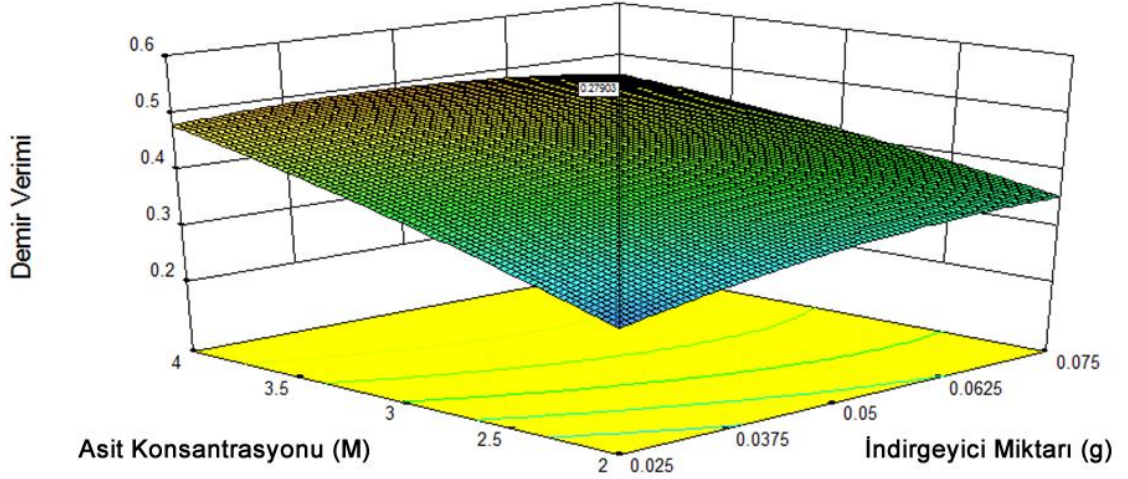


Şekil 4.59. Manganez Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi

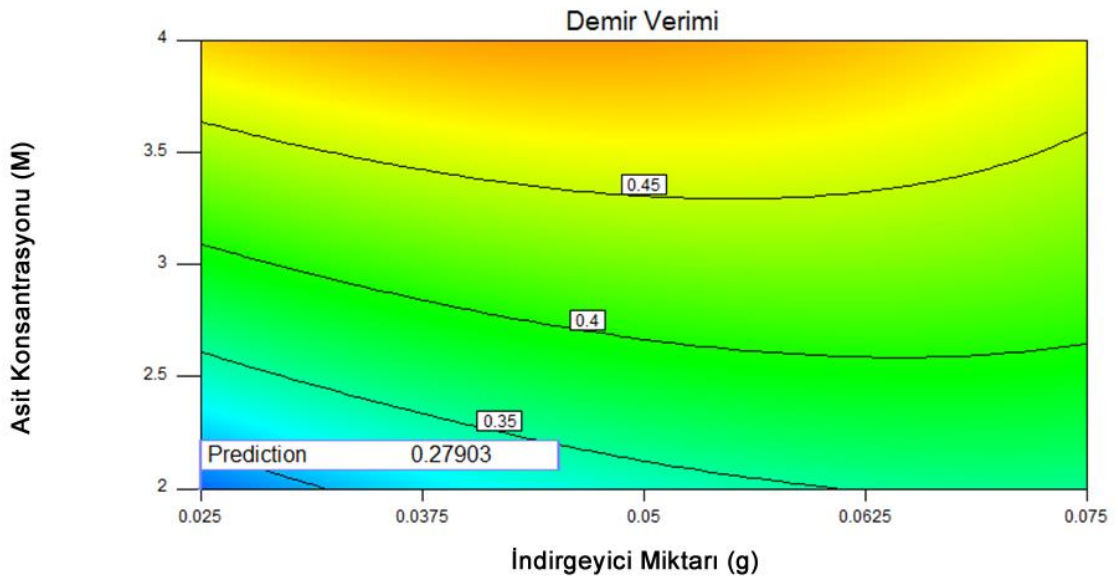


Şekil 4.60. Manganez Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde İndirgeyici Miktarı ve Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin indirgeyici miktarı ve asit konsantrasyonu ile değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.61’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.62’de verilmiştir. Bu grafiklere göre indirgeyici miktarının 0.025 g ve asit konsantrasyonunun 2 M olduğu noktada demir minimum olmaktadır.

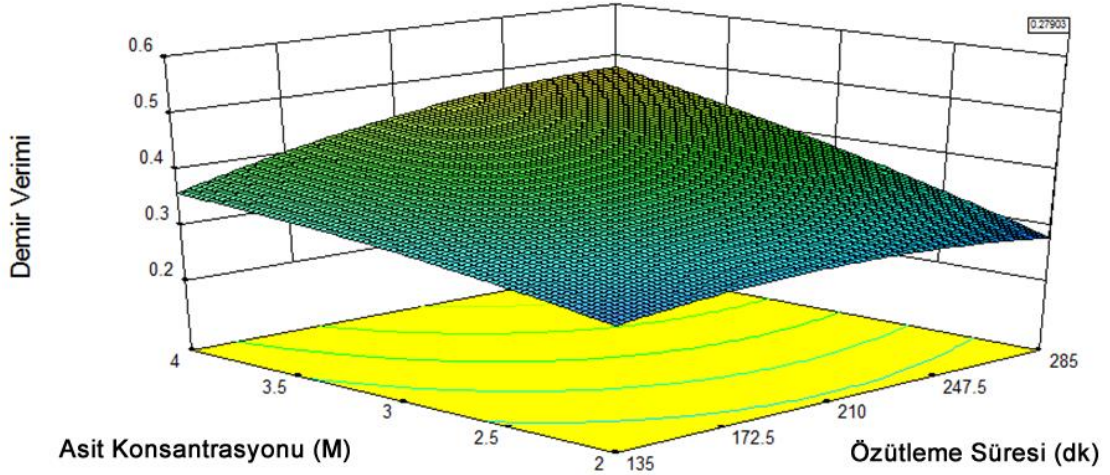


Şekil 4.61. Manganez Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütleme Sürecinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi

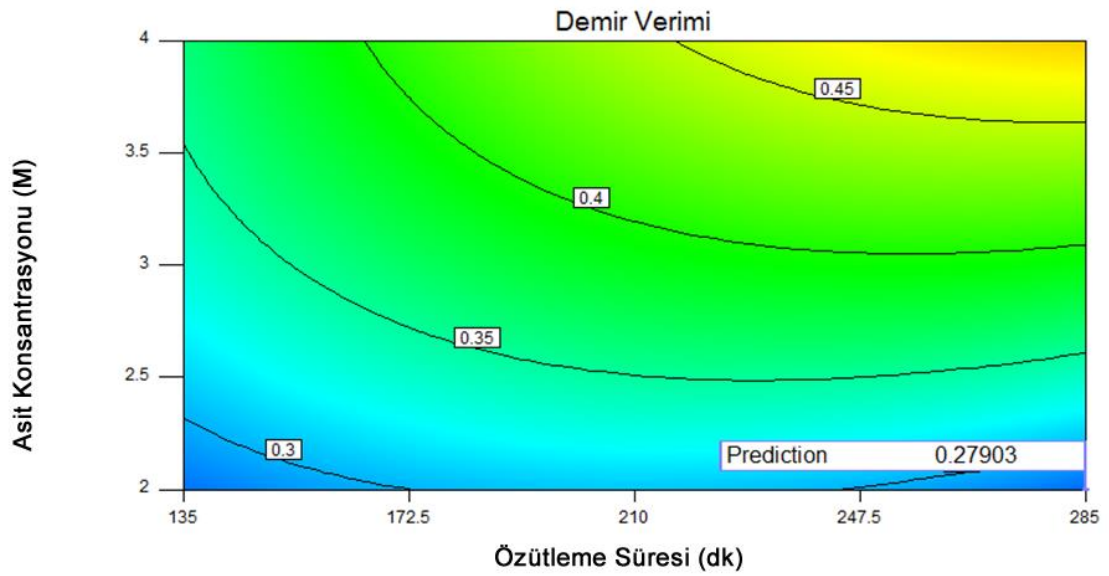


Şekil 4.62. Manganez Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütleme Sürecinde İndirgeyici Miktarı ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

Demir veriminin asit konsantrasyonu ve özütleme süresiyle değişiminin üç boyutlu gösterimi Şekil 4.63’de, izohips eğrileri ile gösterimi Şekil 4.64’de verilmiştir. Bu grafiklere göre asit konsantrasyonunun 2 M olduğu ve özütleme süresinin 285 dk olduğu noktada demir minimum olmaktadır.



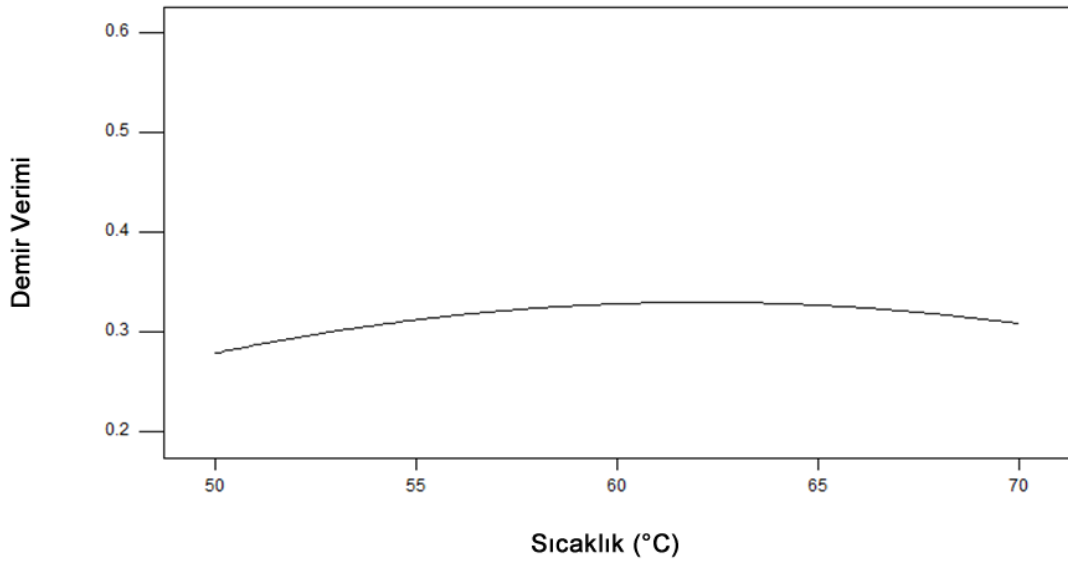
Şekil 4.63. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi



Şekil 4.64. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütlenmesinde Özütleme Süresi ve Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisinin İzohips Eğrisi

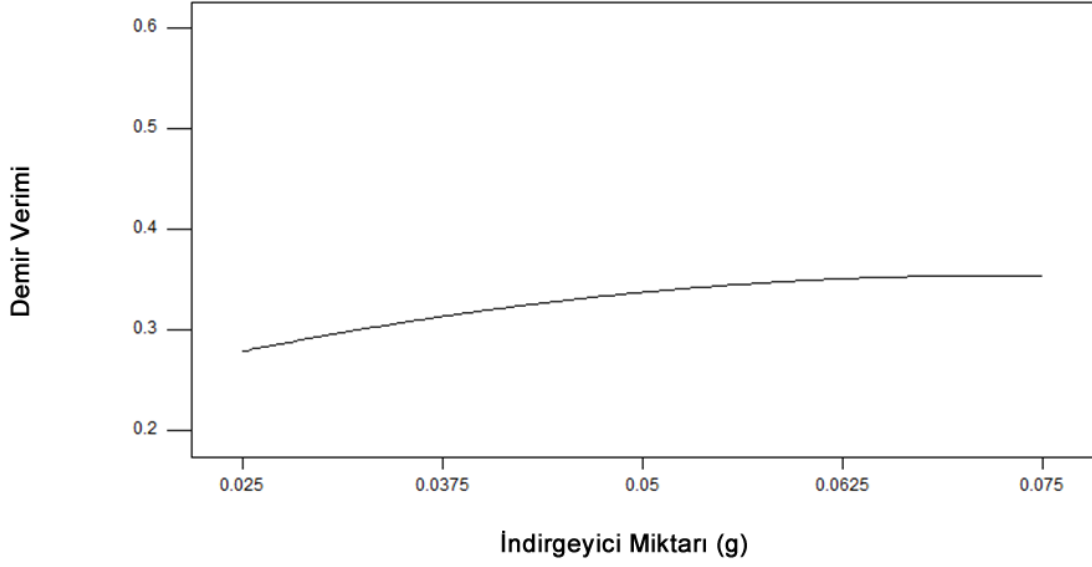
Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda demir veriminin sıcaklıkla değişimi şekil 4.65’de görülmektedir. Grafiğe göre 50 °C sıcaklıkta demir verimi minimumdur. 60°C’ye kadar sıcaklık artışıyla demir verimi artmakta daha sonra tekrar azalmaktadır.

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda demir veriminin tek değişkenle değişiminin izlendiği grafikler Şekil 4.65, Şekil 4.66, Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’de verilmiştir.



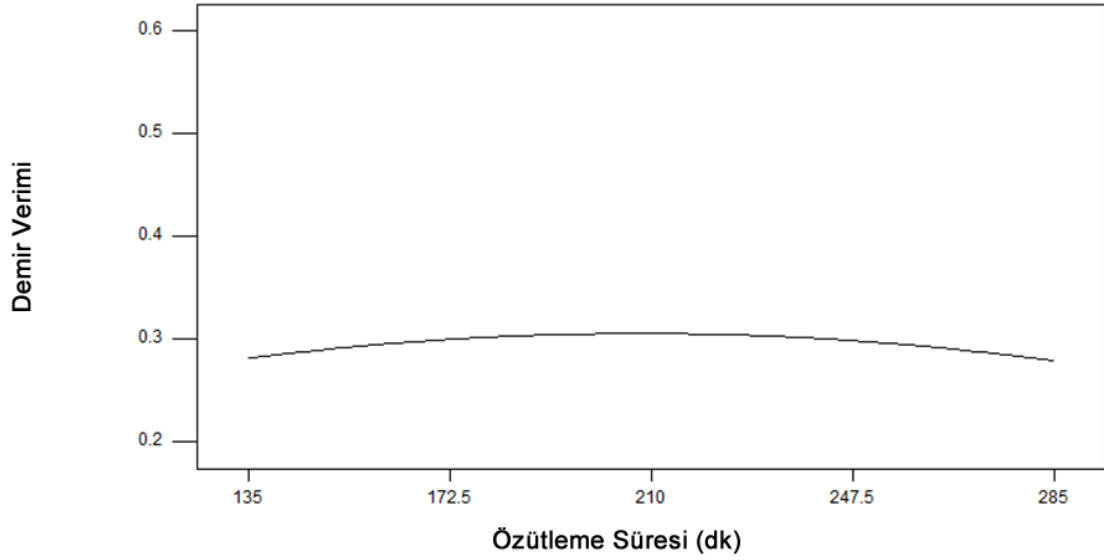
Şekil 4.65. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde Sıcaklığın Demir Verimine Etkisi

Mangan veriminin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda demir veriminin indirgeyici miktarıyla değişimi şekil 4.66’da verilmiştir. Grafiğe göre 0.025 g indirgeyici eklendiğinde demir verimi minimum olmaktadır. İndirgeyici miktarı 0.055 g’a kadar arttıkça demir de artmaktadır. 0.055 g’dan sonra indirgeyici miktarı artışıyla demir verimi tekrar düşmektedir.



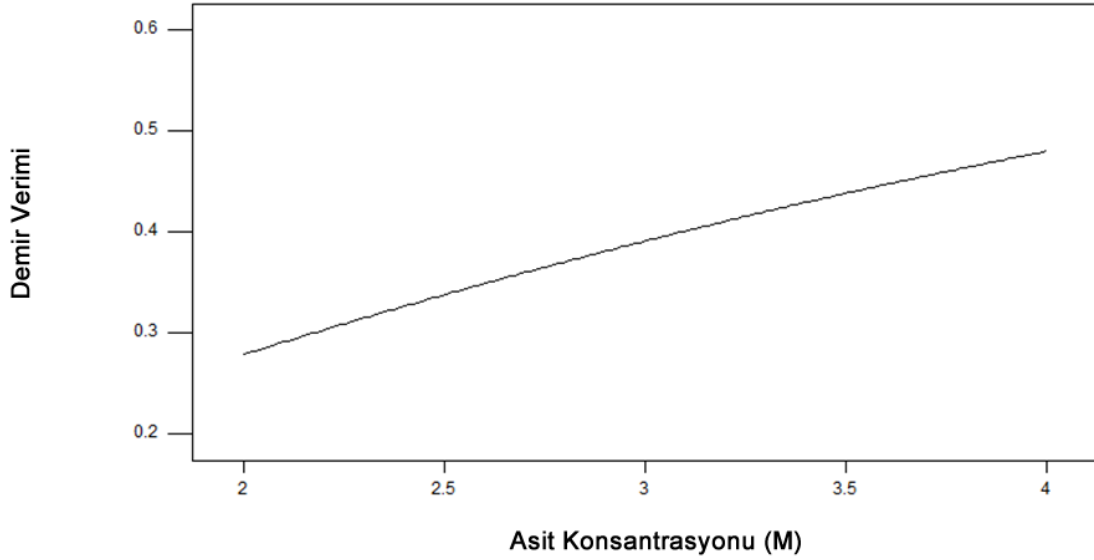
Şekil 4.66. Mangane Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütleme Süresinin İndirgeyici Miktarının Demir Verimine Etkisi

Mangane veriminin şeker pancarı küşesiyle özütleme sonucunda demir veriminin özütleme süresiyle değişimi şekil 4.67’de verilmiştir. Grafiğe göre özütleme süresinin arttıkça demirin minimuma yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.67. Mangane Cevherinin Şeker Pancarı Küşesi ile Özütleme Süresinin Demir Verimine Etkisi

Mangan veriminin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda demir veriminin asit konsantrasyonu ile değişimi şekil 4.68’de verilmiştir. Grafiğe göre asit konsantrasyonu azaldıkça demir veriminin minimuma yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.68. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küspesi ile Özütlenmesinde Asit Konsantrasyonunun Demir Verimine Etkisi

4.2.6. Belirlenen modelin İstatistik Analizi

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesi ile özütlenmesinde demir verimi için yapılan deney sonuçlarına uygun model quadratic olarak belirlenmiştir ve bu modelin uygunluğu anova testi yapılarak analiz edilmiştir. Anova testi analizi çizelge 4.37’de verilmiştir.

Modelin F değerinin 4.97 hesaplanması bu modelin önemini vurgular. Prob>F değerlerinin 0.0500’den büyük olanları anova testi için önemlidir. Bu durumda $X_3, X_4, X_2X_4, X_3X_4, X_1^2, X_2^2, X_3^2$ dikkate değer fonksiyon terimleridir. Prob>F değerlerinin 0.1000’den büyük olanları anova testi için önemli değildir.

Korelasyon katsayısının (R^2) değerinin büyük olması (1’e yakınlığı) modelin sistemi iyi ifade ettiğini gösterir. Seçilen quadratic modele göre hesaplanan model fonksiyonunun uygunluk parametreleri Çizelge 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.37. Anova Testi Analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F Değeri	p-değeri Prob > F
Model	0.11	14	$8.06 \cdot 10^{-3}$	4.97	0.0019
X ₁ -Sıcaklık	$4.86 \cdot 10^{-4}$	1	$4.86 \cdot 10^{-4}$	0.3	0.5921
X ₂ -İndirgeyici Miktarı	$1.33 \cdot 10^{-4}$	1	$1.33 \cdot 10^{-4}$	0.082	0.7785
X ₃ -Özütlenme Süresi	$8.95 \cdot 10^{-3}$	1	$8.95 \cdot 10^{-3}$	5.53	0.0328
X ₄ -Asit Konsantrasyonu	0.018	1	0.018	11.27	0.0043
X ₁ X ₂	$7.02 \cdot 10^{-4}$	1	$7.02 \cdot 10^{-4}$	0.43	0.5205
X ₁ X ₃	$4.17 \cdot 10^{-3}$	1	$4.17 \cdot 10^{-3}$	2.57	0.1294
X ₁ X ₄	$6.23 \cdot 10^{-3}$	1	$6.23 \cdot 10^{-3}$	3.85	0.0686
X ₂ X ₃	$5.91 \cdot 10^{-4}$	1	$5.91 \cdot 10^{-4}$	0.36	0.5549
X ₂ X ₄	$7.98 \cdot 10^{-3}$	1	$7.98 \cdot 10^{-3}$	4.92	0.0423
X ₃ X ₄	0.015	1	0.015	9.27	0.0082
X ₁ ²	0.033	1	0.033	20.44	0.0004
X ₂ ²	0.012	1	0.012	7.62	0.0146
X ₃ ²	0.018	1	0.018	10.88	0.0049
X ₄ ²	$3.80 \cdot 10^{-3}$	1	$3.80 \cdot 10^{-3}$	2.35	0.1465
Artık	0.024	15	$1.62 \cdot 10^{-3}$		
Model Uygunsuzluğu	0.024	10	$2.43 \cdot 10^{-3}$	265.25	< 0.0001
Net Hata	$4.57 \cdot 10^{-5}$	5	$9.15 \cdot 10^{-6}$		
Toplam	0.14	29			

Çizelge 4.38. Seçilen Modele (Quadratic) Uygun Model Fonksiyonunun Uygunluk Parametreleri

Korelasyon Katsayısı(R ²)	0.8228
Beklenen Değer	0.66
Standart Sapma	0.040

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda Şekil 3.1'deki akış şeması göz önünde bulundurularak katı ürün-2'nin ihmal edilecek kadar az miktarda olduğu belirlenmiştir ve cevherin sülfürik asitle özütlenmesi sonucunda sıvı ürün-1'de bulunan % mangan ve demir miktarları Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.39. Mangan Cevherinin Şeker Pancarı Küşpesiyle Özütleme Sonucunda Elde Edilen Çözeltideki % Mangan ve Demir Miktarları

Deneş No	Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	% Mn	% Fe
1	70	0.025	135	4	92.96	7.04
2	60	0.05	210	3	92.09	7.91
3	60	0.05	210	3	92.05	7.95
4	50	0.025	285	4	91.58	8.42
5	50	0.075	135	2	92.99	7.01
6	80	0.05	210	3	93.98	6.02
7	50	0.075	285	2	92.37	7.63
8	70	0.025	285	4	93.60	6.40
9	60	0.05	210	3	92.02	7.98
10	70	0.075	135	2	91.95	8.05
11	70	0.075	135	4	93.72	6.28
12	50	0.025	135	4	92.77	7.23
13	50	0.075	285	4	90.94	9.06
14	50	0.025	135	2	93.87	6.13
15	60	0.05	60	3	93.76	6.24
16	40	0.05	210	3	94.42	5.58
17	50	0.075	135	4	93.37	6.63
18	70	0.025	285	2	93.64	6.36
19	70	0.075	285	4	92.36	7.64
20	60	0.05	210	3	92.12	7.88
21	70	0.075	285	2	93.02	6.98
22	60	0.05	210	3	91.98	8.02
23	60	0	210	3	93.55	6.45
24	60	0.1	210	3	93.66	6.34
25	50	0.025	285	2	95.14	4.86
26	60	0.05	360	3	93.56	6.44
27	60	0.05	210	1	93.42	6.58
28	60	0.05	210	3	92.07	7.93
29	70	0.025	135	2	93.45	6.55
30	60	0.05	210	5	92.23	7.77

4.2.7. Koşulların Optimizasyonu

Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında % 78 verimle mangan kazanımı sağlanmıştır. Bu verimin sağlanması için optimum koşullar Çizelge 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.40. Mangan Cevherinin En yüksek Verimle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
64.057	0.025	285	4	0.78	0.86

Ekonomik koşullar göz önünde bulundurularak sıcaklığı minimize etmek istersek Çizelge 4.41'da verilen koşullarda özütleme yapılabilir. Bu çözümün sonucunda da mangan cevheri %74,6 verimle kazanılacaktır.

Çizelge 4.41. Mangan Cevherinin Daha Düşük Sıcaklıkta Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
50	0.025	285	4	0.75	0.85

Çevresel zararları göz önünde bulundurularak asit konsantrasyonunu minimize etmek istersek Çizelge 4.42'de verilen koşullarda özütleme gerçekleştirilmelidir. Bu çözüm sonucunda da mangan cevheri % 68.3 verimle kazanılacaktır.

Çizelge 4.42. Mangan Cevherinin Daha Düşük Konsantrasyonda Asitle Özütlenmesi İçin Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
65.24	0.075	142.4	2	0.68	0.67

Yapılan deney tasarımına göre uygun model bulunarak design expert 9 programıyla hesaplamalar yapıldığında mangan cevherindeki demir veriminin minimuma indirilebildiği optimum koşullar Çizelge 4.43’de verilmiştir.

Çizelge 4.43. Demir Miktarının Minimum Olması İçin Gerekli Optimum Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Demir Konsantrasyonu (M)	İstenilen Hedefe Ulaşma (Desirability)
50	0.025	285	2	0.28	0.90

Manganın optimize demirin ise minimize olduğu optimum şartları bulmak için maksimum mangan elde etmek için kullandığımız Eşitlik 4.7’de demirin minimize olduğu koşullar konarak ortak bağımsız değişkenler bulunmuştur. Bu optimum şartlar ile mangan ve demir verimi Çizelge 4.44’de verilmiştir.

Çizelge 4.44. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	Demir Verimi
50	0,025	285	2	0.66	0.28

Aynı şekilde manganın optimize demirin ise minimize olduğu optimum şartları bulmak için minimum demir elde etmek için kullandığımız Eşitlik 4.5’de manganın maksimum olduğu koşullar konarak ikisi için ortak bağımsız değişkenler bulunmuştur. Bu optimum şartlar ile demir ve mangan verimleri Çizelge 4.45’de verilmiştir.

Çizelge 4.45. Manganın Maksimum Demirin Minimum Olduğu Koşullar

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mangan Verimi	Demir Verimi
64,057	0,025	285	4	0,78	0,47

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda modelden bulunan optimum noktalar deneysel olarak doğrulanmış ve bu optimum noktalara karşılık gelen deneysel sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçlar, mangan ve demir için % hata değerleri, özütleme sonucunda elde edilen çözeltideki mangan ve demirin % miktarları Çizelge 4.46'da verilmiştir.

Çizelge 4.46. Mangan Cevherinin Pamuk Sapıyla Özütlenmesi Sonucunda Modelden Hesaplanan Optimum Koşulların Deneysel Olarak Doğrulanması

Sıcaklık (°C)	İndirgeyici Miktarı (g)	Özütleme Süresi (dk)	Asit Konsantrasyonu (M)	Mn Deneysel Verim	Mn Modelden Hesaplanan Verim	Mn % Hata	Fe Deneysel Verim	Fe Modelden Hesaplanan Verim	Fe % Hata	% Mn	% Fe
50	0.025	285	4	0.71	0.75	5.6	0.51	0.48	5.9	91.4	8.6
65.24	0.075	142.4	2	0.54	0.60	11.1	0.38	0.41	7.9	91.5	8.5
50	0.025	285	2	0.67	0.66	1.5	0.31	0.28	9.6	94.3	5.7
64.05	0.025	285	4	0.75	0.78	4	0.46	0.47	2.2	92.5	7.5

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, Çorum Osmançık Mangan Cevherinin pamuk sapı ve şeker pancarı küspesi kullanılarak sülfürik asit çözeltisinde özütlenmesi incelenmiştir.

Cevherin XRD analizi sonucunda, pirolüsit (MnO_2), pirit (FeS_2) ve çok az kuartz (SiO_2) saptanmıştır. XRF analiz sonuçlarına göre ise, kütlece % 69.80 MnO, % 10.30 Fe_2O_3 , % 5 SiO_2 içerdiği görülmüştür.

Yapılan ön deneyler doğrultusunda yapılacak deneysel çalışma için değiştirilecek parametreler; indirgeyici miktarı, sıcaklık, özütleme süresi ve H_2SO_4 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu parametreler için uç noktalar ise; sıcaklık için 40-80 °C aralığında, indirgeyici miktarı için 0-0.1 g aralığında, özütleme süresi için 60-360 dk aralığında, H_2SO_4 konsantrasyonu için ise 1-5 M aralığında olacak şekilde tespit edilmiştir. Bu uç noktalara göre design expert 9 programı kullanılarak Box-Wilson deney tasarım yöntemine göre ara noktalar bulunmuş ve deneylerin hangi noktalarda yapılacağı belirlenmiştir. Bu deney tasarım yöntemiyle az sayıda deney yaparak çok sayıda veriye ulaşılması hedeflenmiştir. Belirlenen deneysel tasarım matrisine göre deneyler sıcak su kontrollü çalkalayıcılarda erlenler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında elde edilen örneklerin mangan ve demir içerikleri Thermo Scientific iCE 3000 Series AAS cihazı ile belirlenmiş, mangan ve demir miktarları hesaplanmıştır. Bu işlemler iki farklı indirgeyici olan pamuk sapı ve şeker pancarı küspesi için tekrarlanmıştır.

Mangan cevherinin pamuk sapı kullanılarak özütlenmesi sonucunda mangan verimi için deney sonuçlarına uygun modeli belirlemek için model uygunsuzluğu testi yapılmış, bunun yanısıra her model için korelasyon katsayısına, düzeltilmiş ve tahminlenmiş korelasyon katsayılarına bakılmış ve deneysel sonuçlara en uygun modelin quadratic model olduğu görülmüştür. Daha sonra bu modele uygun model denkliği design expert 9 programıyla bulunmuş ve bu model denkliğinde deneysel parametre değerleri yerine koyularak her bir deneysel sonuca karşılık modelden hesaplanan bir sonuç bulunmuştur. Sıcaklığın 62 °C, indirgeyici miktarının 0.05 g, özütleme süresinin yaklaşık 224 dk ve H_2SO_4 konsantrasyonunun 3.3 M olduğu koşullarda % 82 verimle en yüksek mangan kazanımı sağlanmıştır. Sıcaklığın 65 °C'nin üzerine çıktığı durumlarda mangan veriminin düştüğü bulunmuştur. Özütleme süresinin 220-240 dk olduğu aralıkta mangan veriminin fazla değişmediği, 250 dk'dan sonra mangan veriminin düştüğü saptanmıştır. H_2SO_4

konsantrasyonunun 3.3 M'in üstüne çıktığı durumda mangan veriminin fazla değişmediği gözlenmiştir.

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda demir miktarını minimize etmek için de uygun modeli bulmak için model uygunsuzluğu testi yapılmıştır. Mangan veriminde olduğu gibi deneysel sonuçlara en uygun modelin quadratic model olduğu görülmüştür. Daha sonra bu modele uygun model denkliği design expert 9 programıyla bulunmuş ve bu model denkliğinde deneysel parametre değerleri yerine koyularak her bir deneysel sonuca karşılık modelden hesaplanan bir sonuç bulunmuştur. Yapılan deney tasarımına göre demirin minimum olduğu optimum koşullar belirlenmiştir. Sıcaklığın 51 °C, indirgeyici miktarının 0.03 g, özütleme süresinin 285 dk ve H₂SO₄ konsantrasyonunun 3.4 M olduğu koşullarda demirin % 35.5 verimle minimuma indirilebildiği görülmüştür.

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda elde edilen çözeltildeki % Mn ve % Fe miktarları hesaplanmış ve başlangıçta cevherde kütlece % 54 civarında bulunan manganın özütleme sonrasında % 95'e kadar çıkarılabildiği görülmüştür.

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesinde ekonomik koşullar göz önünde bulundurularak sıcaklığı minimize ederek en yüksek mangan verimini elde etmek için sıcaklığın 50 °C'de tutulduğu durumda, indirgeyici miktarının 0.04 g, özütleme süresinin 230 dk'ya çıkarıldığı ve H₂SO₄ konsantrasyonunun 4 M'a çıkarıldığı durumda mangan veriminin % 79 olduğu bulunmuştur.

Çevresel koşullar göz önünde bulundurularak H₂SO₄ konsantrasyonunun minimize edildiği durumda 2 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak, sıcaklığın 68 °C olduğu, indirgeyici miktarının 0.05 g, özütleme süresinin 198 dk olduğu durumda yaklaşık % 80 verimle mangan elde edildiği gözlenmiştir.

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesinde manganın maksimum verimle demirin ise minimum verimle özütleme işleminin gerçekleştirilebildiği optimum koşulları bulmak için manganın maksimum olduğu koşulları bulmak için kullanılan Eşitlik 4.1'de demirin minimize olduğu koşulları koyarak ve aynı şekilde demirin minimum olduğu koşulları bulmak için kullanılan Eşitlik 4.3'de manganın maksimum olduğu koşulları koyarak ortak bağımsız değişkenler bulunmuştur. Bunlardan biri; manganın % 76 verimle demirin ise % 36 verimle elde edildiği koşullar olan 51 °C sıcaklık, 0.03 g pamuk sapı, 285 dk özütleme süresi ve 3.4 M H₂SO₄ konsantrasyonudur. Diğeri ise; manganın % 82 verimle demirin ise

% 38 verimle elde edildiği koşullar olan 62 °C sıcaklık, 0.05 g pamuk sapı, 223 dk özütleme süresi ve 3.3 M H₂SO₄ konsantrasyonudur.

Modelden bulunan optimum koşulları doğrulamak amacıyla optimum noktalarda deneysel sonuçlar bulunmuş ve sıcaklığın 51 °C, indirgeyici miktarının 0.03 g, özütleme süresinin 285 dk ve asit konsantrasyonunun 3.4 M olduğu noktada modele göre mangan % 10.1, demir ise % 16.1 hatayla bulunmuş ve bu noktada yapılan özütleme işlemi sonucunda elde edilen çözeltinin % 94.4 mangan içerdiği hesaplanmıştır. Sıcaklığın 62 °C, indirgeyici miktarının 0.05 g, özütleme süresinin 223 dk ve asit konsantrasyonunun 3.3 M olduğu optimum noktada ise mangan % 1.4, demir ise % 5.6 hatayla bulunmuş ve bu noktada yapılan özütleme işlemi sonucunda elde edilen çözeltinin % 94.5 mangan içerdiği tespit edilmiştir.

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesi kullanılarak özütlenmesi sonucunda mangan verimi için deney sonuçlarına uygun modeli belirlemek için model uygunsuzluğu testi yapılmış ve deneysel sonuçlara en uygun modelin quadratic model olduğu görülmüştür. Daha sonra bu modele uygun model denkliği design expert 9 programıyla bulunmuş ve bu model denkliğinde deneysel parametre değerleri yerine koyularak her bir deneysel sonuca karşılık modelden hesaplanan bir sonuç bulunmuştur. Yapılan deney tasarımına göre manganın maksimum olduğu optimum koşullar bulunmuştur. Sıcaklığın 64 °C, indirgeyici miktarının 0.025 g, özütleme süresinin 285 dk ve H₂SO₄ konsantrasyonunun 4 M olduğu koşullarda % 78 verimle en yüksek mangan kazanımı sağlanmıştır. Sıcaklığın 65 °C'nin üzerine çıktığı durumlarda mangan veriminin düştüğü saptanmıştır. H₂SO₄ konsantrasyonunun arttıkça mangan veriminin arttığı gözlenmiştir.

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda demir miktarını minimize etmek için de uygun modeli bulmak için model uygunsuzluğu testi yapılmıştır. Mangan veriminde olduğu gibi deneysel sonuçlarımıza en uygun modelin quadratic model olduğu görülmüştür. Daha sonra bu modele uygun model denkliği design expert 9 programıyla bulunmuş ve bu model denkliğinde deneysel parametre değerleri yerine koyularak her bir deneysel sonuca karşılık modelden hesaplanan bir sonuç bulunmuştur. Yapılan deney tasarımına göre demirin minimum olduğu optimum koşullar bulunmuştur. Sıcaklığın 50 °C, indirgeyici miktarının 0.025 g, özütleme süresinin 285 dk ve H₂SO₄ konsantrasyonunun 2 M olduğu koşullarda demirin % 27.9 verimle minimuma indirilebildiği bulunmuştur.

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesi sonucunda elde edilen çözeltilerdeki % Mn ve % Fe miktarları hesaplanmış ve başlangıçta cevherde kütleye % 54 civarında bulunan manganın özütleme sonrasında % 95'e kadar çıkarılabildiği görülmüştür.

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesinde ekonomik koşullar göz önünde bulundurularak sıcaklığı minimize ederek en yüksek mangan verimini elde etmek için sıcaklığın 50 °C'de tutulduğu koşulda indirgeyici miktarının 0.025 g, özütleme süresinin 285 dk ve H₂SO₄ konsantrasyonunun 4 M'a çıkarıldığı durumda mangan veriminin % 74.6 olduğu bulunmuştur.

Çevresel koşullar göz önünde bulundurularak H₂SO₄ konsantrasyonunun minimize edildiği durumda 2 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak sıcaklığın yaklaşık 65 °C olduğu, indirgeyici miktarının 0.075 g, özütleme süresinin 142 dk olduğu durumda yaklaşık % 68 verimle mangan elde edildiği gözlemlenmiştir.

Mangan cevherinin şeker pancarı küspesiyle özütlenmesinde manganın maksimum verimle demirin ise minimum verimle özütleme işleminin gerçekleştirilebildiği optimum koşulları bulmak için manganın maksimum olduğu koşulları bulmak için kullanılan Eşitlik 4.5'de demirin minimize olduğu koşulları koyarak ve aynı şekilde demirin minimum olduğu koşulları bulmak için kullanılan Eşitlik 4.7'de manganın maksimum olduğu koşulları koyarak ortak bağımsız değişkenler bulunmuştur. Bunlardan biri; manganın % 66 verimle demirin ise % 28 verimle elde edildiği koşullar olan 50 °C sıcaklık, 0.025 g pamuk sapı, 285 dk özütleme süresi ve 2 M H₂SO₄ konsantrasyonudur. Diğeri ise; manganın % 78 verimle demirin ise % 47 verimle elde edildiği koşullar olan 64 °C sıcaklık, 0.025 g pamuk sapı, 285 dk özütleme süresi ve 4 M H₂SO₄ konsantrasyonudur.

Modelden bulunan optimum koşulları doğrulamak amacıyla optimum noktalarda deneysel sonuçlar bulunmuş ve sıcaklığın 50 °C, indirgeyici miktarının 0.025 g, özütleme süresinin 285 dk ve asit konsantrasyonunun 2 M olduğu noktada modele göre mangan % 1.5, demir ise % 9.6 hatayla bulunmuş ve bu noktada yapılan özütleme işlemi sonucunda elde edilen çözeltinin % 94.3 mangan içerdiği hesaplanmıştır. Sıcaklığın 64 °C, indirgeyici miktarının 0.025 g, özütleme süresinin 285 dk ve asit konsantrasyonunun 4 M olduğu optimum noktada ise mangan % 4, demir ise % 2.2 hatayla bulunmuş ve bu noktada yapılan özütleme işlemi sonucunda elde edilen çözeltinin % 92.5 mangan içerdiği tespit edilmiştir.

Pamuk sapı ve şeker pancarı küspesiyle yapılan özütleme sonuçları karşılaştırıldığında pamuk sapıyla özütleme işlemi sonucunda mangan veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Demir verimi ise pamuk sapı ve şeker pancarı küspesiyle özütleme işlemi sonucunda yaklaşık olarak aynı değerlere indirilebilmektedir. Bu nedenle Çorum Osmancık mangan cevherinin sülfürik asit çözeltisiyle özütlenmesinde pamuk sapının daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda mangan yüksek verimle demir ise düşük verimle H_2SO_4 çözeltisinde mangan cevherinin özütlenmesi gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek verimlere ulaşmak için HCl HNO_3 gibi farklı asitlerle özütleme işlemleri tekrarlanabilir. Ayrıca indirgeyici olarak mısır sapı, kavak talaşı gibi maddeler de kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition Vol. 12-13, pp.887-895, 1-24 , 1952.
- [2] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition Vol. 8, pp. 718-727 1952.
- [3] DPT, *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, DPT: 2629, Ankara, 2001.
- [4] Yılmaz M., *Direct Leaching of Denizli-Tavas Manganese Ore with Sulphuric Acid, Yüksek Lisans Tezi*, ODTÜ, 1998.
- [5] Şimşek S., *Düşük Tenörlü Mangan Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011.
- [6] Nayl A.A., Ismayl I.M., *Recovery of Pure MnSO₄.H₂O by Reductive Leaching of Manganese from Pyrolusite Ore by Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide*, 100, 116-123, 2011.
- [7] *Manganese, Mineral Commodity Summaries USGS*, 100-101, 2013.
- [8] Selimoğlu G., *Büyükbaş Hayvan Dışkılarından Biyogaz Üretimi, Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
- [9] Yüzer A. F., Ağaoğlu E., *İstatistik*, Anadolu Üniversitesi Yayını, 2009.
- [10] Sumbüloğlu K., Sumbüloğlu V., *Biyoistatistik*, Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyoistatistik Bilim Dalı, 1987.
- [11] Pamukçu E., *Sistolik Kan Basıncını Etkileyebilecek Faktörlerin Ridge Regresyon Analizi ile İncelenmesi ve Çoklu Bağlantı Problemi, Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [12] Demirhan H., Hamurkaroğlu C., *İstatistiksel Yöntemlere Giriş*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 2011.
- [13] Tian X., Wen X., Yang C., Liang Y., Pi Z., Wang Y., *Reductive Leaching Of Manganese From Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Corncob As Reductant In Sulfuric Acid Solution*, 100, 157-160, 2010.
- [14] Hariprasad D., Dash B., Ghosh M. K., Anand S., *Leaching Of Manganese Ores Using Sawdust As A Reductant*, 20, 1293-1295, 2007.
- [15] Lasheen T. A., El Hazek M. N., Helal A. S., *Kinetics Of Reductive Leaching Of Manganese Oxide Ore With Molasses In Nitric Acid Solution*, 98, 314-317, 2009.

- [16] Cheng Z., Zhu G., Zhao Y., *Study In Reduction-Roast Leaching Manganese From Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Cornstalk As Reductant*, 96, 176-179, 2009.
- [17] Nayl A. A., Ismail I. M., Aly H. F., *Recovery Of Pure Mnso₄.H₂O By Reductive Leaching Of Manganese From Pyrolusite Ore By Sulfuric Acid And Hydrogen Peroxide*, 100, 116-123, 2011.
- [18] Su H., Wen Y., Wang F., Sun Y., Tong Z., *Reductive Leaching of Manganese From Low-Grade Manganese Ore in H₂SO₄ Using Cane Molasses as Reductant*, 93, 136-139, (2008).
- [19] Yıldız K. *Mekanik Active Edilmiş Karbonatlı Mangan Cevherinin Sulfuric Asit Liçi*, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Dergisi, 14. Cilt 1. Sayı, 50-54, 2010.
- [20] Zhang Y., Liu Q., Sun C., *Sulfuric Acid Leaching Of Ocen Manganese Nodules Using Phenols As Reducing Agents*, *Minerals Engineering Vol. 14*, no. 5, 525-537, 2001.
- [21] Sahoo R.N., Naik P.K., Das S.C., *Leaching Of Manganese From Low-Grade Manganese Ore Using Oxalic Acid As Reductant In Sulphuric Acid Solution*, *Hydrometallurgy* 62, 157-163, 2001.
- [22] Pagnanelli F., Garavini M., Veglio F., Toro L., *Preliminary Screening Of Purification Processes Of Liquor Leach Solutions Obtained From Reductive Leaching Of Low-Grade Manganese Ores*, *Hydrometallurgy* 71, 319-327, 2004.
- [23] Momade F.W.Y., Momade Zs.G., *Reductive Leaching Of Manganese Oxide Ore In Aqueous Methanol-Sulphuric Acid Medium*, *Hydrometallurgy* 51, 103-113, 1999.

EKLER

Ek 1: 4 Bağımsız Değişken İçin Deney Tasarımı

```
>> dCC = ccdesign(4,'type','circumscribed')
```

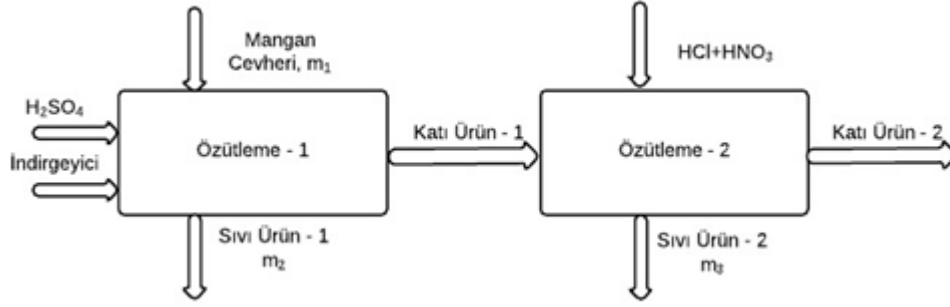
```
dCC =
```

-1	-1	-1	-1	0	-2	0	0
-1	-1	-1	1	0	2	0	0
-1	-1	1	-1	0	0	-2	0
-1	-1	1	1	0	0	2	0
-1	1	-1	-1	0	0	0	-2
-1	1	-1	1	0	0	0	2
-1	1	1	-1	0	0	0	0
-1	1	1	1	0	0	0	0
1	-1	-1	-1	0	0	0	0
1	-1	-1	1	0	0	0	0
1	-1	1	-1	0	0	0	0
1	-1	1	1	0	0	0	0
1	1	-1	-1	0	0	0	0
1	1	-1	1	0	0	0	0
1	1	1	-1	0	0	0	0
1	1	1	1	0	0	0	0
-2	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0

Ek 2: Mangan Cevherinin Özütlenmesinde Verim Hesabı

Mangan cevherinin pamuk sapıyla özütlenmesi sonucunda elde edilen mangan verimi için sıcaklığın 50 °C, indirgeyici miktarının 0.025 g, özütleme süresinin 285 dk ve H₂SO₄ konsantrasyonunun 2 M olduğu nokta için örnek hesaplama aşağıda verilmektedir.

Temel: 0.25 g mangan cevheri ve 100 mL çözelti



m₁: Başlangıçta özütleme-1'e giren mangan cevheri içindeki Mn miktarı (mg)

m₂: Özütleme-1'den çıkan sıvı ürünündeki Mn miktarı (mg)

m₃: Özütleme-2'den çıkan sıvı ürünündeki Mn miktarı (mg)

Katı ürün-2: İhmal edilecek kadar azdır.

XRD analiz sonucuna göre mangan cevheri % 69.8 MnO içermektedir.

$$250 \text{ mg Mn Cevheri} \times \frac{69.8 \text{ mg MnO}}{100 \text{ mg Mn Cevheri}} = 174.5 \text{ mg MnO}$$

$$\frac{55 \text{ mg Mn}}{70 \text{ mg MnO}} \times 174.5 \text{ mg MnO} = 137.1 \text{ mg}$$
 Kullanılan mangan cevheri içindeki Mn miktarı

Yapılan ön denemeler sonucunda mangan cevherinin özütlenmesi sonucu elde edilen sıvı ürün-1 içindeki Mn miktarı katı ürün-1 üzerinden gidilerek hesaplanmış ve kütle denkliği yapılarak sıvı ürün-1 içindeki Mn miktarı bulunmuştur.

Katı ürün-1'in HCl+HNO₃ çözeltisinde özütlenmesi sonucunda % 80'inin kazanıldığı görülmüştür.

HCl+HNO₃ ile özütledikten sonra çıkan sıvının AAS analizine göre bulunan Mn miktarı
(m₃)=40.84 mg

$$40.84 \text{ mg} \times \frac{100}{80} = 51.05 \text{ mg}$$

Toplam Mangan Denkliğinden; m₁=m₂+m₃

$$137.1 = m_2 + 51.05$$

$$m_2 = 86.05 \text{ mg}$$

$$\text{Mangan Verimi} = \frac{\text{Mangan Cevheri Özütlenmesi Sonucu} \\ \text{Sıvı Ürün - 1' deki Mn Miktarı (} m_2 \text{)}}{\text{Mangan Cevheri İçindeki Mn Miktarı (} m_1 \text{)}}$$

$$\text{Mangan Verimi} = \frac{86.05}{137.1} = 0.62 = \% 62$$

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Ezgi Dabbağ

Doğum Yeri: Denizli

Doğum Yılı: 06.12.1987

Medeni Hali: Bekar

E-posta: ezgidabbag@gmail.com

Adresi: Balkiraz Mahallesi Cami Sokak 8/2 Abidinpaşa/ANKARA

Eğitim

Lise: 2001-2004, Ankara Başkent Lisesi

Lisans: 2005-2011, Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: 2011-2014, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yabancı Dil

İngilizce (KPDS: 71.25, 2011 İlkbahar Dönemi)

İş Deneyimi

Staj: Tubitak MAM Enerji Enstitüsü, İZMİT, 2008

Staj: Cimpor Yibitaş Çimento A.Ş., ANKARA, 2009

Deneyim Alanları -

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi -

Tezden Üretilmiş Yayınlar -

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar -

