

**P R T KÜLLER N DEN YÜKSEK FIRINA
MALZEME HAZIRLANMASI**

Nurcan BORULU

Doktora Tezi

K MYA MÜHEND SL ANAB L M DALI

Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

2009

Her hakk, sakl,d,r

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**P R T KÜLLERİNDEN YÜKSEK FIRINA MALZEME
HAZIRLANMASI**

Nurcan BORULU


KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

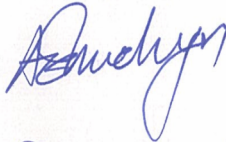
ERZURUM
2009

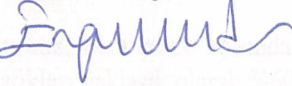
Her hakkı saklıdır.

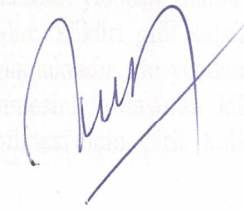
Prof. Dr. Sabri ÇOLAK danışmanlığında, Nurcan BORULU tarafından hazırlanan bu çalışma .15../.05../.09.tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sabri ÇOLAK İmza : 

Üye : Prof. Dr. Muhtar KOÇAKERİM İmza : 

Üye : Prof. Dr. Ahmet EKMEKÇİ İmza : 

Üye : Doç. Dr. Ergün YILDIZ İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Turan SABAN İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

P R T KÜLLER NDEDEN YÜKSEK FIRINA MALZEME HAZIRLANMASI

Nurcan BORULU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,

Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Piritin kavrulması ile elde edilen ve pirit külü olarak adlandırılan atık, hem çevre açısından zararlıdır ve hem de yüksek oranda demir içermektedir. Pirit külü atıklar, yaklaşık olarak %60-65 oranında demir içermesine rağmen; toz halinde olduğu ve bakır, kükürt gibi safzıllıklar içermesi nedeniyle yüksek fırında demir cevheri olarak kullanılamamaktadır. Bu yüzden, pirit küllerinin içerdikleri bakır metalini kazanmak ve demirin i lenmesini zorla tıran kükürdü uzakla tırmak gerekmektedir. Ayrıca yüksek fırında kullanılabilmesi için pirit küllerinin briketlenmesi gereklidir.

Bu çalışmada; pirit külü atıklarındaki bakır, n kazanılması ve kükürdün giderilmesi gerçeikle tirildikten sonra, yüksek fırında demir üretimi için briket hazırlanması amaçlanmıştır. Eti Maden Genel Müdürlüğüne ait Bandırma Boraks ve Asit Fabrikalarından temin edilen pirit külü atıklarının kullanılması, bu çalışma için iki amaçla gerçeikle tirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında pirit külündeki kükürt ve bakır, n liçingi için liç reaktifi olarak amonyak ve oksijen seçilmiştir. Liçing verimi üzerine amonyak konsantrasyonu, toplam basınç, oksijen basıncı, katı-sıvı oranı ve liçing süresinin etkileri incelenmiştir. Optimum şartlar altında, kükürt için %97,71 ve bakır için %48,77'lik liçing verimi bulunmuştur. İkinci aşamada ise, liç i lemne tabii tutulmuş pirit külü, balyaj olarak kullanılarak briketlenmiştir. Briketleme işleminde Ca(OH)₂ ve (NH₄)₂CO₃ balyaj olarak kullanılmı ve briketleme verimi üzerine Ca(OH)₂ yüzdesi, (NH₄)₂CO₃ yüzdesi ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Optimum şartlarda, 278 kg/cm²'lik ezilme dayanımına sahip ve demir endüstrisinde yüksek fırın beslemesi olarak kullanılabilecek briketler elde edilmiştir. Kükürt ve bakır, n liç i lemne için 1/2 25 ve briketleme işlemi için 23 faktöriyel deney tasarımı, metodu kullanılmı, tır. Liçing ve briketleme sistemlerinde elde edilen sonuçlardan sırasıyla elde edilen etkin modeller bulunmuştur.

$$\begin{aligned} YS_e &= 93,77+0,44X_1+2,10X_2 +1,03X_3-1,34X_4 +1,43X_5 +0,73X_{12}-2,73 X_{22} \\ YCu_e &= 32,12+1,45X_1+1,60X_2 +2,54X_3-1,92X_4 +9,89X_5 +3,07X_{12}+4,79 X_{22} \\ Ee &= 187,24+12,27X_1+10,79X_2+53,27X_3+10,71X_{1X_3} \end{aligned}$$

2009, sayfa 163

Anahtar Kelimeler: Pirit, pirit külü atıklar, liçing, balyaj, briketleme.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PREPARATION OF HIGH FURNACE MATERIAL FROM PYRITE CINDER

Nurcan BORULU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Roasting waste, called pyrite ash (or pyrite cinder), is both hazardous environmentally and contains in high ratio iron. Although iron content of pyrite ash is 60-65% approximately, it can not be used as an iron ore in blast furnace because of its impurities such as Cu and S. Therefore, it is necessary to recovery such as the metal such as Cu containing pyrite ashes being waste and also to send away an harmful element such as S. After realizing this operation, briquetting from pyrite ash will be suitable. In addition, it is necessary to use as a blast furnaca feed of pyrite ash.

In this study, it has been aimed to prepare briquet or pellet, from pyrite ash forming huge heaps in plant land, which can be used for the production of iron in the blast furnace, and in addition to this, to recover metal such as copper and to removal sulphur. This study in which pyrite ash from Bandırma Borax and acid Plants of Eti Mine Enterprises General Management 1 be used will be performed in two stages.

In first step of the work, ammonia and oxygen have been selected as leaching reagent for the leaching of copper and sulphur in the ash of pyrite. On the leaching yield of sulphur and copper, effects of parameters such as ammonia concentration, total pressure, pressure of oxygen, solid to liquid ratio and leaching time have been investigated. Under the optimum condition, the yield for leaching of sulphur and copper were found as 97,71% and 48,77% respectively. In the second stage, pyrite ash, exposed to liçing, have been briquetted using binder. Ca(OH)₂ and (NH₄)₂CO₃ have been selected as binder. On the yield of briquet, effect of parameters such as Ca(OH)₂%, (NH₄)₂CO₃ and press strength have been investigated. At the optimum condition, pyrite ash has been agglomerated. Briquets with crushing strength of 278 kg/cm² could be obtained which were suitable for use as a blast furnace feed in the iron production industry. For leaching of copper and sulphur, ½ 2⁵ and for briquetted 2³ factorial experimental design method have been used. The following active models have been found from obtained results for leaching and briquetted systems, respectively.

$$\begin{aligned} Y_{S,e} &= 93,77+0,44X_1+2,10X_2+1,03X_3-1,34X_4+1,43X_5+0,73X_1^2-2,73 X_2^2 \\ Y_{Cu,e} &= 32,12+1,45X_1+1,60X_2+2,54X_3-1,92X_4+9,89X_5+3,07X_1^2+4,79 X_2^2 \\ E_e &= 187,24+12,27X_1+10,79X_2+53,27X_3+10,71X_1X_3 \end{aligned}$$

2009, 163 pages

Keywords: Pyrite, pyrite cinder, leaching, binding, briquet.

TE EKKÜR

Doktora çal, malar,m, yöneten ve çal, mam süresince ilgi ve deste ini hiçbir zaman esirgemeyen tez hocam Say,n Prof. Dr. Sabri ÇOLAKøa te ekkürlerimi sunar,m.

Bu tezin olu mas,nda her konuda bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yard,mlar,yla bana destek olan Say,n Prof. Dr.M.Muhtar KOCAKER Møe, Say,n Yrd. Doç. Dr. Turan ÇALBANøa, ve tez izleme jürimde bulunan Say,n Doç. Dr. Ergün YILDIZøa sonsuz sayg, ve ükranlar,m, sunar,m.

Çal, malar,m boyunca her türlü imkan, sa layan Kimya Mühendisli i Bölüm Ba kanl, ,øna ve bu ara t,rman,n yürütülü ü s,ras,nda, de erli katk,lar,n, esirgemeyen Say,n Kimya Mühendisi Dr. Dilara TOKKANøa te ekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmemde büyük emekleri olan sevgili aileme sonsuz te ekkürlerimi sunar,m.

Nurcan BORULU

May,s 2009

Ç İNDEK İLER

ÖZETİ	i
ABSTRACT	ii
TE EK KÜRİ	iii
S İMGELER D Z N İ	vi
EK İLLER D Z N İ	vii
Ç ZELGELER D Z N İ	viii
1.G R	1
2. KAYNAK ÖZETLER	22
2.1. Aglomerasyon ve Yöntemleri	22
2.1.1. Briketleme i lemi	23
2.1.2. Peletleme i lemi	23
2.1.3. Sinterleme i lemi	23
2.2. Liç lemi ve Yöntemleri	24
2.2.1. Yerinde liçing	27
2.2.2. Y, ,n liçingi	27
2.2.3. Süzme liçingü	29
2.2.4. Kar, t,rnal, liçingí	29
2.2.5. Bas, nç alt, nda liçingí	30
2.2.6. Bakterilerle liçing	30
2.2.7. Amonyak liçingi	31
2.3. statistiksel deney tasar,m,í	39
2.3.1. statistiksel yöntemlerin önemi ve kullan,m amaçlar,í	39
2.3.2. Deney tasar,m,n,n uygulama süreci	44
2.3.3. statistiksel kavramları	48
2.3.3.a. Hata kavram,í	48
2.3.3.b. Temel kavramları	50
2.3.3.c. Ortalama, varyans, standart sapma, serbestlik derecesi	51

2.3.3.d. istatistiksel da ,l,m kavramlar,í ..í í í í í í í í í í í í í í í ...	55
2.3.3.e. Normal da ,l,mí ...	55
2.3.3.f. F-da ,l,m,í ..	58
2.3.4. Güven aral, ,í í í í .í ..	60
2.3.5. Varyans analizii .í ..	61
2.3.6. Anova tablolar,í í í .í ..	65
2.3.6.a. Anova tablosuna ait aç,klamaları í ...í í í í í í í í í í í í í í ..	66
2.3.7. Faktöriyel deney tasar,m,í í í ..í í í í í í í í í í í í í í í í ..	73
2.3.8. Fraksiyonel faktöriyel deney tasar,m,í í í ...í í í í .í í í í í í í ..	76
2.3.9. Regresyon denkleminin olu turulmas,í í .í ..í í í í í í í í í í	77
2.3.10. kinci merteb terimleri için deney tasar,m,í í í í í í í í í í í í ..	79
2.3.11. Anova tablosunun olu turulmas,í í ..í í í í í í í í í í í í í ..	82
2.3.12. istatistiksel modelleme ile ilgili yap,lan çal, maları ...í .í í í í í í ..	85
3. MATERYAL ve YÖNTEM	88
3.1. Materyallerin temini ve haz,rlanması,í í í í í í í í í í í í í í í ..	88
3.2. Amonyakí í í í í í í í í .í í í í ...í í í í í í í í í í í í ..	90
3.3. Liçing Deney Sistemií ..	91
3.4. Liçing Deneylerinin Yap,l, ,í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	93
3.5. Briketleme için Kullan,lan Ba lay,c,ları í í í í í í í í í í í í	93
3.6. Briketleme ve Hidrotermal Y, , t,rma Deneylerinin Yap,l, ,í í í í í ..	94
4. ARA TIRMA BULGULARI í í í í í í í í .í í ..í í í í í í í ..	98
4.1. Kükürdün çözüdüürülmesinde birinci merteb model tasar,m,í í í í í ..	98
4.2. Kükürtün çözüdüürülmesinde ikinci merteb model için faktöriyel deney	
tasar,m,í	105
4.3. Bak,r,n çözüdüürülmesinde birinci merteb model tasar,m,í í í í í ..	114
4.4. Bak,r,n çözüdüürülmesinde ikinci merteb model için faktöriyel deney	
tasar,m,í ..	122
4.5. Pirit külünün briketlenmesi ve hidrotermal y, , t,r,lmas, i leminde birinci	
merteb model tasar,m,í ..	132
4.6. Briketleme i leminde ikinci merteb model için faktöriyel deney	
tasar,m,í ..	144

5. TARTI MA ve SONUÇ	í ...	152
5.1. Liçing reaksiyonlar, ve parametrelerin de erlendirilmesi	í í í í í í í í ..	152
5.2. Briketleme leminde Ba lay,c,lar,n Reaksiyonlar, ve parametrelerin de erlendirilmesi	í í	155
KAYNAKLAR	í í í .í .í	160
ÖZGEÇM	í ..	164

S İMGELER DİZİNİ

Anova	Analysis of variance (Varyans analizi)
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
b_i	Model parametre de ğerleri
c	2. Mertebe deney tasar,m,nda ortogonal matris de ğeri
D	Penetrasyon derinli ği (m)
e_i	Deney ile model aras,ndaki kal,nt, de ğerleri (fark de ğeri)
E_e	Ezilme dayan,m,
F	Faktöriyel deney tasar,m,
$LOF_{e\ im}$	Lack of fitting (Uyum eksikli ği)
m_o	Merkez noktal, deney say,s,
n	De ği ken parametre say,s,
N	Toplam deney say,s,
SS_E	Saf hata
tan	Kay,p aç,s,
X_{11}	1. parametreye ait kuadratik (2. mertebe) terim
X_xX_y	x ve y parametreleri aras,ndaki iç etkile ğim de ğeri
Y_i	K,ymetli metalin çözünmeye yüzdesi
Y	Genel regresyon denklemi
	Y,ld,z noktal, deneylerde parametre seviyeleri
	Ezilme dayan,m,

EK LLER D Z N

ekil 1.1.	Pirit minerali	1
ekil 1.2.	lenmi bak,r	5
ekil 1.3.	Kalkopirit minerali	6
ekil 1.4.	Malahit minerali	6
ekil 1.5.	Azurit minerali	7
ekil 1.6.	Kükürt minerali	9
ekil 1.7.	Demir minerali	10
ekil 1.8.	Manyetit minerali	11
ekil 1.9.	Hematit minerali	11
ekil 1.10.	Siderit minerali	11
ekil 1.11.	Yüksek F,r,ní	17
ekil 1.12.	skenderun Demir Çelik A. .øde Kullan,lan Yüksek F,r,ní	21
ekil 2.1.	Deney tasar,m,n,n uygulama süreci	45
ekil 2.2.	Standart normal da ,l,m e risi	58
ekil 2.3.	Normal da ,l,m e risi	58
ekil 3.1.	Pirit külünün X-ray analizi	89
ekil 3.2.	Liç i leminin yap,ld, , deney düzene ii	92
ekil 3.3.	Hidrolik presi	95
ekil 3.4.	Hidrolik preste haz,rlanan briketler	95
ekil 3.5.	Otoklavı	96
ekil 3.6.	Üniversal test cihazı	97
ekil 4.2.a.	Kükürt için deney sonuçlar, ile komple modelden elde edilen sonuçlar,n kar ,la t,r,lmas,ı	111
ekil 4.2.b.	Kükürt için deney sonuçlar, ile normalize kal,nt, de erlerinin uygunluk e risi	111
ekil 4.2.c.	Kükürt için model ile deneysel sonuçlar aras,ndaki uyum e risi	112
ekil 4.2.d.	Kükürt için kal,nt, de erleri ve deneysel de erler aras,ndaki da ,l,m..	112
ekil 4.4.a.	Bak,r için deney sonuçlar, ile komple modelden elde edilen	

	sonuçlar,n kar ,la t,r,lmas,í í í í í í í í í í í í í í í í í í í ...	129
ekil 4.4.b.	Bak,r için deney sonuçlar, ile normalize kal,nt, de erlerinin uygunluk e risií ...	129
ekil 4.4.c.	Bak,r için model ile deneysel sonuçlar aras,ndaki uyum e risií í í	130
ekil 4.4.d.	Bak,r için kal,nt, de erleri ve deneysel de erler aras,ndaki da ,l,m,...	130
ekil 4.6.a.	Briketleme için deney sonuçlar, ile komple modelden elde edilen sonuçlar,n kar ,la t,r,lmas,í í	149
ekil 4.6.b.	Briketleme için model ile deneysel sonuçlar aras,ndaki uyum e risi...	149
ekil 4.6.c.	Briketleme için kal,nt, de erleri ve deneysel de erler aras,ndaki da ,l,mí ...	150

ÇİZELGELER D Z N

Çizelge 1.1	Piritin fiziksel özellikleri	2
Çizelge 1.2	Sülfürik asit tesislerinin pirit konsantresi talep projeksiyonu	2
Çizelge 1.3	Pirit tüketim miktarlar,	3
Çizelge 1.4.	Türkiye pirit konsantresi üretimi	3
Çizelge 1.5.	Türkiye Ekonomik Bakır Rezervleri	8
Çizelge 1.6.	Türkiye letilebilir Demir Rezervleri	13
Çizelge 1.7.	Türkiye Sorunlu Demir Yataklar,	15
Çizelge 1.8.	Yüksek fırına arj edilen malzemeleri	20
Çizelge 2.1.	Varyans analiz tablosu-1	65
Çizelge 2.2.	Varyans analiz tablosu-2	66
Çizelge 2.3.	Varyans analiz tablosu-3	69
Çizelge 2.4.	Varyans analiz tablosu-4	69
Çizelge 2.5.	Faktöriyel tasarım metoduna uygun anova tablosu	83
Çizelge 3.1.	Pirit külünün kimyasal analizi.....	88
Çizelge 3.2.	Pirit külündeki kükürdün ve bakır, n liçingine ait parametreler ve parametre değerleri	92
Çizelge 3.3.	Briketleme ve hidrotermal y, t, rma i leminde incelenen parametreler ve parametre değerleri seviyeleri	94
Çizelge 4.1.1.	Kükürdün liçing deneylerine ait deney kenleri ve değerleri	98
Çizelge 4.1.2.	Kükürdün liçingine ait 1/2 2 ⁵ faktöriyel deney tasarım, ve sonuçlar,	100
Çizelge 4.1.3.	Kükürdün liçingine ait anova tablosu	101
Çizelge 4.1.4.	Kükürde ait iç etkileimleri ihtiva eden geniletilmiş tasarım matrisi	102
Çizelge 4.1.5.	Kükürt liçingine ait iç etkileimli model için varyans analizi	103

Çizelge 4.1.6.	Kükürdün liçingine ait iç etkile imli 1. mertebe model parametre de erlerií í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	104
Çizelge 4.2.1.	Kükürdün liçingine ait 2. mertebe model için ek deneme seviyelerií .	106
Çizelge 4.2.2.	Kükürdün liçingine ait 2. mertebe model için ek deney tasar,m, ve sonuçlar,í í í í í í í í í í í í í í í í í í ...	106
Çizelge 4.2.3.	Kükürdün liçingine ait 2. mertebe model için geni letilmi deney matrisií ...	107
Çizelge 4.2.4.	Kükürt liçingine ait 2. mertebe model için varyans analizi tablosuí .	108
Çizelge 4.2.5.	Kükürde ait 2. mertebe model parametre de erlerií í í í í	108
Çizelge 4.2.6.	Kükürde ait deneylerden ve modelden elde edilen sonuçlar ve kal,nt, de erlerií ...	110
Çizelge 4.3.1.	Bak,r,n liçing deneylerine ait de i kenler ve de erleri.....	114
Çizelge 4.3.2.	Bak,r,n liçingine ait $\frac{1}{2} 2^5$ faktöriyel deney tasar,m, ve sonuçlar,í ..	116
Çizelge 4.3.3.	Bak,r,n liçingine ait anova tablosuí í í í í í í í	117
Çizelge 4.3.4.	Bak,ra ait iç etkile imleri ihtiva eden geni letilmi tasar,m matrisií í	119
Çizelge 4.3.5.	Bak,r liçingine ait iç etkile imli model için varyans analizií ..	120
Çizelge 4.3.6.	Bak,r,n liçingine ait iç etkile imli 1. mertebe model parametre de erlerií í	121
Çizelge 4.4.1.	Bak,r,n liçingine ait 2. mertebe model için ek deneme seviyelerií í	123
Çizelge 4.4.2.	Bak,r,n liçingine ait 2. mertebe model için ek deney tasar,m, ve sonuçlar,í	123
Çizelge 4.4.3.	Bak,r,n liçingine ait 2. mertebe model için geni letilmi deney matrisií ..	124
Çizelge 4.4.4.	Bak,r liçingine ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosuí .	126

Çizelge 4.4.5.	Bak,ra ait 2. mertebe model parametre de erlerií í í í í í	127
Çizelge 4.4.6.	Bak,ra ait deneylerden ve modelden elde edilen sonuçlar ve kal,nt, de erlerií í í í í í í í í í í í í í í í í í ...	128
Çizelge 4.5.1.	Briktleme ve hidrotermal y, , t,rma i lemne ait de i kenler ve de erlerií ..	132
Çizelge 4.5.2	Hidrotermal y, , t,rma i lemne ait ½ 2 ⁵ faktöriyel deney tasar,m,í í	133
Çizelge 4.5.3.	Hidrotermal y, , t,rma i lemne ait ½ 2 ⁵ faktöriyel deney tasar,m, ve briktlerin dayan,m,lar,í í í í í í í í í í	134
Çizelge 4.5.4.	Hidrotermal y, , t,rma ve 800°Cøde yap,lm, pi irme i lemne ait ½ 2 ⁵ faktöriyel deney tasar,m, ve briktlerin dayan,m,lar,....	136
Çizelge 4.5.5.	Hidrotermal y, , t,rma ve1000°Cøde yap,lm, pi irme i lemne ait briktlerin dayan,m,lar,.....	137
Çizelge 4.5.6.	Briktleme i lemne ait 2 ³ faktöriyel deney tasar,m, ve briktlerin dayan,m,lar,í í í í í í í í í í í í í í í ...	138
Çizelge 4.5.7.	Briktleme ve 800°Cøde yap,lm, pi irme i lemne ait 2 ³ faktöriyel deney tasar,m, ve briktlerin dayan,m,lar,í í í	139
Çizelge 4.5.8.	Briktleme ve 1000°Cøde yap,lm, pi irme i lemne ait 2 ³ faktöriyel deney tasar,m, ve briktlerin dayan,m,lar,í í í ..	140
Çizelge 4.5.9.	Briktleme i lemne ait anova tablosuí í í í í í í í í í	141
Çizelge 4.5.10.	Briktlemeye ait iç etkile imleri ihtiva eden geni letilmi tasar,m matrisií .	142
Çizelge 4.5.11.	Briktleme i lemne ait iç etkileimli model için varyans analizií ..	142
Çizelge 4.5.12.	Briktleme i lemne ait iç etkileimli 1. mertebe model parametre de erlerií í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	143
Çizelge 4.6.1.	Briktleme i lemne ait 2. mertebe model için ek deneme seviyelerií .	145
Çizelge 4.6.2.	Briktleme i lemne ait 2. mertebe model için ek deney tasar,m, ve sonuçlar,í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	145

Çizelge 4.6.3.	Briketleme i lamine ait 2. mertebe model için geni letilmi deney matrisi	146
Çizelge 4.6.4.	Briketleme i lamine ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu	147
Çizelge 4.6.5.	Briketleme i lamine ait 2. mertebe model parametre de erleri	147
Çizelge 4.4.6.	Briketleme i lamine ait deneylerden ve modelden elde edilen sonuçlar ve kal,nt, de erleri	148

1.G R

Pirit, yaygın olan bir sülfürlü mineraldir. Magmatik ayrımla ma ile olu abilir. Magmatik kayalarda, kontakt metamorfik yataklarda, hidrotermal damarlarda bulunur. Elektrik i iletir ve ,s,t,ld, ,nda zayıf bir elektrik ak,m, üretir. Kavrulma sonunda kükürt dioksit verdi inden, sülfürik asit üretiminde kullan,lr. Tortul kayalarda ve ba kala ma kayaçlar,nda bulunur. En yaygın ve en bol sülfürlü mineraldir. Sahip oldu u alt,n renginden dolayı, ço u zaman alt,nla kar, t,r,ld, ,ndan "aptal alt,n," diye de an,lr. Pirit minerali ekil 1.1øde gösterilmi tir.



ekil 1.1. Pirit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/pirit.html>)

Cevher yap,s,na ba l, olarak yurt içinde üretilen pirit konsantresinin ince taneli olmas,, pazarlanmas, imkanlar,n, s,n,rlamaktad,r. Tüketici firmalar,n ince piriti kullanabilmeleri için, yakma ünitelerinde de i iklik yapmalar, gerekmektedir. Pirit mineralinin fiziksel özellikleri, Çizelge 1.1øde verilmi tir.

Pirit cevheri ve konsantreleri, genellikle, sülfürik asit üretiminde hammadde olarak kullan,lmaktad,r. Türkiyeøde pirit, genellikle, bak,r cevherlerinin flotasyonu s,ras,nda yan ürün olarak elde edilmekte ve gübre fabrikalar, taraf,ndan sülfürik asit üretiminde kullan,lmaktad,r.

Çizelge 1.1. Piritin fiziksel özellikleri (<http://www.mta.gov.tr>)

Kimyasal bileşimi	FeS ₂
Kristal sistemi	Kübik
Kristal biçimi	Genellikle kübik, oktahedral, piritohedral kristalli
Kızılma	{011} yüzeyinde bazen çapraz ikizlerine rastlanır
Sertlik	6-6,5
Özgü ağırlık	5-5,028
Dilini	{100} belirsiz
Renk ve şeffaflık	Metalik pirinç sarı, opak
Çizgi rengi	Yeşilimsi siyah
Parlaklık	Metalik
Ayrılma özellikleri	Daha soluk renkli ve daha sert olmasıyla kalkopiritten ayrılır. Kırılgan, sertliği, altından ayrılma özelliğidir.
Bulunuşu	Pirit, yaygın olan bir sülfür mineralidir. Magmatik ayrılmalarıyla oluşabilir. Magmatik kayalarda, kontakt metamorfik yataklarda, hidrotermal damarlarda, birincil ve ikincil olarak bazı sedimenter kayalarda bulunur

Ülkemizde pirit üretimi, genelde, bakır flotasyon tesislerinden yan ürün olarak elde edilmektedir. Piritin esas kullanım alanı, sülfürik asit üretimi olup, kullanılan piritin özellikleri tesiste kullanılan teknolojiye göre değişim göstermektedir. Sülfürik asit tesislerinin pirit konsantrisi talep miktarları, Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Sülfürik asit tesislerinin pirit konsantrisi talep projeksiyonu (10³ ton DPT 2001)

Yıl	Tugsas Samsun	Toros Gübre Mersin	Ege Gübre İzmir	Eti Maden A.Ş. Bandırma	Bagfa Bandırma	Toplam ithal
2001	160	100	40	58	-	318
2002	160	100	40	58	-	318
2003	160	100	40	58	-	318
2004	160	100	40	180	-	440
2005	160	100	40	180	-	440

Türkiye'nin pirit tüketim miktarlar, Çizelge 1.3'de ve pirit konsantresi üretim miktarlar, Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Pirit tüketim miktarlar, . (10³) ton (DPT 2001)

YILLAR	Tüga Samsun	Toros Gübre Ceyhan Mersin	Eti Maden A. . Bandırma	TOPLAM
1998	131	148	36	315
1997	98	147	64	309
1996	95	131	70	296
1995	117	114	49	280
1994	86	50	43	179

Çizelge 1.4. Türkiye pirit konsantresi üretimi (DPT 2001)

Yıl	Eti Maden A. .		Karadeniz Bakır işletmeleri				TOPLAM	
	Küre		Murgul		Kutlular		Miktar ton	Tenör %S
	Miktar ton	Tenör %S	Miktar ton	Tenör %S	Miktar ton	Tenör %S		
1993	61,664	46,00	40,331	46,86	35,000	44,40	136,995	45,84
1994	31,000	45,90	58,578	44,91	31,350	41,22	120,928	44,21
1995	131,000	46,66	69,511	43,78	14,200	42,15	214,711	45,43
1996	181,000	44,30	96,661	44,47	-	-	277,661	44,36
1997	213,000	44,09	77,289	44,86	-	-	290,289	44,30
1998	214,300	46,92	83,564	44,62	-	-	297,864	46,27

Pirit külü, piritin kavrulması ile oluşan katı, atık, demir. Piritin kavrulması ile kükürt dioksit gazı, üretilir ve bu da uygun prosesler ile sülfürik aside dönüştürülür. Piritin sabit yada ak, kan yatakta yakılmasıyla oluşan pirit küllerinin miktarı, yaklaşık olarak, 2500-3000 ton/gündür. Bu küller, yaklaşık %60-65 Fe içermektedir. Demir cevherlerine duyulan ihtiyaç, her geçen gün artmaktan ve ayrıca, mevcut demir cevheri

yataklar,n,n yetersizli inden dolay,, yüksek f,r,nda pirit külünden demir üretimi daha fazla önem kazanmaktadır. Yüksek f,r,n çal, mas,nda, pirit külünün kimyasal yap,s, önemlidir. Bu bak,mdan, pirit kavrulma art,klar,nda bulunan demir oran, her ne kadar yüksekse de at,klar,n içerdi i kükürdün fazlal, , yüzünden, bu pirit at,klar,n,n ham demir üretiminde do rudan do ruya kullan,lmalar, imkans,zd,r. Çünkü pirit külündeki kükürt miktar,n,n istenilenden fazla olmas, ileride üretilecek olan demirde k,r,lganl, a sebep olur. Bu durum demirin i lenmesini zorla t,r,r. Yüksek f,r,n da kullan,lacak pirit külünün kimyasal yap,s, kadar, fiziksel yap,s,n,n da önemi fazlad,r. Hammaddenin toz halinde olmas, ve bu haliyle yüksek f,r,na verilmesi, s,k, madan dolay, gaz ve kat,n,n temas,n, azalt,r ve ayr,ca, gaz ve s,v, ak, ,n, zorla t,r,r ve hatta engeller. Halbuki, indirgenmenin büyük k,sm, gazlar,n hammadde ile reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir. Bu yüzden, toz halindeki pirit külünün pelet veya biriket halinde olmas, büyük önem kazanm, t,r. yi bir biriketleme veya peletleme sonucunda elde edilen gözenekli ve büyük boyutlu malzeme, gaz ile en iyi ekilde temasa gelecek ve ayn, zamanda, gaz ak, ,n, kolayla t,racakt,r. Bu durum, yüksek üretim h,z,na ula maya yard,m edecektir.

Bak,r, insanl,k tarihinde ilk defa Neolitik ça da (.Ö. 8000) kullan,lm, t,r. Tarih boyunca insanlar, bak,r, günlük ya amlar,nda süs e yas,, silah ve el sanatlar,nda kullanm, olup, uygarl,k ilerledikçe bak,ra olan ihtiyaç daha da artm, t,r. Günümüzde dünya tüketimi y,ll,k 13 milyon tonun üzerine ç,kan bak,r, demir ve alüminyumla birlikte, en çok kullan,lan metallere biridir. Bugün dünyada üretilen bak,r,n önemli bir bölümü elektrik sanayisinde daha dü ük oranda da in aat, ula ,m, makine ve teçhizat,nda kullan,lmaktadır. Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte bak,r,n yerine kullan,labilecek bir çok madde (alüminyum, plastik, fiber optik gibi malzemeler) ikame etse bile, bak,ra duyulan ihtiyaç ve talepte hiçbir azalma olmam, , bilakis devaml, artma görülmü tür (Yüksel 1977).

Bak,r,n yo unlu u: $8,93 \text{ g/cm}^3$, ergime noktas,: 1083°C , kaynama noktas,: 2300°C , elektrik iletme özelli i: %99,95tir (Kiper 1994).

Endüstride bakırın vazgeçilmez olması, nedeni, çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, çekilebilme, dövülebilme özelliği ve antikorozif özelliği sayılabilir. Ayrıca; alaşımlar, çok çeşitli olup, endüstride de birçok amaçla kullanılmaktadır.

Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg iken, Türkiye'de bu miktar 3 kg'dır. Metal içerikli bakır rezervi dünyada 550 000 000 ton, Türkiye'de ise, yaklaşık 1 700 000 ton olarak tesbit edilmiştir. Türkiye'nin yıllık bakır tüketimi 200 000 ton civarındadır. Bakır üretimimiz tüketimimizin ancak %20'sini karşılayabilmektedir. Yıllık blister bakır üretimimiz yaklaşık 35 bin ton civarındadır. Blister bakır üreten tesislerimizin kurulu kapasitesi (38 760 ton/yıl) ihtiyacı çok altındadır (Aytekin 1981).

Dünyada bilinen bakır rezervlerinin 60 yılı kadar talebi karşılayacak durumda olduğu bilinmektedir. Dünya bakır üretiminin %75'i birincil kaynaklardan (bakır cevherlerinden) ve %25'i ise ikincil kaynaklardan (hurda, toz ve atık maddelerden) sağlanmaktadır. Birincil kaynak dünya bakır rezervlerinin her yıl %1,2'si tüketilirken, Türkiye'de bu oran, %4,4 olduğu görülmektedir (DPT 2001). İnenmi bakır ekil 1.2'de gösterilmiştir.



ekil 1.2. İnenmi bakır

Dünya bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık %50'sini kalkozit (Cu_2S), %25'ini kalkopirit (CuFeS_2), %3'ünü enargit (Cu_3AsS_4), %1'ini dijer sülfür

mineralleri, %6-7'sini nabit bakır ve %15'ini de oksitli mineralleri oluşturur (Ekinci 1988). Önemli bakır bileşikleri arasında da özetlenmiştir.

Kalkopirit: Kimyasal formülü $CuFeS_2$ dir (Açık yazılım, $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$). Çoğu bakırdan en yaygın mineral olup, hemen hemen her bakır cevher yatağında bulunur. Pirinç sarımsı renkte, metalik görünümüne ve yeşilimsi siyah çizgiler halinde kitle şeklinde bulunur. Kalkopirit minerali, ekil 1.3'de gösterilmiştir.



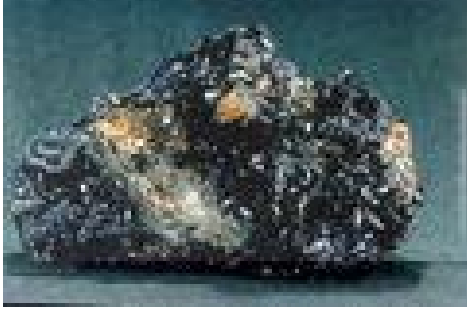
ekil 1.3. Kalkopirit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/kalkopirit.html>)

Malahit: Kimyasal formülü $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. En çok rastlanılan bakır oksit mineralidir. Malahit minerali ekil 1.4'de gösterilmiştir.



ekil 1.4. Malahit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/malahit.html>)

Azurit: Kimyasal formülü $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Bazik bir bakır karbonat olup, malahit kadar fazla bulunmaz. Kendisine has lacivert renginden dolayı, bu anlama gelen azurit ad, verilmi tir. Azurit minerali, ekil 1.5'de gösterilmi tir.



ekil 1.5. Azurit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraler/azurit.html>)

Bilinen di er bakır mineralleri de unlardır (DPT 2001):

Mineral	Formül	%Cu
Kalkozit	Cu_2S	79,9
Kovellin	CuS	66,5
Bornit	Cu_5FeS_4	63,3
Kuprit	Cu_2O	88,8
Tenorit	CuO	79,9
Krisokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,2
Kalkantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5
Brokantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56,2
Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,5
Kronkit	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	42,8
Enarjit	Cu_3AsS_4	48,4
Famatinit	Cu_3SbS_4	43,3

letilebilen önemli bakır yatakları,; sedimanter tip bakır yatakları, porfiri tip bakır yatakları, ve masif sülfürlü yatakları olmak üzere 3 ana gruba ayrılabiliriz. Dünya bakır üretiminin %60'ı porfiri, %25'i sedimanter %15'i volkanik masif sülfid ve di er yataklardan elde edilmektedir. Türkiye'deki ekonomik bakır yatakları, Çizelge 1.5'de verilmi tir (Anonim 2001).

Türkiye, ihtiyacı olan bakır, üretmek için, yeterli bakır cevherini çıkarma ve zenginleştirme olanağına henüz sahip değildir. Mevcut bakır yatakları, işletilmeye hazır rezervi, maden işletmeleri ve zenginleştirme tesislerimizi etkileyen sorunlar ve yetersizlikler nedeniyle izabe tesislerimizin ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır. Mevcut bakır ürünleri; tüvenan cevher (maden sahasından çıkarılmamış hali), konsantre bakır cevheri, blister bakır, rafine bakır ve katot bakırdır (Anonim 1996).

Türkiye'de büyük rezerv oluşturan sülfürlü cevherlerin yanı sıra, bakır yatakları, üst kesimlerinde cevherlerin oksitlenmesi neticesinde büyük bir karbonatlı bakır cevheri potansiyeli de mevcuttur (Eren 1974).

Çizelge 1.5. Türkiye Ekonomik Bakır Rezervleri (DPT 2001)

Yatak adı,	Cut-off (%Cu)	Tenörü(%Cu)	Rezervi(ton)
Çakmakaya	0,5	1,08	21 300 000
Çakmakaya ilâve	0,5	0,97	7 475 000
Damar	0,5	1,586	17 648 754
Damar ilâve	0,5	1,50	6 163 163
Küre - Bakibaba	-	6,39	713 042
Espiye - Lahanos	-	6,59	2 312 180
Espiye - Kızılkaya	0,3	0,85	5 530 940
Küre - A köyü	-	7,96	183 000
Ergani - Anayatak	-	1,73	13 091 000
Ergani- Mihrapdağı	-	1,42	388 000
Çayeli- Madenköy	0,5	4	13 000 000

Kükürt, limon sarısında ametal ve yalın kat, cisimdir (simgesi S olan kimyasal bir elementtir). Kükürt doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir (yer kürenin % 0,06'sinde bulunur). Özellikle, en önemli kükürt yatakları, yer altı, Sicilya, Louisiana ve Japonya'da eski volkanların yakınında, alçıtaşı, ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. Çoğunlukla metallerle birleşimi olarak görülür; demir, bakır, kurun ve çinko sülfürler, bu metallerin en önemli cevherleridir. Kalsiyum sülfat, ya da baskıtaşı, alçıtaşı, da saymak gerekir. Kükürt minerali, ekil 1.6'da gösterilmiştir.

Do ada çe itli bile ikler halinde bulunan kükürt, dahilen hafif laksatif olarak kullanılır. D, tan sürüldü ü zaman (losyonlar, merhemler) asalaklar, öldürücü seboreyi giderici ve keratin eritici nitelikler gösterir. Pek çok maddelerin moleküllerinde bir ya da birçok kükürt atomu bulunur. Kükürdün varlığı, bu maddelere sülfamid örneğinde olduğu gibi bakteri öldürücü özellikler kazandırır.



ekil 1.6. Kükürt minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/kükürt.html>)

Kükürt kimyasal olarak oksijenle birçok benzerlik gösterir ve bilemelerde oksijenin yerine geçer. Ama daha az elektronegatifdir. Metaller, oksijenle olduğu gibi kükürt buharında yanarak sülfürleri meydana getirir. Nitekim demir talağı ve kükürt çirçesi hafifçe ısıtıldığında akkor hale gelerek yapay demir sülfürüne dönüşür. Kükürt, oksijen ve halojenlere karşı elektropozitifdir.

Kükürt, hem dahilen hem de haricen kullanılan bir halk ilacıdır. Uyuz ve egzamada mangal külüyle karıştırılan kükürt, zeytin yağıyla pomat yapılarak hasta bölgeye sürülür. Alerjiye karşı, toz kükürt, leblebi unu ya da balla karıştırılarak hastaya yedirilir. Yanıklarda bir miktar kükürt kireçle karıştırılıp pomat haline getirilerek deriye sürülür. Kulak hastalıklarının sağaltmak için, çocuk doğurmak içinde kullanılır. Anadolu'nun bazı yörelerinde hayvan uyuzunda ve hayvanların mide barsak parazitlerini doğurmak üzere dahilen kükürt kullanılır.

Kükürdün birçok kullan,m alan, vard,r. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gaz,, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat vb. üretiminde kullan,l,r. Saf kükürt, kara barut ve havai fi eklerin bile imine girer. Kükürtten ayr,ca kibrit yap,m,nda, kauçu un kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlan,l,r. Bu aralarda ba larda görülen külleme hastal, ,na kar , yap,lan kükürtleme ile deri hastal,klar,n,n tedavisinde kullan,lan pomat ve ampuanlar,n haz,rılanmas,nda kükürtten yararlan,ld, ,n,, özellikle, belirtmek gerekir. Kükürt dioksit, amfizemin ve süre en bron itlerin olu umunda önemli rol oynar, çocuklarda solunum hastal,klar,n,n say,s,n, art,r,r. Bitkilerde oldukça k,sa süreli temaslarda yaprak nekrozlar,na neden olur. Daha dü ük yo unlukta, ama daha uzun süreli temaslarda metabolizma etkinli inde azalma yapar.

Demir, günümüzde, insanlar,n güvenli i ve konforlu ya am, için en çok kullan,lan metallere biridir. Bununla birlikte; i lenebilme zorlu u nedeni ile tarihte insanlar,n demiri, alt,n, bak,r ve tunçtan çok daha sonra kullanmaya ba lad,klar, bilinmektedir. Günümüze kadar da demir, sanayinin temel hammaddesini olu turmu ve ülkelerin ekonomik kalk,nmas,nda önemli bir rol oynam, t,r. Bu nedenle gayri safi milli has,lan,n yan,s,ra, ki i ba ,na dü en demir-çelik tüketimi de ülkelerin kalk,nm, l,klar,n,n ölçülmesinde önemli bir kriter olarak kullan,lmaktad,r. Nitekim geli mi ülkelerin verilerine bak,ld, ,nda, bu ülkelerin 2. Dünya Sava ,ndan sonra önemli miktarda demir-çelik tükettikleri ve oldukça ileri düzeyde geli tikleri rahatla görülmektedir. Demir minerali, ekil 1.7'de gösterilmi tir.



ekil 1.7. Demir minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/demir.html>)

Ba l,ca demir bile ikleri: Magnetit (Fe_3O_4) ekil 1.8øde, hematit (Fe_2O_3) ekil 1.9øda ve siderit (FeCO_3) ekil 1.10øda gösterilmi tir.



ekil 1.8. Manyetit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/demir.html>)



ekil 1.9. Hematit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/demir.html>)



ekil 1.10. Siderit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/demir.html>)

Türkiye'de üretilen demir cevheri Karabük, skenderun ve Ere li'de kurulmu üç entegre demir cevheri tesisinde kullan,lmaktad,r. Türkiyeøde demir cevheri üretiminde önemli sorunlardan birisi, yüksek tenörlü do rudan beslemeye uygun i letilebilir demir cevheri rezervinin s,n,rl, olmas,d,r. Demir cevheri rezervlerimiz, bugünkü tüketim seviyesinde, entegre demir-çelik fabrikalar,n,n gereksinimini uzun süre kar ,layacak durumda de ildir. Ülkemizdeki i letilebilir demir cevheri rezervi tüketim h,z,na paralel olarak 10-13 y,l içerisinde tükenecektir. Potansiyel rezervler ile sorunlu cevher yataklar,na gerekli çözüm getirilmedi i, devlet-özel sektör i birli i ile potansiyel olan bölgelerde demir cevheri aramalar,na gidilmedi i takdirde, bugün olan cevher aç, , daha da büyüyerek ülkemiz tamamen d, a ba ,ml, hale gelecektir.

Demir çelik endüstrisinin en önemli girdisi demir cevheridir. Yeterince yüksek tenörlü olan ve fazla safs,zl,k içermeyen cevherler do rudan yüksek f,r,nlara beslenebilirler. Dü ük tenörlü olan ve/veya safs,zl,klar, belli s,n,rlar,n üzerinde içeren cevherler yüksek f,r,na beslenmeden önce, safs,zl,klar,ndan ar,nd,r,larak zenginle tirilmelidirler. K,rma ve ö ütme i lemlerine tabi tutulduktan sonra zenginle tirilen cevher, çok ince boyutu dolay,s,yla yüksek f,r,nlara do rudan yüklemeye elveri li de ildir. Zira, bu ekliyle cevher, f,r,n yük yata ,n,n geçirgenli ini olumsuz yönde etkiler ve ayr,ca, baca gazlar, ile uçarak kayba yol açar. Zenginle tirilmi toz halindeki cevherin yukar,da bahsedilen olumsuz yönünü gidermek için, konsantre aglomerasyon i lemine tabi tutulmal,d,r. Yayg,n olarak uygulanan aglomerasyon i lemlerinden biri de peletlemedir. Peletlerne ile cevher, nem, ba lay,c, ve ,s, yard,m,yla yakla ,k 9 mm çap,nda sertle tirilmi topraklar (pelet) haline getirilir. Peletleme için, cevher konsantresine kat,lan ba lay,c,n,n iki ana görevi vard,r. Bu görevlerden biri cevher konsantresi içindeki serbest suyu tutmak, di eri de peletlerin cüruf ba lar, olu madan önce, yani ön ,s,tmadan önce da ,lmas,n, önlemektir (Meyer 1980; Souza 1984).

Türkiyeøde bugüne de in yakla ,k 900 adet demir olu umu saptanm, , bunlardan ekonomik olabilece i dü ünülen 500 kadar,n,n etüdü yap,lm, t,r. Ülkemizde entegre demir-çelik fabrikalar,nda kullan,labilecek özellikteki demir cevheri rezervleri; Sivas-Erzincan-Malatya, Kayseri-Adana, K,r ehir-K,r,kkale-Ankara ve Bal,kesir bölgelerinde

yer almaktadır. Demir yataklar, m, z genelde küçük ve orta boy yataklar kapsam, içine girebilir. Bu yataklar, n %88'ı çok küçük, %11'ı küçük ve ancak %1'ı orta büyüklükteki yataklar s, n, f, na girmektedir. Orta büyüklükteki yataklar, Divri i A ve B kafa, Hekimhan-Hasançelebi ve Deveci ile Sakarya-Çamda demir yataklar, d, r. Yapılan çal, malar sonrası, belirlenen demir cevheri rezervleri demir-çelik fabrikaları, n, n kullanılmaları, esas alınarak bazı 2 grupta toplanmıştır.

1. İletilebilir yataklar:

Yüksek fırınlar, besleyecek, doğrudan arıza uygun demir cevheri rezervimiz 132 100 000 tondur. İletilen veya iletilebilir nitelikteki demir yatakların tenör ve rezerv oranları, aşağıdaki bilgiler, Çizelge 1.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 1.6. Türkiye İletilebilir Demir Rezervleri (<http://www.jmo.org.tr>)

Yatak Ad,	Tenör(%Fe)	Rezerv(1000 Ton)
Sivas-Divri i-A Kafa	54	36 500
Sivas-Divri i-B Kafa	56	8 000
Sivas-Divri i-Ekinbaşı	55	12 000
Sivas-Divri i-Purunsur	55	100
Sivas-Divri i-Taşlıtepe	62	60
Gürün-Otlukilise	54	800
Kangal-Çetinkaya-Pargözü	54	1300
Malatya-Hekimhan-Deveci	38	46 000
Malatya-Hekimhan-Deveci	49	275
Kayseri-Yahyal,-Karamadaz,	51	300
Kayseri-Yahyal,-Karaçat,	54	9 500
Kayseri-Yahyal,-Aygözü	54	590
Pınarbaşı,-Tacin	51	70
Adana-Feke-Koruyeri	51	8 500
Adana-Feke-Attepe	57	4 500
Adana-Elmadağ	53	1 000
Adana-Feke-Uyuzpınarı	58	235
Adana-Karaisal,-Yenigözü	57	40
Ankara-Bala-Kesikköprü	54	1 800
Balıkesir-Havran-Büyükeymir	53	340
Balıkesir-Havran	58	190

2. Sorunlu Demir Cevheri Rezervleri:

Düük tenörlü ve/veya yüksek zararlı, bile en içeren cevherlere sahip 50 kadar sorunlu yata ,m,z vard,r. Bugünkü bilgilere göre, bu yataklarda %15-50 Fe aras,nda de i en tenörlerde toplam 1,3 milyar ton kayna ,n varl, , bilinmektedir. Bu yataklardan baz,lar,, zengin ya da uygun nitelikte cevher içeren bölümlerinde seçimli madencilik yap,larak veya ba ka yataklardan elde edilen cevherlerle harmanlanmak suretiyle zararlı, bile en içerikleri uygun oranlara dü ürlerek, baz, dönemlerde k,smen i letilmi tir. Büyük ço unlu unun zararlı, bile enlerinden ar,t,lmas, için, uygun zenginle tirme yöntemleri geli tirmeden i letilmeleri mümkün de ildir. Sorunlu demir yataklar,n,n tenör ve rezerv oranlar,na ait bilgiler, Çizelge 1.7øde gösterilmi tir.

Ülkemizde bugünkü durumda i letilen yada i letilebilir nitelikte 23 yatakta toplam 132 milyon ton cevher rezervi vard,r. Ekonomik olarak i letilebilir demir kaynaklar,m,z (rezervlerimiz), ölkemiz cevher talebini ancak 10-15 y,l kar ,layabilecek düzeydedir.Ülkemizin y,ll,k demir ihtiyac,n,n 4 milyon tonluk k,sm, yurtiçi kaynaklardan sa lanmakta, geri kalan k,sm, için y,lda yakla ,k 150-200 milyon dolar döviz ödenerek ithalatla (tüvenan cevher) kar ,lanmaktad,r. Demir ithalat,n,n büyük bir k,sm, da hurda demir olarak yap,lmaktad,r. Türkiye her y,l 10-15 milyon ton dolay,nda hurda demir ithal ederek dünyada en fazla hurda ithal eden ölkelerin ba ,nda yer almaktad,r. 1995-1997 y,llar, aras,nda hurda ithalat, için y,lda yakla ,k 1 milyar dolar, 1997-2001 y,llar,nda da ortalama y,lda 650 milyon dolar civar,nda döviz ödenmi tir. 2003-2004 y,llar, aras,nda hurda demirin fiyat, 90 dolardan (USA) 220-250 dolara ç,km, t,r. Ülkemizin çelik üretiminin %60-70ø EAO kullan,larak yap,lmaktad,r. Bu nedenle, günümüzde ya anan kaliteli hurda temininde zorluklar ilerde daha da artacak ve beraberinde hurda ithalat,nda ciddi sorunlar ya anacaktır.

letilebilir yataklar,m,z d, ,nda, düük tenörlü ve/veya yüksek zararlı, bile en içeren cevherlere sahip 50 kadar sorunlu yata ,m,z vard,r. Bugünkü bilgilere göre, bu yataklarda %15-50 Fe aras,nda de i en tenörlerde toplam 1,3 milyar ton kayna ,n

varl, , bilinmektedir. Bu yataklardan baz,lar,, zengin ya da uygun nitelikte cevher içeren bölümlerinde seçimli madencilik yap,larak veya ba ka yataklardan elde edilen cevherlerle harmanlanmak suretiyle zararlı bile en içerikleri uygun oranlara dü ürlerek, baz, dönemlerde k,smen i letilmiştir. Büyük ço unlu unun zararlı bile enlerinden ar,t,lmas, için, uygun zenginleştirme yöntemleri geli tirilmeden i letilmeleri mümkün de ildir.

Çizelge 1.7. Türkiye Sorunlu Demir Yataklar, (<http://www.jmo.org.tr>)

Yatak Ad,	Tenör (% Fe)	Rezerv (Bin Ton)	Aç,klama
Malatya-Hekimhan-Hasançelebi	19	685 000	TiO ₂ , dü ük tenör
Malatya-Hekimhan-Karakuz	41,08	17 500	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Sivas-Gürün-Otlukilise	31,76	34 000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , dü ük tenör
Sivas-Kangal-Çetinkaya	54	500	Dü ük tenör
Sivas-Divri i-Di budak	41,41	300	SiO ₂ , dü ük tenör
Sivas-Divri i-K,z,lda	28,50	240	SiO ₂ , S dü ük tenör
Sivas-Divri i-Çalt,-Kurudere	50	120	S
Sivas-Divri i-Yellice	19	125 000	Dü ük tenör
Erzincan-Kemaliye-Bizmi en	53	21 500	S,dü ük tenör
Kayseri-P,narba ,-Uzunp,nar	50	1500	SiO ₂
Kayseri-Yahyal,-Karamadaz,	51	500	Dü ük tenör
Ankara-Bala-Kesikköprü	44,52	1800	SiO ₂ , S
Bal,kesir-Havran-B.Eymir	53	3350	As
Bal,kesir-Ayval,k-Ayazment	52	5600	Cu
Bingöl-Genç-Avnik	43,65	40 000	P ₂ O ₅
Bitlis-Me es,rt,-Öküzyata ,	15,60	3100	P ₂ O ₅
Ad,yaman-Çelikhan-P,narba ,	28,56	31 000	P ₂ O ₅
Sakarya-Karasu-Çamda 1	18,38	79 000	CaCO ₃ , dü ük tenör
Sakarya-Karasu-Çamda 2	31,76	34 000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , dü ük tenör
K.Mara -Elbistan-Nergele	52	4000	As
K.Mara -Elbistan-Çakçak Dere	40	1200	SiO ₂
Gaziantep-İslahiye-Koruda	30	80 000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ dü ük tenör
Gaziantep-İslahiye-Cabbarda ,	30	10 000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ dü ük tenör
K.Mara - Göksun-Beritda ,	52	150	Dekapaj
Hatay- skenderun-Payas	35	68 000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ dü ük tenör
Hatay-K,r,khan-Kastal	33,76	6000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , dü ük tenör
Yozgat-Sar,kaya-Uzunkaya	14,20	6600	Dü ük tenör, dekapaj

Sorunlu kaynaklar,m,z,n üretimlerine yönelik ad,m,lar,n yan, s,ra, arama çal, malar, da devam ettirilmelidir. Bölgesel ölçekte demir aramalar, için hedef alanlar; Sivas-Erzincan-Malatya, Yahyal,-Feke-Mansurlu-Tufanbeyli, ve Ankara-Kesikköprü-K,r,kkale Bölgeleridir. Bunlar,n d, ,nda Bingöl, Tunceli ve Bitlis yöreleri de demir arama çal, malar, için önemli olabilecek bölgelerdir. Bu bölgelerde, yatak baz,nda yap,lacak çal, malarla ek rezerv olanaklar,n,n ara t,r,lmas, yan,nda, farklı görü veya yakla ,mlarla havza etütlerinin yap,larak yeni hedef sahalar, belirlenmelidir. (<http://www.jmo.org.tr>)

Yüksek F,r,n

Yüksek f,r,n, demir cevherini i lemekte kullan,lan bir tür dikey f,r,nd,r. Yüksek f,r,nlarda, s,v, pik elde etmek amac, ile demir içerikli hammaddeler (cevher, pelet, sinter gibi), curuf elde etmek ve olu acak curufun özelliklerini ayarlamak için, oksit içerikli hammaddeler (flux malzemeleri: kireç ta ,, çakmak ta ,, dolomit, olivin gibi), ,s, elde etmek amac, ile karbon içerikli hammaddeler (kok, kömür, katran, fuel oil gibi) kullan,lmaktad,r. Yüksek f,r,n,n iki fonksiyonu vard,r:

Demiroksitleri metalik demire indirgemek

arj malzemesinin hepsini ergiterek s,v, pik ve curufu yapmak

Ekonomik yönden, bir f,r,n,n mümkün olan en dü ük s,cakl,ka çal, t,r,lmas, arzulan,r. Yukar,da bahsedilen iki fonksiyondan birincisi s,cakl,k yönünden hiçbir sorun olu turmaz. Çünkü bu olay erime s,cakl,klar,ndan çok daha dü ük s,cakl,klarda gerçekleşebilir. Bu nedenle, yüksek f,r,ndaki s,cakl,k gereksinimi metal ve curufun erime s,cakl, ,na ba l, olur. Saf demirin erime s,cakl, , 1536°C'dir. Ancak, yüksek fr,ndan al,nan metal, hemen hemen, karbona doymu haldedir ve Si, Mn, S, P vs. gibi birçok element vard,r. Yüksek f,r,n curufu temelde SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO bile enlerinden olu ur ve bu oksitlerin hiçbir kar, ,m, 1200°C'de s,v, halde de ildir. Bu duruma ba l, olarak, yüksek f,r,n haznesinde bulunmas, gereken minimum s,cakl,k

Yüksek fırın çal, ma sistemi

Tabiatta, demir cevherinin içindeki demir saf olmayıp demir oksit halindeki toprak ve diğer yabancı maddelerle karışık olarak bulunur. Cevherden demir yüksek fırında izabe edilerek ayrılır.

Yüksek fırın gerçekte 25-30 m yüksekliğinde, içi ateş tuşlası ile örülmüş dik bir bacadır. Fırın üst kısmından demir cevheri, kok ve kireçtaşı ayrılır.

Tüyer denilen borular vasıtasıyla fırın içine basınçlı hava üflenir. Tüyerler ekseriya fırın çevresine tabandan takriben 2,5 metre yükseklikte ve 1,50-1,80 metre aralıklarla yerleştirilir. Hava tüyerlere fırın çevresini; tüyerlerin hemen üstünden geçerek dolanan hava da, vasıtasıyla gelir. Fırın içerisine üflenen havanın basıncı 1 ile 1,5 atm ve sıcaklığı 500-800°C'dir. Her tüyerde fırın içindeki işlemlerin seyrini takip için gözetleme delikleri vardır. Modern yüksek fırınlarda istenilen basınçtaki hava türbo-körüklerle temin edilir. Bu türbo körükler bir santrifüj körük ile bir buhar türbininden ibarettir. Bazı yüksek fırınlarda bunların yerine buharla çalışan kompresör kullanılır. Her iki halde de buhar, yüksek fırın gazı vasıtasıyla elde edilir ve buharından başka bir yakıt gerek kalmaz.

Basınçlı hava tüyerlerine gelmeden önce sobalarda sıtılır. Soba, önce sağ taraftaki valften giren yüksek fırın gazı ile sıtılır. Gaz sağ taraftaki yanma kamarası, denilen bölükte yanar ve soldaki ateş tuşlasından yapılmış, sıtma kamaraları yolu ile baca kanalından geçerek tüyülere sıtır. Sıtma kamaraları, iyice kızgın gaz akması kesilir ve körüklerden gelen basınçlı soğuk hava sol taraftan sobaya girer. Soğuk hava sobadan geçerken arzu edilen sıcaklığa gelir ve yüksek fırına sevk edilir. Her yüksek fırın için, en az iki soba bulunması gereklidir. Birisi fırına giden basınçlı havayı, sıtırken diğerini sıtır. Sobaların sıtması, soğumaları daha uzun sürdüğünden ekseriya her yüksek fırın için üç soba kullanılır. Bunlardan birisi havayı, sıtırken diğer ikisi de gazda yani sıtmada kullanılır.

Sobalardan gelen sıcak hava, damıtma borusundan ve tüyerlerden geçerek fırına girer. Fırına içine hava üflenmesinin amacı, içindeki koku iddetli bir şekilde yakmaktır. Kokulanıp gittikçe arja ağırlık verir. Cevherin içindeki demiroksit indirgenir ve erimi maden halinde haznenin dibinde toplanır. Curuf tekil eden topraklar, maddeler daha hafif oldukları için erimi madenin üzerinde yüzerler. Fırında demiri ve curufu aktarmak için iki delik vardır. Arjan edilen kireçta, cevherdeki yabancı maddeler ve kokulanmasından meydana gelen küle birleştirek curuf tekil eder. Curuf, kolayca ayrılmaya ve aktarmaya yetecek derecede sıcak olmalıdır. Böylece, cevherden demir ve kokulan gaz elde edilir.

Curuf ve demir, fırında iki seviyelerindeki deliklerden, gündüz ve gece belirli zamanlarda aktararak döküm alınır. Demirin mümkün olduğu kadar temiz olması için curuf erimi madenin üzerinden aktarılır. Daha sonra erimi maden yüksek fırından alınır. Yüksek fırında ham demir üretimi sürekli bir işlemdir. Demir ortalama olarak dört saatte bir ve curuf ise, her iki saatte bir alınır. Yüksek tenörlü cevher kullanıldığında, takdirde daha fazla curuf meydana geldiğinden curuf daha sık alınır. Kokulanmasından sonucunda açığa çıkan gaz devamlı olarak emilir ve temizlendikten sonra sobalardan süzülür. Hammaddeler, fırında dolu tutmak için, üst taraftan sık sık arjan edilir (Kardemir 2006).

Üretilen sıcak ham demir yüksek fırın çukurunda 1450-1500°C'dir. Buradan torpidolara alınan sıcak ham demir, çelikhaneye gönderilir. Türkiye'de 8 adet yüksek fırın bulunur. Yüksek fırınlara üretimlerinin artması için, doğurganlık özelliği nedeniyle kadın isimleri verilir.

İskenderun Demir-Çelik Fabrikasında Cemile, Ayfer, Gönül isimlerinde 3 adet, Ereli Demir-Çelik Fabrikasında Ayşe ve Atatürk'ün annesinin adı verildiği Zübeyde olmak üzere iki adet, Karabük Demir-Çelik fabrikasında ise, Fatma (1939- Türkiye'nin ilk yüksek fırını), Zeynep (1950) ve Ülkü (1962) olmak üzere 3 adet ve toplam 8 adet yüksek fırın mevcuttur (Ertem 2006).

Cevherden üretim yapmanın bir metodu olan yüksek fırın prosesi, maliyeti düşürerek daha ucuza çelik elde etmeyi mümkün kılmaktadır. Yüksek fırın adetlerinin artması, durumunda çelik fiyatları düşürürken, ülke sanayisinin rekabet gücü artar. Ayrıca, ham demir elde etmek için yüksek fırın sinter, pelet, briket, parça cevher ve metalurjik kok arız edilir. Ayrıca, yüksek fırın içerisinde kireçtaşı, kuvarsit, dolomit gibi cüruf yapıları, yardımcı malzemeler de arız edilir. Üretilen sinter, ham demirin büyük bir kısmı, çelikhaneye gönderilirken bir kısmı ise, piyasanın pik ihtiyacını karşılamak üzere pik kalıplarında dökülür. Yüksek fırınlarda sinter, ham demir üretiminin yanında yan ürün olarak yüksek fırın gazı ve granüle cüruf da üretilir. Yüksek fırın gazı, hem yüksek fırınlarda hem de fabrikaların diğer birimlerinde yakıt olarak kullanılır. Cüruf ise; cüruf granüle tesislerinde üretildikten sonra çimento üretiminde kullanılmak üzere çimento fabrikalarına sevk edilir. Eskenderun Demir Çelik A.Ş. de kullanılan yüksek fırın ekil 1.12'de gösterilmiştir. Yüksek fırına direkt arız edilen cevherlerin, kireçtaşı ve kokun içerikleri Çizelge 1.8'de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Yüksek fırına arız edilen malzemelerin bileşimleri (Kardemir 2006)

arız mal.	%Fe	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%S	K ₂ O	Mn	P
Sinter	54,00	7,20	1,70	9,92	2,35	0,07	0,30	0,92	0,03
Pelet	66,45	2,27	0,71	0,28	1,00	0,03	0,07	0,04	0,01
Kireçtaşı	0,15	0,79	0,12	54,39	0,92	0,02	0,02	0,01	0,01
Kok	5,07	49,09	29,27	5,39	1,70	-	0,76	-	0,92

Yüksek fırına beslenen kokun aşağıda verilen özelliklere sahip olması istenmektedir.

Sabit karbon : En az %87

Kül : En çok %11

Kükürt : En çok %1

Su : En çok %5

Basınç day. : 100 kg/cm²

Yanma ısısı : 7000-8000 kcal/kg



ekil 1.12. skenderun Demir Çelik A. .øde Kullan,lan Yüksek F,r,n

2. KAYNAK ÖZETLER

2.1. Aglomerasyon ve Yöntemleri

nce ö ütülmü cevher konsantresinde yal,n yada katkı maddeleri ile birlikte olu turulan kar, ,mdan, topraklar halinde kütle elde edilmesi i lemi, k,saca aglomerasyon olarak tan,mıdır. Ço unlukla, metal cevherleri, özellikle demir ve kur un için aglomerasyon uygulanmaktadır. Günümüzde endüstrilemenin en büyük rolünü maden sektörü yüklenmi bulunmaktadır. Madencilik önemli dallar,ndan birisini olu turan cevher zenginleştirme işe, özellikle 19. yüzyılın son yar,s,ndan sonra geli en teknoloji ile birlikte büyük bir önem kazanmı, t.r. Demir-çelik sanayinin gelişmesine paralel olarak, demir aglomerasyon teknolojisi de hızla gelişmiştir.

Aglomerasyon genel olarak şu amaçlar için yapılmaktadır :

1. Zenginleştirme gayesiyle
2. Tozlanmayı, ve tozlanmadan kaynaklanan cevher kayıplarını önlenmesi
3. Yakmada, kömürün ,zgara alt,na dü mesinin önlenmesi
4. Çe itli amaçlar için gerekli tane iriliğinin sağlanması,
5. Y, ,n içinde gerekli olabilecek porozite ve geçirgenliğin sağlanması,
6. Gaz ve sıvılarda, kat, taneciklerinin ak, kanla t,r,labilmesi
7. Malzemenin kab,na yap,ması ve topaklanması önlenmesi.

Yüksek fırında kullanılacak toz cevherin iri kütleler haline getirilmesi i lemi, üç yöntem ile yapılabilir.

1. Briketleme
2. Peletleme
3. Sinterleme

2.1.1. Briketleme i lemi

Briketleme, toz cevherin kalıplara boyalı olarak basıncı ve baskı yardımı ile iri küteller haline getirilmesidir. Gerekirse püürme i lemi de yapılır.

2.1.2. Peletleme i lemi

Demir cevherinin peletlenmesi üç ana amada gerçekleşir. Ham pelet üretimi, kurutma ve püürme. Pelet nihai dayanımına püürme sırasında erişir. Bu dayanım, cüruf baskılar, ve yeniden kristallenmeler sağlar. Ham peletlerin oluşmasında en önemli etken nemdir. Nemin yüzey suyu ekinde olması gerekir. Serbest su olması halinde üretilen peletlerin plastikliği artar. Bu da peletleme sürecini olumsuz yönde etkiler. Kurutma sırasında, pelet bünyesindeki nem buharla tırlarak atılır. Bu sırada cüruf baskılar, henüz oluşmadık için kuru peletlerin süreç içinde dağılımadan kalmaları sağlamak gerekir. Peletlemede baskı olarak kullanılan katkı maddeleri hem ham pelet üretimi sırasında serbest suyu kontrol eder ve hem de kuru peletlerin dağılmasını önler (Meyer 1980; Souza 1984).

2.1.3. Sinterleme i lemi

Toz halindeki malzemenin erime sıcaklığına, altındaki bir sıcaklığa belli bir süre maruz bırakılarak tozların birbirlerine değdikleri noktalardan baskı olarak kaynaması denir. Moleküller çekim kuvvetleriyle partikül kabuğunda oluşan yüzey geriliminin, sıcaklıkla azaltılarak birbirine kaynaması, bu yönüyle eriterek kaynamadan çok farklılık gösterir. Sinterleme, gözenekli yapıda bir form kazandırılmı tozların yüzey alanının küçülmesi,

partikül temas noktaları, büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek eklinin değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan, sil olarak aktive edilmiş malzeme taşıyıcı olarak da tanımlanabilir. Sil, toz parçaları arasındaki bağlantıyı, mekanik kitlenme ve benzeri türden yapıları oluşturup, kristal kafes içerisindeki bağları dayanımla kırarak, çok fazla kalmaktadır. Bu sebeple; sil, ham yünluktaki T/M parçaları, mukavemet ve yüksek yünluk kazandırmak amacıyla ergime noktasındaki silin uygulanması. Sinterlemenin bağlaması, noktasal temas halinde bulunan toz parçaları, katı hal bağlamaya dönüşümü ile olur. Sinterleme işlemi sırasında, temas ile bağlayan ara parçaların gelişmesi ile devam eden mekanizmaya çift-küre sinterleme modeli denilmektedir. Bu modelde, parçaların teması sonucunda oluşan boyun büyümesiyle yeni bir tane oluşturulur ve iki parçanın tek bir parçanın oluşturulduğu şekilde birleşir.

2.2. Liç İlemi ve Yöntemleri

Liç işlemi, bir çözücü yardımıyla katıdan çözünebilir bir bileşeni alma işlemidir. Ekstraktif metalurjide ise, bir cevher veya konsantreden belirli bir mineralin (ya da minerallerin) çözündürülmesi, ayrıca kalsine, mat, alaşım hurdası, anod çamuru vb. metalurjik ürünlerinden belirli bileşenlerin çözündürülmesi işlemidir. Bu bağlamda, iki temel amaçtan sadece biri gerçekleştirilir=

1. Metal değerlerini kazanmak için cevher, konsantre veya metalurjik ürünlerin işlenmesi,
2. Daha konsantre formda elde etmek için bir cevher veya konsantredeki kolaylıkla çözünebilir bileşenleri (genellikle gang mineralleri) liç etme işlemi.

Liç işleminde kullanılan liç edici maddenin (çözücünün) seçimi birkaç faktöre bağlıdır=

Liç edilecek maddenin kimyasal ve fiziksel karakteri

Liç edici maddenin maliyeti

Liç edici maddenin korozif hareketi

Liç edilmesi istenen bileşen için seçicilik

Rejenere edilebilmesi (örneğin ZnO 'nın H_2SO_4 ile liç işleminde, elektroliz esnasında asit rejenere edilmektedir).

Genel olarak kullanılan liç edici maddeler aşağıdaki gibidir:

Su: tek başına sülfatlayıcı ve klorürleyici kavurmalarla üretilen kalsineleri (örneğin çinko sülfat) liç etmek için kullanılmaktadır. Bunun dışında, basınç altında ve $150^\circ C$ de havayada oksijen mevcudiyetinde su, sülfürlü maddeleri çözer ve onları sülfatlara dönüştürür.

Sulu Tuz Çözeltileri: aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

Ferrik sülfat; sülfürlü minerallerin liç işlemi için kullanılır. Reaksiyon sonucu üretilen ferro tuz (demir sülfat) hava ile oksidize edilerek geri dönüştürülebilir

Sodyum karbonat; uranyum cevherlerinin liç işleminde kullanılır

Sodyum klorür; kurşun sülfatı ($PbSO_4$) liç işlemi için kullanılır

Sodyum siyanür; kendi cevherlerinden, altın ve gümüşün liç işlemi için kullanılır

Sodyum sülfür; sülfürlü minerallerin liç işleminde kullanılır

Sodyum tiyosülfat; cevherlerin tuz kavurmasıyla üretilen gümüş klorürün liç işleminde kullanılır

Sulu klorür: (yada klorür suyu) daha önceleri altın cevherlerinin liç işleminde kullanılmırdı. Ancak, siyanürle tirme prosesinden sonra kullanılmamaktadır. Sülfürlü cevherlerin liç işlemi için de önerilmektedir.

Asitler: sülfürik asit en önemli liç edici maddedir. En ucuzudur ve sadece, bu maddenin kullanılması ile beraber gelebilecek korozyon problemleri vardır. Bazen seyreltik, bazen derişik ve bazen de hidroflorik asitle beraber kullanılmaktadır. Birçok durumda,

elektrolitik proseslerden gelen harcanan, asit gerekli konsantrasyon de erine ayarlanmakta ve kullanılmaktadır. Oksitli cevherler seyreltik sülfürik asitte kolaylıkla çözünebilirler.

Cevherdeki demir oksit gibi saf, zıklar da çözünür. Ancak, asitlik azaltılrsa hidroliz nedeniyle elimine edilebilir. Titanyum mineralleri, sadece, yüksek asitlikte çözünürler. Çözünme durumdaysalar, asitlik azaldıkça, zaman hidrolize olacaklardır. Zirkonyum, Niobiyum gibi refrakterik malzemeler ve silisli ganglar çözünmezler. Sülfürik asidin aksine, hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) gibi diğer asitler daha az miktarda kullanılmaktadır.

Bazlar: sodyum hidroksit (NaOH), boksitten alüminyumun çözündürülmesi için, ayrıca elit ve volframit konsantrasyonlarının liç işlemi için kullanılmaktadır. Amonyum hidroksit, bu metalleri ekstrakte etmek için kullanılmaktadır. Bazlarla liç etme işlemi, a) daki avantajlara sahiptir:

- a) Hızlı edilebilir korozyon problemleri
- b) Karbonatlı gang içeren cevherler için en uygunluk
- c) Demir oksitler liç olamayacakları için daha seçicidir (selektif). Cevherdeki demir oksit gibi saf, zıklar da çözünür

Bir cevher yada atık malzemenin liç işlemi için seçilecek metod, esas olarak malzemenin metal içeriğine, örneğin, maliyetlerine, cevheri yüzeye çıkarma maliyetlerine, kavurma gibi liç işlemi öncesi yapılmaması gereken işlemlere ve çözünme olayının kolaylığına, buna bağlıdır. Tercih edilecek metod düşük operasyon maliyetleri içermeli, çözünme olayı hızlı olmalı ve yüksek yüzde verim gerçekleştirmelidir. Bir mineralin çözünme kolaylığına, işleme, genellikle, o mineralin kimyasal yapısına ve mineralojisine bağlıdır. Örneğin, bakır mineralleri arasında malahit (CuCO₃.Cu(OH)₂) ve azurit (2CuCO₃.Cu(OH)₂) seyreltik sülfürik asitte kolaylıkla çözünürken; kovelit (CuS), kalkosit (Cu₂S) ve kalkopirit (CuFeS₂) bir oksitleyici maddeye ihtiyaç duyarlar ve daha

az çözümler, özellikle, kalkopirit çok refraktör olabilir. Endüstride kullanılan liç yöntemleri; yerinde liçing, y, n halinde liçing, süzme liçingi, kar, t, rmal, liçing, bakterilerle liçing ve amonyak liçingidir (Jackson 1986).

2.2.1. Yerinde liçing

Ta, ma ve maden işletme giderlerini karşılamayacak kadar fakir olan maden yataklarına uygulanır. Cevher direkt olarak madende çözücü ile temas ettirilir. İlemler yapılır (5-25 y, l). Bu sistemin en son uygulamaları, şu şekildedir.

Liç çözeltisi, cevher içerisine enjeksiyon sistemi ile veya yüzeye doğrudan doğruya tatbik edilir. Doygun liç çözeltisi yer altında havuz veya tanklarda toplanır.

Liç çözeltisi, enjeksiyon ile oksijen basıncı uygulanarak cevher içine tatbik edilir. Doygun çözelti bu basınç etkisi ile başka bir kanaldan yukarı doğru alınarak metal kazanmaya gönderilir.

Cevher yatağına içine doğru açılmış olan toplama (üretim) kuyularından yüklü liç çözeltisi alınır. Yeryüzündeki zenginleştirme tesisine beslenir. Cevher yatağına doğrudan doğruya enjeksiyon kuyular, ve toplama (üretim) kuyular, açılır. Enjeksiyon kuyularından çözücü reaktif verilir. Toplama kuyularından ise yüklü liç çözeltisi alınır ve yeryüzündeki zenginleştirme tesisine beslenir. Tesise gelen yüklü çözelti sementasyon işlemine tabi tutulur. Yani yüklü çözelti içindeki değerli metal (s, v, faz) değerli yöntemlerle katı faza alınır. Sonraki süreçte ise liç çözeltisi hazırlama tankına gönderilir ve daha sonra; ya murlama yönteminde ya murlama sistemine, enjeksiyon sisteminde ise enjeksiyon kuyularına geri beslenir.

2.2.2. Y, n liçingi

Belirli boyutlara getirilmiş cevher geçirgen olmayan bir tabaka üzerine y, nlar halinde yerleştirilir. Liç çözeltisi y, n üzerine değerli elementlerde (ya murlama, du vs.)

uygulan,r ve yer çekimi ile cevherin içine nüfus etmesi sa lan,r. Bu i lemde verimi art,rmak için y, nlar,n havalanmas, ve liç çözültisinin y, n içindeki her bölgeye iyi bir ekilde da ,lmas,n, sa lamak gereklidir. Belirli bir yerde toplanan liç çözültisi metal kazanmak için naklettirilir. pH ϕ n ve oksidasyon potansiyelinin kontrolü gereklidir. Liç zaman, daha k,sad,r (Ay, y,l). Cevher tenörü %0,2-1 aras,nda de i ir. Bu metot ilk önce 16. yüzy,lda Almanya'da kullan,lm, t,r. Günümüzdeki örnek uygulamalardan biri spanya'da Rio Tinto bölgesinde kullan,lmakta burada pirit cevherlerinden bak,r ve çinko kazan,lm, için liç i lemi yap,lmaktad,r (Schlitt 1981; Hiskey 1986). Y, n liçinde uygulanan teknik şöyledir:

Önce liç isleminin yap,laca , alan haz,rlan,r. Bu alan genellikle maden sahalar,nda veya bunlar,n yak,n,nda haz,rlan,r ve geçirimsiz bir zeminden (asfalt/plastik levhalarla kapl,) olu maktad,r. Geçirimli olursa liç çözültisi cevhere temas etmeden liç alan,ndan uzakla ,r.

Cevher ocaktan liç yap,lacak bu alana ta ,n,r.

Genellikle 615 cm boyutuna ufalt,lm, cevher, bu geçirimsiz tabakan,n üstüne y, ,l,r ve üst k,sm, tesfiyelenir (düzenir).

Kaçak çözültilerin engellenmesi, liç çözültisinin de erli metalle temas, için bu y, nlar,n üzerine la ,m (drenaj) kanallar, aç,l,r.

Çözücü pompalar yard,m,yla y, ,n,n üst k,sm,na, sulama veya ya murlama ekinde verilir.

Drenaj yoluyla toplanan çözülti yine pompalar yard,m,yla y, ,n,n üzerine tekrar geri beslenir.

E er liç alan,na y, ,lan cevherin tane boyut aral, , genis e ve y, ,ld, , alanda homojen de ilse (yani iri ve ince tanelerin y, ,ndaki da ,l,m, düzgün de ilse) y, ,na beslenen liç çözültisi iri tanelerin aralar,ndaki bo luklardan akarak y, ,n, terk eder yani k,sa devre yapar. Liç çözültisi y, ,n,n tamam,na temas etmemi olur. Bu durumu engellemek için aglomerasyon i lemi uygulan,r.

Y, n liğine olumsuz etki eden etmenler:

Killerin varl, ,

Boyut küçültme s,ras,nda olu an çok ince taneler

Ferrik hidroksit veya bazik çökelekler

Buharla madan dolay, liç çözeltilisine meydana gelen baz, kay,plar

Kanal olu umu (k,sa devre) sebebiyle verim dü er ve liç süresi azal,r.

2.2.3. Süzme liçingi

Büyük prizmatik teknelerde -1 cmøye kadar k,r,lm, cevherlere asit çözeltileri ilavesi ile gerçekleştirilir. Teknelerin boyutlar, cevherlerin tonuna göre de i ik ebatlarda olabilir. çten birbirine ba l, 4-7 tekneden meydana gelir. lk iki veya üç tekneden gelen ön doygun çözeltiler elektrolit olarak kullan,l,r. Liç zaman, 5-10 gündür. Tekneler ters ak,m prensibine göre çal, ,r (Clelland 1986).

2.2.4. Kar, t,rnal, liçing

En çok uygulanan yöntemdir. nce ö ütölmü parçac,klar kuvvetli asit çözeltileriyle kar, t,r,larak i lem gerçekleştirilir. Kar, t,rma mekanik veya bas,ıçl, hava ile sa lan,r. Tanklar,n hacimleri 50-200 m³ aras,d,r ve 3-4 tankta i lem sürdürölür. Liç verimi yüksek ve zaman, 2-10 saat gibi k,sad,r. Liç veriminin art,r,lmas, için a a ,daki hususlara dikkat edilmelidir (Karahana 1978; Biswas *et al.* 1980).

a) Kat,n,n ince ö ütölmesi

b) Oldukça yüksek asit konsantrasyonu

c) Uygun kar, t,rma ve ayr,ca s,cakl, ,n art,r,lmas, çözünmeyi yani verimi art,r,r.

2.2.5. Bas,nc alt,nda liçing

Otoklavlarda yüksek bas,nc ve oksijen ortam,nda liç i lemi gerçekte tirilir. pH ve s,cakl, ,n etkisi çok büyüktür. Genellikle sülfürlü minerallere uygulan,r. Hem asidik hemde bazik çözeltilerle liç i lemi yap,lr. Yüksek s,cakl,klarda çözünmeyen metal sülfürler, bas,nc alt,nda oksijenle kolayca çözünürler. Bu ekilde gerçekte irilen i lemde metal sülfürler oksijenin etkisiyle metal oksitlere dönü ür. Bas,nc alt,nda liçing i lemi avantajl, görülen bir teknolojidir (Karahana 1978).

2.2.6. Bakterilerle liçing

Dü ük tenörlü cevherlerin bakteri liçingi 1940lardan sonra bakterilerin ke fi ile ba lam, , 1960lardan sonra bu konudaki çal, malar endüstriyel anlamda önem kazanm, t,r. Sülfürlü mineralleri yükseltgeyen bir bakterilerin ba l,calar, unlard,r:

- 1) Thibacillus Thiooxidans (Tht)
- 2) Thibacillus Ferrooxidans (Thf)
- 3) Ferrobacillus Ferrooxidans (Ff)

Çal, malar bakterilerin asitli ortamda ya abildiklerini ve üreyebilmek için gerekli g,day, bu ortamdan temin edebildiklerini göstermi tir. Bu bakteriler, ferrik sülfat, sülfürik asit üreterek gerekli liç reaktifini sa larlar. Bunu sülfür minerallerinin kimyasal reaksiyonu sonucu aç, a ç,kard, , elementel sülfürü okside ederek sa larlar. Tht grubu bakteriler metal sülfürü uygun artlarda sülfata dönü türürler (Reynold *et al.* 1985).

Bakteriler anorganik maddeleri oksitleyerek elde ettikleri enerji ile ya amas, için gerekli organik maddeleri (örne in COdan glikoz üreterek) olu turarak ço almaktad,r. F.f grubu bakteriler ise; 2 de erlikli Fe iyonlar,n, 3 de erli e oksitleyerek, elde edilen enerjiden yararlanarak ya amlar,n, ve ço almalar,n, sürdürmektedirler.

Sulu ortamda; $Fe_2(SO_3)$ olu umu ile çok iyi bir oksitleyici yani liç reaktifi elde edilir. Bu liç reaktifi; metal sülfürü çözer. F.f grubu ile Thf grubu ayn, etkiye sahiptir. Çözmeye hızlandırılan en etkili faktör Demir-3 sülfat olu umudur. Bakterilerle çözümlendirmede;

pH: 1.5 -3

Sıcaklık : 25-40°C

Özellikle güneş ışınlarından etkilemesinden kaçınılmalıdır

En önemlisi hava oksijeninin bulunmasıdır (John Wiley).

2.2.7. Amonyak liçing

USA'nın Alaska eyaletinde kurulan Kennecott Copper şirketinin işlettiği bakır cevherlerinin yarısı, sülfürlü, diğer yarısı da malahit ve azuritten oluşmaktadır. Cevherler flotasyon işlemi gördükten sonra bakırın yaklaşık %10 karbonat halinde atıkta kalmaktadır. Atık içindeki bakırın kazanılması için, iki yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntemde, teyitler sülfürle tirilip, yüzdürme işlemi yapılır. İkinci yöntemde ise, amonyak ile liç edilir. Bu liçing işlemi sonunda, yüksek tenörlü konsantre elde edilir (Dennis 1987).

Çalınan konumuz olan pirit küllerinin değerlendirilmesine yönelik literatürde bir çok araştırmaya mevcut olup, bunlardan önemli olan bazıları aşağıda sıralanmıştır:

1959 yılında magnetit konsantreleri üzerinde yapılmış bir çalışmada, içerisine belirli oranlarda su ve $Ca(OH)_2$ katılarak çeyrekli birikitleme basıncılarında birikimler hazırlanmıştır. Briket veya peletlere bağlayıcı olarak $Ca(OH)_2$ 'nin katılması, akan pelet veya biriketlerin üretilmesine yol açmıştır (Peterson 1959).

Kihlstedt (1970), yapılmış olduğu bir çalışmada, üretilen ve kavru olarak kükürdü giderilip saf olarak pirit atılması, elde edilen oranda $Ca(OH)_2$, porland çimentosu veya silikat

ba lay,c,lar,ndan biri ile kar, t,r,l,p buhar bas,nc,nda (10-70 atmosfer veya 160-330°C) ,s,t,l,rsa, oldukça yüksek bir dayanc, ve safl, , olan biriketler elde edilebilece inden söz edilmektedir, fakat bu çal, mada da piritin safla t,r,l,mas, olarak, sadece, içindeki kükürdün giderilmesi dü ünülmü tür.

Pirit kalsineleriyle ilgili bir ba ka çal, mada da, Murgul kalkopirit ve pirit cevherinin zenginle tirilmesi s,ras,nda yan ürün olarak elde edilmi olan pirit konsantrelerinin, Montecatini Süreciøne benzer bir yöntemle ak, kan yatakta kavrulmas,n,n optimal artlar, belirlenmi , kavrulma s,ras,nda art,kta %1,5-2,5 kükürt kalabildi i; ayr,ca, kavrulma art,klar,ndaki bak,r,n %89ünun %4dük H₂SO₄ çözeltisi ile 5 saat sürede liç edilebildi i belirtilmi tir. Süzülüp kurutulan liç art,klar,na %0,5 bentonit kat,larak peletler yap,lm, ve bu peletler 250°Cøde 20 dak., 650°Cøde 10 dak. ve 1200°Cøde 30 dak pi irilerek ortalama 100 kg/peletølik basma dayanc,na sahip ve yüksek f,r,na verilebilecek özellikleri olan peletler üretilmi tir (Çavu o lu 1970).

Japonyaøda yap,lm, olan bir ara t,r,mada, demir cevherleri ve pirit kalsinelerindeki Asønin giderilmesi konusu ele al,nm, t,r. %60,7 Fe, %0,34 Cu, %0,31 Zn, %1,09 S ve %0,134 As içeren pirit kalsineleri; %5 CaCl₂, %0,3 kok kömürü ve su ile kar, t,r,l,p peletlendikten sonra döner f,r,nda 1200°Cøde N₂ atmosferinde (0-5 mmHg) 30 dak. ,s,t,lmaktad,r. Kavrulma ürünü peletlerde %0,02 Cu, %0,01 S, %0,049 Asødü mektedir. E er kok yerine CaC₂ kullan,l,rsa bu defa kavurma ürünüdeki Asønin %88,8ønin giderilerek peletlerde %0,015 As içeren bir safs,z,l,k belirtilmektedir (Shin 1970).

Literatürde so uk ba lama yönteminin bir ileri a mas, olarak, hidrotermal y, , t,r,ma yöntemi de, imdiye kadar belirtilenlerin en iyisi olarak ortaya ç,km, bulunmaktad,r. Bu yöntemde; ba lama mekanizmas, aç,klanm, olanlardan farklı,k göstermektedir. Hematit veya magnetit konsantrelerine uygun oranlarda kar, t,r,lan kireç ve konsantrelerdeki SiO₂, hidrotermal tepkime ko ullar,nda birbirlerine etki ederek, bir kalsiyum hidrosilikat bile i i olu turmakta, bu da tanecikleri hidrotermal kayalar,n olu umuna benzer bir ekilde birbirine ba lamaktad,r. Kil partiküllerinin SiO₂

ve Ca(OH)_2 varlı, nda hidrotermal yolla aglomerasyonunda, hidrotermal tepkime sonucu olu an ba lay,c,n,n yap,s,n,n ayd,nlat,lmas, için, XRD ve SEM ile yap,lan bir çal, mada ba lay,c,n,n -dikalsiyum silikat hidrat oldu u belirtilmektedir (Kayadeniz 1974).

Do an vd (1977), yapt,klar, çal, mada, stok sahas,nda arta kalan y, n halindeki pirit küllerinin içerdikleri demir d, , metallerin, bakteri liç yöntemiyle çözeltilmeye geçirilmek suretiyle ar,t,labilirlirini incelemi lerdir. Ara t,rmada, ortalama %1 bak,r ve %50-60 demir içeren Band,rma ve skenderun Sülfat Asidi Fabrikalar,ın pirit külleri kullan,lm, t,r. Thiobacillus türü bakteriler ile yap,lan deneyler bakteri liç yönteminin ümit verici olabilece ini göstermi tir.

Etibank taraf,ndan desteklenen ve TÜB TAK taraf,ndan yürütölen bir projede Murgul pirit kalsinelerine Kova Seiko Süreci uygulanm, t,r. Kalsinelere %4-6 CaCl_2 ve %0,5 bentonit kat,lararak haz,rlanm, olan peletler, kurutulduktan sonra bir döner f,r,nda 1100°C de klorürle tirici kavurma yöntemi uygulanarak elde edilen ürün liç i lemeye tabi tutulmu tur. Netice de bak,r oran, %0,093ø kadar dü ürlerek 124 kp/peletødik bir basma dayanc, elde edilmi tir (Gücer 1975).

Hidrotermal Y, , t,rma Yöntemi ile en ayr,nt,l, çal, malar Michigan Technological Universityøde yap,lm, t,r. Ara t,rmac,lar, hematit ve magnetit konsantrelerini de i ik oranda SiO_2 , Ca(OH)_2 ve NaOH ile kar, t,r,p briket ve bir miktar bentonit de kar, t,rarak pelet üretmi ler ve bu briket ve peletleri otoklavda de i ik bas,nc ve sürelerde pi irerek hidrotermal yolla dayan,kl, topaklar üretmi lerdir. Elde edilen briket ve peletlerin mekanik dayan,kl,l, n,n ve indirgenebilme özelliklerinin çok iyi oldu unu, magnetit peletlerinin de hidrotermal tepkimenin nötral karakteri sebebiyle oksitlenmeksizin, yani hematite dönü meksizin y, , t,r,labilece ini belirtmi ler ve bu konuda bir de patent alm, lard,r (Göksel 1978).

Abouzeid *et al.* (1979), tarafından yapılan çalışmada, Mısır'ın El Gedida bölgesindeki demir cevherinin peletlenme kinetiği, su içeriği, bentonit ilavesi ve beslemenin miktarları, gibi operasyon değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Peletlerin bulk yoğunluğunun (belirli bir limit için) yüksek nem içeriği ile arttığı, gözlemlenmiştir. Bentonitin küçük miktarlardaki ilavesinin bulk yoğunluğunu azalttığı, fakat bentonit miktarı %0,5'ı geçtiği zaman, artan bentonit miktarıyla bulk yoğunluğunun az miktarda da olsa arttığı, görülmüştür.

Kayadeniz vd (1982), yaptıkları çalışmada; Küre, Murgul ve Kırıkkale kökenli pirit kalsinelerinden, hidrotermal yöntemi ile birikimler üretmek ve bu birikimlerin içeriği olarak Cu, Co, ve S gibi safsızlıklar giderildikten sonra, demir üretiminde kullanabilmek amaçlanmıştır. Kalsineler %10 Ca(OH)₂ katılarak, 400-500 kg/cm² lik presleme basınçları ile hazırlanan birikimler, 10 atü su buharı, basınçta 2 saat yüksek basınçta, ezilme dayanımı 100 kp/cm²'yi alan briкетler elde edilebilmiştir. Bu birikimlerin 1000°C'de ve 30 dakika süre ile yüksek basınçta, ezilme dayanımları 262 kp/cm²'ye yükselirken kalsinelerden gelen kükürt de %95 oranında giderilebilmiştir. Kalsinelere %10 Ca(OH)₂ + %1 (NH₄)₂CO₃ katılarak hazırlanan birikimler, 10-15 atü ösu buharı + oksijenle basınçta yüksek basınçta, içerdikleri S⁻² bileşiklerinin büyük bir kısmı, SO₄⁻² bileşiklerine yükseltgenmektedir. Yönteminden sonra, aynı otoklava NH₃ çözeltisi ve CO₂ gönderilerek 15 atü oksijen+amonyak+karbondioksit +su buharı atmosferinde çözeltide 2 saat süre ile liç işlemi yapılmış, sonuçta birikimlerin %71 Cu, %89 Co ve %30-40 S'ü giderilmiştir.

Albayrak vd (1986), tarafından yapılan çalışmada, Bandırma Sülfürik Asit Fabrikası, artı pirit küllerinin temizlenmesi, peletlenmesi ve bu peletlerden de elektrik ark fırınlarında bir kısmı hurda yerine kullanılabilen sünger demir üretilmesi amaçlanmıştır. Kullanılan pirit külü içinde mevcut en önemli safsızlıklar bakır ve kükürttür. Dolayısıyla, pelet yapmadan önce bunların külden ayrılması gerekmektedir. Bu gaye ile, yüksek sıcaklıkta klorlayıcı buharla termal düşük sıcaklıkta NaCl ile kavurma-liç etme ve magnetikle tirici kavurma yöntemleri denenmiştir. Araştırma sonucu, pirit külünü temizlemeye en uygun yöntem tuz ile kavurup liç etme olduğu

anla ,lm, t,r. Bak,r ve kükürtten ar,nd,r,lm, pirit külü, çe itli oranlarda kok tozu ve ba lay,c,lar (bentonit+kolemanit) kar, t,r,larak peletlenmi ve bir pota f,r,n,nda indirgeyici artlarda ,s,t,lm, t,r. En yüksek metalle me oran, veren kok tozu miktar,, s,cakl,k ve ba lay,c, miktarlar, bulunmu tur. Bu çal, ma sonucunda, kok ve ba lay,c,lar ile peletlenmi pirit külünden yüksek verimle sünger demir üretilebilece i anla ,lm, t,r.

Ayd,n vd (1986) yapt,klar, bir çal, mada, sülfürik asit üretiminde piritin kavrulmas, sonucu yan ürün olarak ele geçen, yüksek orandaki demirin yan, s,ra Cu, Zn, Pb v.s gibi demir d, , safs,zl,klar, içeren pirit küllerinin, klorlay,c, buharla t,rma yöntemiyle bu safs,zl,klardan ar,nd,r,lmas, ve böylelikle, hem pi mi hem de rafine edilmi yüksek f,r,nda kullan,lmaya uygun arj malzemesi elde edilme ko ullar, belirlenmi tir. Deneylerin sonuçlar,, harmana ilave edilen CaCl_2 miktar,n,n artmas, ile safs,zl,klar,n giderilme oranlar,n,n artt, ,n, ve %8 CaCl_2 de erinde empürütelerin çok dü ük seviyelere kadar indi ini göstermektedir. Deneylerde ayr,ca demir d, , empürütelerin giderilmesinde 1100-1150°C s,cakl,k aral, ,n,n iyi sonuç verdi i ancak yeterli mukavemetin ve kükürt gideriminin sa lanabilmesi için daha yüksek s,cakl,klara ç,k,lmas, gerekti i görülmü tür.

Larry *et al.* (1989), demir cevheri konsantrelerinin aglomerasyonunda bentonite alternatif olarak, organik ba lay,c,lar,n kulan,lmas,n, incelemi lerdir. Organik ba lay,c, olarak akrilik polimerler, süt ürünleri, odunsu ürünler kullanm, lar ve bunlar,n bentonite göre daha iyi olduklar,n, görmü lerdir. Organik ba lay,c,lar,n kullan,ld, , peletlerin bentonitin kullan,ld, , peletlere göre daha sa lam oldu u ve parçalanman,n daha az oldu unu gözlediler. Karboksil metil selüloz ve jelle tirilmi ni astan,n kullan,ld, , peletlerin bentonitin kullan,ld, , peletlerden daha dü ük yumu ama s,cakl,klar,na sahip oldu unu ve sonuç olarak organik ba lay,c,lar,n kullan,ld, , peletlerin daha iyi metalurjik özelliklere sahip oldu u görülmü tür.

Shin *et al.* (1990), taraf,ndan yap,lm, olan bir çal, mada, Fe cevherleri ve pirit küllerindeki As_2O_3 giderilmesi konusu ele al,nm, t,r. %60,7 Fe, %0,34 Cu, %0,31 Zn, %1,09 S ve %0,184 As içeren pirit kalsineleri CaCl_2 , kok kömürü ve su ile kar, t,r,l,p

peletlenmi ve döner fırında 1200°C 'de N_2 atmosferinde 30 dakika süren, t, r. Kavrulma ürünü peletlerde %0,02 Cu, %0,01 S ve %0,049 As oldu u saptanm, t, r.

Ba ka bir çal, mada, zmit-SEKA kurulu undan temin edilen Türkiye pirit küllerinden sülfürün uzakla t, r, lmas, ve Cu, Co gibi de erli metallerin ekstraksiyonu için sulu ortamda klorlama prosesinin optimizasyonu incelenmi tir. Çal, malar için; s, cakl, k, reaksiyon süresi, kar, t, rma h, z,, kat./s, v, oran,, ve gaz ak, h, z, gibi parametreler seçilmi tir. statistiksel tasar, m deneyleri optimum proses artlar, n, bulmak için belirlenmi tir. Deneyler sonucunda optimum artlar; s, cakl, k 15°C , reaksiyon süresi 360 dakika, kar, t, rma h, z, 15 s^{-1} , kat./s, v, oran, 1/20, gaz ak, h, z, 60 ml.dak.^{-1} , pirit külünün ortalama partikül boyutu 0.175 mm olarak belirlenmi tir. Bu artlar alt, nda; bak, r, n %96ø, ve kobalt, n %46ø, ekstrakte edilebilmi tir (Çolak 1993).

Mijangos *et al.* (2001), yapt, klar, bir çal, mada, dolgulu yatakta pirit külünden a , r metallerin süzme liçingi dü ünülmü tür. Ak, h, z, ve fizikokimyasal parametreler e zamanl, çözümlenme reaksiyonu ile a , r, k süzme liçingi sisteminde analiz edilmi tir. Gözenekli külün birle meyen yata , n yap, s, liçing olay, n, n bir sonucu olarak operasyon s, ras, nda de i ir. Ak, h, z, n, etkileyen dedi kenler; yata , n boyu, partikül boyutunun da , l, m, ve liçing erbetinin özellikleridir. Operasyon esnas, nda ba lang, çtaki kay, p de i imleri saf partiküllerin yeniden da , l, m,, yatak boyunca ta , nma ve dipteki kal, nl, k etrimlerinden aç, klanabilir. Etkili bo fraksiyonun deneysel de erleri tabakal, yata a uygulanabilen Ergun denkleminde de erler ile kar , la t, r, lm, t, r.

Çolak vd (2001), taraf, ndan gerçekleştirilen bir ara t, rmada, Küre pirit kalsinelerinden bas, nç alt, nda sulu ortamda NH_3+O_2 ile Sönin giderilmesi, Cu, Co gibi k, ymetli metallerin kazan, lmas, amaç edinilmi tir. Denemelerde amonyak konsantrasyonu, oksijen bas, nc,, tane irili i, kat./s, v, oran,, toplam bas, nç ve liç süresi parametre olarak seçilmi tir. Liç i leminde, bak, r, n kazan, lmas, esas al, nm, ve gerçekleştirilen denemeler sonucunda en uygun parametre de erleri bulunmu tur. Bu parametre de erleri ile yap, lan deney sonucunda bak, r, n %57,72øsi ve bu i lemin 6 defa

tekrarlanmas, sonucu bak,r,n %96,47'isi, kobalt,n %20,42'isi ve kükürdün %86,65'i çözüldürülmü tür.

Yap,lan ba ka bir çal, mada, pirit küllerinde var olan kobalt ve bak,r,n geri kazan,lm, için, asit liçingi metodu denenmi tir. Asit konsantrasyonu, liçing s,cakl, , ve liçing zaman, parametre olarak seçilmi tir. Liçing deneyleri 5, 10, %15'lik sülfürik asit kullan,larak gerçekte tirilmi tir. Deneyler; 50, 70, 85°C ve 30, 60, 90, 120 dakika da yap,lm, t,r. Yap,lan deneyler sonucunda; en yüksek kobalt ve bak,r çözünürlü ü %10 sülfürik asit, 50°C liçing s,cakl, , ve 120 dakika liçing süresi deney artlar,nda elde edilmi tir (Tu rul 2003).

Tu rul vd (2005), taraf,ndan yap,lan çal, mada, pirit küllerinin bentonit ve su ilavesiyle peletlenmesi amaçlanmaktad,r. Elde edilen peletlere ya basma mukavemeti ve ya dü me say,s, deneyleri yap,lmaktad,r. Ya peletler, 105°C'de kurutulduktan sonra kuru basma mukavemetleri ölçülmektedir. Son olarak, kurutulmu peletler elektrik f,r,n,nda 1200°C'de pi irilmekte ve pi irilmi peletlere de basma dayan,m, testi yap,lmaktad,r. Pirit külleri peletleme i lemi sonucu demir cevheri olarak kullan,labilecek hale getirilmektedir.

Yap,lan ba ka bir çal, mada, pirit küllerinin demir cevheri olarak yüksek f,r,nda kullan,lm, için gerekli olan özelliklerin kazand,r,lm, için pelet haline getirilmesi amaçlanm, t,r. Peletleme i leminde ba lay,c, olarak bentonit kullan,lm, t,r. Yap,lan deneyler sonucunda %0,5-1,2 bentonit ilavesiyle 1200°C'de 30 dakika sinterlenmi pirit küllerinin dayan,m, 100 mesh için 333,5 N/pelet, 200 mesh için 480,7 N/pelet olarak ölçülmü tür. Ayr,ca, bentonit oran, %0,5-1,2 aral, ,nda olmak ko uluyla bentonit oran,n,n artmas,n,n dayan,m, art,rd, , görülmü tür (Tu rul 2005).

Tu rul vd (2006), peletleme i lemlerinde ba lay,c, olarak bentonit, bentoniti daha etkili yapmak amac,yla kalsiyum hidroksit ve kalsiyum klorür kullan,lm, lard,r. Bentonit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum klorür, bunlar,n kar, ,m, ve sinterlenmi peletlerin X-Ray

analizleri yapılmış, t.r. Sıkıştırma kuvveti testleri pirit külü atıklar, peletlerinin dayanımları, incelemek amacıyla yapılmış, t.r. Yapılan deneyler sonucunda %0,5-1,2 bentonit, %1Ca(OH)₂, %0,2 CaCl₂ ilavesiyle 1200°C'de 30 dakika sinterlenmiş pirit küllerinin dayanımı; 100 mesh için min 1239,3 N/pelet, max 1785,4 N/pelet, 200 mesh için min 1170,6 N/pelet max 1543,4 N/pelet olarak ölçülmüştür. Bentonite kalsiyum hidroksit ve kalsiyum klorür ilave edilerek yapılan peletlerin sıkıştırma kuvvetlerinin, sadece bentonit kullanılarak yapılan peletlerin sıkıştırma kuvvetlerinden daha iyi olduğu saptanmıştır. Bu analizlerin sonucunda pirit külü atıklarının peletlenebileceği ve yüksek fırında hammadde olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

Üretilen pirit küllerinin miktarı yaklaşık olarak 2500-3000 ton/gündür. Bu küller yaklaşık %60-65 Fe içermektedir. Demir cevherlerine duyulan ihtiyaç her geçen gün artmasından ve ayrıca mevcut demir cevheri yatakları yetersizlikten dolayı, yüksek fırında pirit külünden demir üretimi daha fazla önem kazanmıştır. Ancak yüksek fırın çalması, pirit külünün kimyasal yapısı önemlidir. Bu bakımdan, pirit kavrulma atıklarında bulunan Fe oranı, her ne kadar yüksekse de atıkların içerdiği kükürtün fazlalığı yüzünden, bu pirit atıklarının ham demir üretiminde doğrudan doğruya kullanılmaları olanaksızdır. Çünkü pirit külündeki kükürt miktarının istenilenden fazla olması, ileride üretilen demirde kirlenmeye sebep olur. Bunun için, yapılmış çalmanın birinci basamağında, uygun liç reaktifleriyle pirit külü içerisindeki S'ün ekstrakte edilmesi amaçlanmıştır. Faktoriyel deney tasarımı yöntemleri kullanılarak kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (reaksiyon süresi, toplam basınç, oksijen basıncı, amonyak konsantrasyonu, katı/sıvı oran, vs.) değerleri optimal seçilerek en iyi liçing verimi hedeflenmiştir. Ayrıca, yüksek fırında kullanılacak pirit külünün kimyasal yapısı kadar, fiziksel yapısının da önemi fazladır. Çünkü indirgenmenin büyük kısmı gazlar hammadde ile reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Bunun için pirit külünün pelet veya briket halinde olması büyük önem kazanmıştır. İyi bir briketleme veya peletleme sayesinde hammadde, gaz ile en iyi şekilde temas gelecek ve hammadde fırının alt bölgesine inmeden reaksiyon başlatarak, uygun derecede indirgenmiş olacaktır. Yüksek üretim hızına ulaşmak ve az kömür kullanmak için, hammadde toz halinde olmamalıdır. Hammaddenin toz

halinde olmas,, s,k, madan dolay, gaz ve kat,n,n temas,n, azalt,r. Gaz ve s,v, ak, ,n, zorla t,r,r ve hatta engeller. Bundan dolay,, pirit küllerinden oldukça sa lam briketlerin yap,lmas, amaçlanm, ve ba lay,c, olarak Ca(OH)_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullan,lm, t,r.

2.3. statistiksel Deney Tasar,m,

2.3.1. statistiksel yöntemlerin önemi ve kullan,m amaçlar,

leti imin çok kolayla mas, neticesinde haberle me aç,s,ndan küçük bir köy haline dönü en dünyam,zda, ürün ve hizmet üreten kurulu lar aras,nda büyük bir rekabet ba göstermi tir. Bu rekabette kazançl, ç,kmak ve hayatini devam ettirmek isteyen firmalar,n amac,; mü teri tatminini en iyi ekilde kar ,layacak, dü ük maliyetli ürün üretmek veya hizmet sunmakt,r. Yüksek kalitede ve dü ük maliyetli ürün veya hizmet üretmenin yolu, imdiye kadar ba ar,l, bir ekilde kullan,lm, olan kalite tekniklerinden faydalanmakt,r. Bu kalite tekniklerinden birisi de Deney Tasar,m, (DT) tekni idir. Dü ük maliyetli, yüksek kaliteli ve güvenilir ürünler üretmek veya hizmet sunmak bugünün global ekonomisinde hayata kalabilmenin anahtar,d,r. Bu sebeple bir çok kalite uzman, ürün tasar,m,na odaklanmak gerekti ini belirtir. Bu asl,nda kaliteyi muayene ile sa laman,n ucuz olmad, ,n, söylemektir. Kaliteyi tasarlamak, bunu gerçekle tirmeye çal, mak, üretilmi ürünü muayene ile iyi veya kötü diye ay,r,maktan ve kötü diye ayr,lm, ürünleri yeniden i leyip iyi ürün haline getirmekten çok daha ucuzdur. Bundan dolay, yeni felsefe, dü ük maliyetli ancak yüksek kaliteli ürünleri üretebilmek için teknolojiyi ve istatistiksel metotlar, etkin bir ekilde kullanmak olmal,d,r. 1960'd, y,llardan beri Japonya'da ve 1980'derden beri de ABD ve Avrupa'da, kalitenin tasar,m a mas,nda sa lanmas, amac, ile DT teknikleri kullan,lmaya ba lanm, t,r. Bu çal, malar, ba latan, Japon mühendisi Dr.Genichi Taguchi'dir. Taguchi kendi ad, ile an,lan (Taguchi Metodu) metodu ile, bir ürünün kalitesinin, söz konusu ürünün geli tirilmesi sonucunda olu tu unu söylemektedir. Ürünün arzulan özellikleri, ürün kalitesini belirledi inden, bu özellikler tasar,m a mas,nda ortaya konmal, ve böylece arzu edilen performansta ürünlerin üretilmesi sa lanmal,d,r (Margavio 1993).

statistik, verilerin toplanmas,, organize edilmesi, özetlenmesi, sunulmas,, tahlil edilmesi ve bu verilerden bir sonuca var,labilmesi için kullan,lan ilmi metodlar toplulu udur. 17. Yüzy,la kadar sadece bilgi kaydetme ekinde gerçekte en istatistiki çal, malar, 18. ve 19. Yüzy,llarda J. Bernoulli (1645-1705) ve K.Gauss'un (1777-1855) katk,lar,yla matematik temelleri üzerine oturtulmu , ihtimal teorisi geli tirilmi tir. Sosyal ve antropolojik olaylara istatisti i kapsaml, bir ekinde uygulayan ilk matematikçi olan Adolphe Quételet (1796-1874) ise modern istatisti in kurucusu olarak kabul edilmi tir. 20. Yüzy,l,nda R. A. Fisher, K. Pearson ve W. S. Gosset'in katk,lar,yla tahmin yapma ve karar verme konular, ön plana ç,karak istatistik art,k say,sal verilerin yorum ve de erlendirmesini yapan bir bilimsel metodlar toplulu u haline gelmi tir.

statistik ba lang,çta teknik bir disiplin olarak ele al,n,rken günümüzde bir bilim dal, olarak kendini kabul ettirmi , ulusal ve uluslararası, boyutta geli melerin temelini olu turmu tur. Son 30 y,la damgas,n, vuran ve ça ,m,zda bilgi ça , olarak adland,r,lan geli meler istatisti i evrensel bir konu ma dili konumuna getirmi tir. Günümüzde ulusal ve uluslararası, sosyal ve ekonomik geli me hedeflerinin belirlenmesi ve bu hedeflerin ba ar,s, güncel, güvenilir istatistiklerle sa lanmaktad,r. Do ru bilgi, do ru yorum ve do ru karar sürecinde ara t,rmac,lar, politikac,lar, karar al,c,lar ve tüm bireyler çal, malar,nda istatistiki bilgileri etkin olarak kullanmaktad,rlar. Ça ,m,z,n bilim, teknoloji ve ileti im ça , olmas, nedeniyle, gerekli bilgi ve ileti im olanaklar,na sahip olan ve bundan yararlanabilen ülkeler büyük bir üstünlük sa lamaktad,r. Bir ülkede demokrasinin niteli i, ekonomik kararlar,n etkinli i, toplumsal sorunlar,n çözümü, çok sa l,kl, ve güçlü bir istatistik yap,s,, bilgi sistemi alt yap,s,yla ve giderek bilim, teknoloji ve bilgi ak, ,n, sa lamakla mümkün olabilmektedir. Bugün bilginin üretilmesi kadar, bilgilerin aç,k ve h,zl, biçimde topluma aktar,lmas, da büyük önem ta ,maktad,r. Çünkü teknolojik ve ekonomik geli melerin ba döndürücü oldu u ça ,m,zda, bilgileri zaman,nda derlemek, de erlendirmek ve politikalar, zaman,nda uygulamaya etkin biçimde koymak, büyük yarar ve üstünlük kazand,r,maktad,r.

Çeşitli alanlarda karşılaşılan sorunlara çözüm yolları bulma ihtiyacı, gün geçtikçe artmaktadır. Bunun yanı sıra, sorunlar, çözümlemede "pratik muhakeme" ya da geleneklere dayanma yerine gözlemlerde bulunarak sonuçlar, bilimsel yollarla inceleme ihtiyacı ve eğitimini de gün geçtikçe güçlendirmektedir. Böyle bir ortamda farklı alanlarda günlük meselelerin ötesinde inceleme ve sorunlarla uğraşan kişilerin, doğal bir parçası olan istatistik yöntemlerini bilmesi bir zorunluluktur. Çünkü;

➤ Herhangi bir alanda çalışılan bir kişi, aynı alanda çalışılan baskın ortaya koyduğu bilgileri anlayıp derlendirmek zorundadır. Farklı alanlarda yapılan çalışmaların çoğunda bulgular ve görüşler istatistiksel biçimde verilir ya da istatistik kavramları ile ilgili kuram ve görüşlerden söz edilir. Söz konusu istatistiksel kavramlar, günümüz bilimcilerinin sorunu ele alması ve bunlarla ilgili düşünme biçiminden habersiz olan ve çalışılan alanın diğer elemanlarıyla fikir alışverişi kuramayan bir kimsenin çalışmalarında etkili olması beklenmez.

➤ Herhangi bir alanda çalışılan ya da yeti mekte olanların da araştırmalar yapması beklenir. İyi bir araştırma düzenlemek, yürütmek ve toplanan bilgileri uygun biçimde çözümlemekse, istatistik bilgisi ve anlayışı gerektirir. Araştırmalarda istatistik ve teknik yöntemlerinden yararlanmak araştırmaların teknik derinliğini istatistik teknik ve yöntemlerinden yararlanmak araştırmaların teknik derinliğini artıracağı gibi zaman para ve emel yönünden ekonomi sağlar. Çünkü istatistik teknik ve yöntemlerinden yararlanarak daha başarılı, daha az denemelerden kurtulmak, daha da önemlisi, sonuca ulaşabilecek bir araştırma planlayıp yürütmek mümkün olur.

➤ İstatistik bilgi ve anlayışı, bir bakıma, bilimsel yöntem anlayışı demektir. Bilimsel vardama ise, bilimsel yöntemin yeni bilgiler ortaya koymada çoğu kez kullanıldığı, tümevarım yöntemidir. Tümevarım yöntemine günümüzde o kadar çok önem verilir ki bazı bilimciler yeni bilgiler ortaya koymanın en iyi yolunun hatta tek yolunun bu olduğunu savunurlar. Bu savın olup olmadığı tartışılabilir. Ancak, bilimin gelişmesinde tümevarım yönteminin katkısı da inkar edilemez. Herhangi bir alanda sorunlara bilimsel yollarla çözümler bulmaya çalışılan bir kimsenin bu denli önemli bir yöntemi yeterince

bilmeden tam ba ar, sa lanmas, beklenemez. Unutmamak gerekir ki, bir ara t,rman,n düzeni teknik yönden hatal,ysa ,hiçbir istatistik teknik ve yöntemi böyle bir ara t,rmadan geçer ve güvenilir sonuçlar ç,karma olana , sa layamaz;ba , ve sonu belirsiz verileri anlaml, hale getiremez. Bu nedenle istatistik bilgi ve anlay, , yaln,z veriler topland,ktan sonra de il ,ara t,rman,n düzenlenmesi ve yürütülmesi a amalar,nda da gereklidir. Bunu sa laman,n en uygun yolu da istatistik teknik ve yöntemlerini gere ince ö renmektir.

Her bilim dal,n,n oldu u gibi, istatistik biliminin de kendine özgü bir tarihsel geli imi vard,r. statisti in ilk uygulama çal,malar,, muhtemelen ailelerin, kabilelerin ve devletlerin insan, asker, ekonomik vb. güçlerine ili kin bilgilerin derlenip kaydedilmesi ile ba lam, t,r.

Toplanan bilgilerin istatistiksel teknikler kullan,larak çözümlenmesine ilk kez ne zaman ve kimin taraf,ndan ba land, , tam olarak bilinmemektedir. Bu konuda farklı görü ler olmakla beraber pek çok istatistikçi bu i in bir ngiliz olan Graunt (1620-1674) ile ba lad, , görü üne inan,rlar. Daha sonra 18. y.y ba lar,nda sviçreli matematikçi Bernoulli (1654-1705) taraf,ndan düzenlenerek matematik yönünden güçlü bir temele oturtulmu tur. Bernoulli'nin bu yöndeki çal,malar, bir ba lang,ç niteli i ta ,m, t,r. Daha sonralar, Moivre (1667-1754), Laplace (1749-1827), Poisson (1781-1840) ve Gauss (1774-1855) taraf,ndan daha da geli tirilerek bu geli melerin bir k,sm, Laplace taraf,ndan yay,mılanm, t,r.

statistik alan,nda son y.y içinde sa lanan h,zl, geli mede daha önce ya am, bilim adamlar,n,n katkı,s, büyük olmu tur. Bugün ula t, ,m,z düzeye eri mede istatisti e duyulan ilgi ve ihtiyaç kadar, bu bilim adamlar,n,n bu ihtiyaçlara cevap olabilecek teknik ve yöntemleri geli tirip hizmete sokmalar,n,n da katkı,s, vard,r.

statistik, günümüzde, bütün çal, ma alanlar,nda kullan,lmaktad,r. Gerek günlük hayat,m,zda gerekse bilimsel ara t,rmalarda kar ,la t, ,m,z sorunlar,n ço unlu u iki

(veya daha çok) de i ken aras,nda bir ili ki olup olmad, ,n,n saptanmas, ile ilgilidir. te de i kenler aras,ndaki ili ki yi incelemekle u ra an bilim dal,na istatistik denir. istatistik, bilimsel yöntemin en güçlü ve temel araçlar,ndan biridir. Çünkü bilimsel yöntemin gere ince uygulanmas,, ilgilendi imiz sorulara cevap ararken, düzenli gözlemler yapmay,, gözlemlerden elde edilen tasnif ve çözümlerden geçirerek sonuçlar ç,karmaya ve bu sonuçlar,n ilgilendi imiz sorulara cevap olu turup olu turmad, ,n, karara ba lamay, gerektirir. istatistik ise, gözlemlerin düzenli bir ekilde düzenlenip yürütülmesi, gözlemlerden elde edilen bilgilerin tasnif ve çözümlenmesi ile bunlardan sonuçlar ç,karmada yararlı, olacak teknik ve yöntemler geli tirir. Bu nedenle istatistik, hem teknik hemde yöntemler geli tiren bir bilim, hem de yöntemler toplulu u say,labilir.

istatistik biliminin yerine getirmesi beklenen temel i levleri öyle özetlenebilir:

- nceleme alan,na giren objeleri, ili kileri ve olu umlar, betimlemek.
- nceleme konusu yap,lan durumlar,, olu umlar,, süreçleri ve ili kileri aç,klayarak ilgili ilke genelleme ve yasalara temel olu turmak.
- Gözlenen durumlardan yararlanarak gözlenmeyen ya da gözlenemeyen durumlar hakk,nda gelece e yönelik tahminlerde bulunmak.
- stenen sonuçlar, elde edebilmek için gerekli ko ullar, kontrol olanaklar, geli tirip uygulamaya koymak.

Günümüzde istatistik çal, maya ba vurulmayan herhangi bir alan yok gibidir. Gerçekten de tar,m, t,p, endüstri, kimya, ekonomi, çevre bilimlerinden kalite kontrolüne kadar hemen her alanda ortaya ç,kan sorunlar,n çözümünde istatistikten geni ölçüde yararlan,lmaktad,r. Bugün, endüstriyel ve ticari faaliyetler ve hatta hükümetlerin karar verme süreçlerinde toplanan ve gözlenen verilerden anlamlı, bilginin üretilmesi veya ç,kar,ımas, istatistik yöntemlerin kullan,ımas,n, zorunlu k,lmaktad,r. istatistik yöntemlerin kullan,m,n,n geni lemesiyle, uygulamalı, istatisti in, çe itli alan için özelle mi alt disiplinleri ortaya ç,km, t,r. Örne in, biyoloji, t,p ve ziraat gibi biyolojik

bilimler için biyometri veya biyostatistik, çevre bilimleri için çevresel istatistik, kimya mühendisliği için matematik, ekonomi bilimleri için ekonometri, psikoloji bilimi için psikometri bunlar arasında sayılabilecek bazılarıdır.

Bu nedenle, çeşitli bilimsel ve uygulamalı alanlarda hemen her ölçekte araştırma ve geliştirme çalışmaları, yürüten bilim adamları, araştırmacılar ve yöneticilerin istatistik teknik ve yöntemlerini belirli ölçüde bilmek ve tanımak zorundadır.

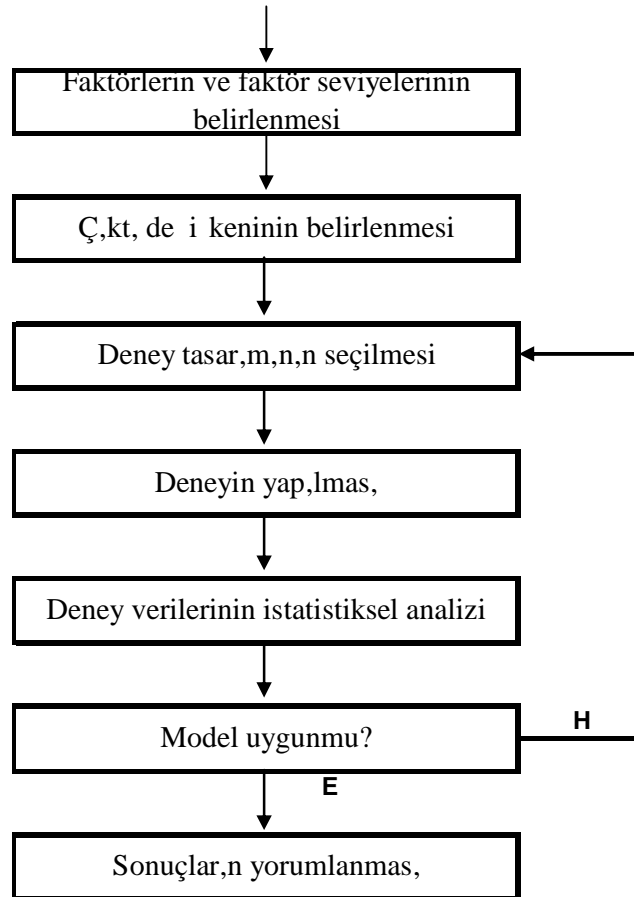
2.3.2. Deney tasarımı, uygulama süreci

Deney tasarımı, uygulama amaçları ilk adımda, problemin tanımlanmasıdır. Bu amaçta deneyin amacı ile ilgili tüm bilgiler toplanarak, deneyin amaçları açık bir şekilde tanımlanır. İncelenecek süreçle ilgili tüm birimlerden gerekli bilgilerin alınması, bu amaçta çok önemlidir. Problemin açık bir şekilde ortaya konması, sorunun en iyi şekilde anlaşılması ve problemin çözümüne katkıda bulunur.

Problem açık bir şekilde ortaya konduktan sonra ilgilenilen sürece etki eden faktörlerin ve bu faktörlerin seviyelerinin tespit edilmesi gerekir. Bu amaçta incelenecek olan faktörlerin hangi seviyelerinde deneme yapılacağı, faktörlerin nasıl kontrol edileceği ve nasıl ölçüleceği belirlenir. Bilimsel çalışmalar genellikle doğrudan parametre tahminleri yapmak, birimlerin belirli özelliklerinin (değişkenlerin) belirli faktörlerden etkilenme biçimlerini doğrudan olarak saptamak, faktörlerin kontrol altına alınması için alınacak önlemleri doğrudan saptamak amacıyla deneyler yapılarak gerçekleştirilmektedir.

Faktörler ve bu faktörlere ait seviyeler belirlendikten sonra süreç hakkında bilgi verecek çözümler, değeri tespit edilmelidir. Çözümler değeri belirlenirken, çözümler değeri keninin ilgilenilen süreç hakkında gerekli bilgiler verdiğinden emin olunmalıdır.

Daha sonraki amaç olan deney tasarımı, seçilmesindeki en önemli kriter deneyin amacıdır. Başlangıçta, deney ile bu başlangıçta, deneyin deneyimi üzerinde etkide bulunduğunu varsayıldığında, başlangıçta, (açıklayıcı, faktör) deneyimlerin sebep-sonuç ilişkilerini ortaya koymak amacıyla yapılan deneysel çalışmalar, deney grupları oluşturulurken deneyin amacına göre hangi deney tasarımı, tekniğinin uygulanacağına karar verilir. Bu tasarımda deney süresinin belirlenmesi, deneysel çalışmalar, yapan uygulayıcıya bağlı olarak deneyimlenebilir. Ancak deneysel çalışmalar, yalnız sonuçlar ortaya koyabilecek bir deneyle deney düzenleme mantığına uygun olarak yürütülmesi gerekmektedir. Deney tasarımı, uygulama süreciematik olarak ekil 2.1'de gösterilmektedir.



ekil 2.1. Deney tasarımı, uygulama süreci (Demir 2004)

Uygulanacak deney tasarımı, tekniği belirlendikten sonra seçilmiş olan deney tasarımı,na göre deneyler yapılır. Deneyin yapılması, amaçlarındaki en önemli nokta deneyin planlanan çerçevede yürütülüp yürütülmediğinin gözlemlenmesidir. Bu amaçta yapılacak olan deney hataları, deneyin geçerliliğini yitirmesine neden olur. İyi bir planlama deneyin başarısını, açısından çok önemlidir. Deneyler yapıldıktan sonra elde edilen deney verileri deneyden objektif sonuçlar çıkarmak amacıyla istatistiksel yöntemlerle değerlendirilir. Veri analizi için kullanılan bir çok paket program mevcuttur (SAS, SPSS, MINITAB vb.). Verilerin yorumlanmasında kullanılan en önemli tekniklerden birisi varyans analizidir. Varyans analizi sonucunda ilgilenilen faktörlerin çıkartılması üzerinde etkili olup olmadığı tespit edilir. Varyans analizinin sonuçlandırılması uygulanan modelinin uygunluğuna bağlıdır. Bu nedenle modelin uygunluğunun kontrolü için hata analizi yapılması gerekir. Veri analizi gerçekleştirildikten sonra deneyi yapan kişi istatistiksel sonuçları yorumlamalıdır. Bu amaçta grafik yöntemleri yararlı bir araçtır. Deney sonuçlarının geçerliliğini teyit etmek üzere uygunluk testleri de gerçekleştirilir. Deneyler tasarlanırken toplanan verilerde yapılabilecek hatalar nedeniyle deney sonuçlarının gerçek deney sonuçlarından saptamak mümkün olmayabilir. Özellikle kontrol altındaki deneysel çalışmalarında da hata kontrol altına alınmaz ise varsayımların doğruluğu olarak sağlanamaz. Olayla ilgili parametre tahminlerinde ve verilen kararlarda tutarlılık azalır. Gerçek parametre ile tahmin edilen parametrenin farklılaşması, yanlış sonuçları veren veriler hata olarak adlandırılır.

Kimya endüstrisinde yapılan araştırmaların sonuçları, dikkatli hata kavramlarının etkisi altındadır. Çalışmalar sonucunda meydana gelebilecek hataların tümünü, ya da deneylerin gerçekleştirilmesi esnasında, ya da kurulacak sistemlerin çelişkili şartlarda çalıştırılması sırasında ortaya çıkabilir. Bu hataların çok iyi bir şekilde analiz edilip, ortaya çıkarılması önem arz etmektedir. Bu şekilde ortaya çıkan hatalar, şu şekilde sınıflandırabiliriz.

- Araştırmacıdan kaynaklanan deneysel hatalar
- Deney düzeninden kaynaklanan subjektif ve sistematik hatalar
- Araştırmacı tarafından yapılan hesap hataları,

- Denetleme ve dikkatten kaçan, hatta denetlenemeyen faktörlerden meydana gelen rastlantı, hatalar,

Bir deneyin gerçekleştirilmesi görünüşte basit gibi görünse de, planlama amaçlarında elde edilen bulguların analiz edilip sonuçların yorumlanması kadar olan bir süreç söz konusudur. Bu süreçte bulunan adımlar birbirleriyle ilişkili içindedirler. Deneyin planlama amaçlarında bu adımların birbirleri ile olan ilişkilerinin çok iyi incelenmesi gerekmektedir (Montgomery 1996).

Deneyler tasarlanırken, bazı ve bazı deneyler için denemeler veya matematiksel denklemlerle elde edilen sonuçlara örnek adımları verilmektedir. Cevap değişkeni deneye diyebileceğimiz bu büyüklükler, bir deneyde kontrol edilebilen parametreler gibi bazı deneyler sonucunda elde edilebilirler. Cevap değişkenleri doğrudan rakamlar kullanılarak kantitatif olarak ifade edilebilirler.

Deneyler esnasında kontrol edilebilen ve istenen değerlere ayarlanabilen deneylere örnek bazı deneyler (parametreler) denir. Bu deneylere ait seviyeler oluşturulur ve yapılacak deney sayısı, tayin edilir. Deneyler belli bir sistem dahilinde düzenli bir şekilde yapılabileceği gibi, gelişigüzel seçilerek de yürütülebilir. Fakat deneyler sonucunda, matematiksel model geliştirilecekse o zaman, modelin tipine karar vermek gereklidir. Kullanılan alan, fazla olan model türleri, mekanistik ve ampiriktir. Özellikle optimum noktalarının tayininde, özellikle de ortogonal (faktöriyel) deney tasarımı, ampirik, regresyon ve varyans analizlerinin kullanımı oldukça kolaydır.

Yukarıda bahsedildiği gibi deney tasarımı metodları, büyük ilgi alanı olmaktadır. Deney tasarımı istatistik kullanılarak, önemli hale getiren pek çok neden bulunmaktadır. Bunlar aşağıda verilmiştir (Pek vd 1999).

Temel olarak deneyler planlanırken, en kısa zamanda en az masraflarla ve en güvenilir sonuçların elde edilmesi şeklinde olmalı, arzulanır. Fakat bunların gerçekleşmesi her zaman mümkün olmamıştır. Mümkün olan sonuçların doğrulukları, geliştirilmemiş olan istatistiksel yöntemlerin uygulanmaları, sonucu ile mümkün olmuştur. Bütün alanlarda deney tasarımı, kullanılması, önemi saymakla bitmeyecek derecededir. Bu nedenle, yukarıda bu özelliklerden önemli olan sadece birkaç tanesi verilmiştir. Faktöriyel deney tasarımı yöntemleri, kolay bir şekilde uygulanabilmesi için çok iyi anlaşılmalı, gereken istatistiksel özgü bazı temel kavramlar, semboller ve işaretler hakkında açıklanmıştır.

2.3.3. istatistiksel kavramlar

2.3.3.a. Hata kavramı,

Fiziksel büyüklüklere ait ölçü sonuçları, tek bir sayı ile ifade etmek mümkün değildir. Deneme sırasında ölçü ve gözlem hataları, ara tırmacıların dikkatsizliği yüzünden ya da önyargı, veya bilinç dışı etkilenmesinden dolayı yapılmaktadır (Kalps, 1973). Ne kadar dikkatli ölçme yapılsa, ne kadar doğru aletler kullanılsa, hatasız bir ölçme yapılamaz. Ancak hata biliniyorsa ölçme sonucunun bir anlamı olur. Kullanılan metodlar cihazların kalitesi ve deney yapanın bilimsel ve psikolojik durumu elde edilen ölçü sonucunun gerçek değerine yakınlığına etki eden temel faktörlerdir. Yapılacak toplam hata genel olarak iki hata grubunda toplanabilir. Bunlar kaynaklar, önceden belli olan ve hesap yolu ile tayin edilebilen tayin edilebilir hatalar ve kaynakları tanımayan ve zamandan zamana değişen ve deyişik etkenlere göre hesap edilme imkanı bulunmayan tayin edilemez hatalardır. Hata kaynakları, hangi türden olursa olsun genellikle karşılaştırılabilir şekilde karşılaştırılır;

Kullanılacak cihazların yapımları hataları: Her imal edilen cihaz referans standart değildir. Bundan dolayı, bu tip cihazların kalibrasyonları yapılmalıdır. Ölçme sonuçlarının analizi yapılırken hatanın miktarı ve çeşidinin iyi bilinmesi gerekir.

Ölçmedeki hata ölçülen değer ile gerçek değer arasındaki farktan oluşur. Gerçek değer daha doğru ölçme yapan cihazlar ile elde edilir. Genel olarak hatalar üç grupta toplanır;

Sistem veya cihaz içi hatalar

Sistem veya cihaz dışı hatalar

Rastlantı hataları,

Sistem veya cihaz içi hatalar: Tekrarlı ölçmelerde sabit olan veya değişmeyen hatalardır. Bu hatalar imalat esnasındaki fabrika yapım hataları, referans ayar ve kalibrasyon hatalarıdır. Sistem veya cihaz içi hatalar, cihazın mekanik ve elektriksel karakteristiklerinden oluşur. Bunlar sürtünme, histerezis ve çeşitli lineersizliklerdir. Bu hataların olmaması veya azaltılması için cihazın uygun standartlar ile sık sık kalibrasyonunun yapılması gerekir. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir;

S, f, r hatası: Ölçü aletinin s, f, r ayarının hatalı olması, bundan kaynaklanır. Mesela bir voltmeterin bütün ölçmelerde 0.5 v az ölçme yapması, s, f, r ayarının hatalı olduğunu gösterir.

Skala hatası: Bu hata ölçülecek olan işaretin genliğine bağlı olarak uygun kademenin seçilmesindeki ve skalanın lineer olmamasından kaynaklanır. Skala lineer değilse bunun düzeltilmesi gerekir. Düzeltilemez ise her noktadaki hatanın tesbit edilerek ölçü sonuçlarına eklenmesi veya çarpması gerekir.

Cevap zaman hatası: Ölçülen büyüklüğün hızlı değişmesi ve cihazın bu değişimi takip edememesinden kaynaklanır. Bu hata ölçü aletinin mekanik aletinden kaynaklanır.

Yükleme hatası: Ölçü aletinin devreye bağlanmaması, durumunda devrede bir enerji çeker. Bundan dolayı, ölçü aleti devreye ve ölçülen parametreye etki eder.

Sistem veya cihaz dışı hatalar: İnsan ve diğer dış kaynaklı hatalar olmak üzere iki grupta toplanabilir. İnsan kaynaklı olanlar yanlış okuma, yanlış skala seçimi, cihaz ayarının yanlış yapılması, yanlış uygulama ve hatalı hesaplama şeklinde özetlenebilir. Bunların nedeni insanın bilgisizliği psikolojik ve fiziksel yorgunluğu ve dikkatsizliği

olabilir. Bu hatalar insandan insana de i ir. Cihaz,n yanl, ve hatal, kullan,lmas,ndan do an hatalarda bu s,n,fta de erlendirilebilir. Bunlar, önlemek için operatörün bilgili ve dikkatli olmas, sonuçlar,n kantural olmas, d, etkilerden korunulmas, ve cihaz,n uygun yerde kullan,lmas, gerekir.

Rastlant, hatalar,: Belirsiz nedenlerden dolay, ortaya ç,kan hatalard,r. Rastlant, hatalar, özellikle tekrarlı, ölçme yap,lmas, durumunda ortaya ç,kar. Bunlar,n belirlenmesi oldukça zordur. Bunlar statik yolla belirlenir. Endüstrinin en çok kar ,la t, , ve giderilmesi zaman ve paraya dayal, olan raslant, hatalar,na örnek olarak ölçü aletinin, ölçülecek cismin, d, çevrenin ve gözlemcinin ölçme s,ras,nda önlenemeyen de i imi verilebilir. Bu de i imler beklenmedik bir anda kendini göstererek, istenmeyen hatalara sebebiyet verebilmektedir. De i ken ad, verilen bu etkenler; denetlenebilir, denetlenemez veya rastlant, de i kenleri ekinde 3 grupta toplanabilir. Ara t,rmac, yaln,zca denetlenebilir de i kenleri kontrol edebilir. Bunun d, ,nda kalan hatalar tamamen ara t,rmac,n,n dikkatinden kaçan türdendir. Önemli oldu u halde bilinemeyen veya denetlenemedi i için serbest b,rak,lan de i kenlere öserbest de i kenlerö ad, verilir. Bu de i kenler, e it olmayan miktarlarda ve (\pm) ön i aretlerle de i irler ve analizin kesinli ine etki ederler. Tespit edilemedikleri veya denetlenemedikleri sürece, standart sapman,n büyük olmas,na ve sonuçlar,n güvenilirlik düzeyinin daima üpheli olmas,na neden olurlar (Özgör 1985).

Bu tip hatalar istatistik biliminin uygulanmas,yla tahmin edilmekte ve deneyler esnas,nda verilen yanl, kararlar en az seviyelere indirilmektedir. Burada ara t,rmac,ya dü en görev; en k,sa zamanda, en az giderle güvenilirlik derecesi yüksek olan sonuçlar, elde etmesidir. Bu hatalar,n giderilmesi de ancak istatistiksel yöntemlerin kullan,lmas, ile mümkün olabilmektedir.Bu hatalar, en aza indirmek amac,yla deney düzenlerken incelenen de i ken üzerinde etkide bulunan faktör de i kenlerin rollerini ve etkinliklerini do ru olarak ortaya koymak için planlama ve uygulamas,nda istatistiksel kurallara uymak gerekir.

2.3.3.b. Temel kavramlar

Popülasyon: Belirli özelliklerdeki cisimlerin (denenen) meydana getirdiği, sonsuz veya sonlu bir topluluğa denir. Bir popülasyonu oluşturan cisimlere örnek olarak deneysel hatalar nedeniyle az veya çok deyimlik değerler alabilen bir analizin sonuçları, veya deyimlik zamanlarda bir reaktörden alınan örneklerle tespit edilebilen ürün konsantrasyonu verilebilir.

Örnek: Bir popülasyonu temsil edecek olan bir miktar cismin meydana getirdiği topluluğa örnek denir.

Parametre: Popülasyon özelliklerinin sayısal olarak ifade edilmesidir. Yani, popülasyonun herhangi bir özelliğini temsil edecek olan rakamlardır.

Denenen: Araştırmacı tarafından gerçekleştirilen analiz sonuçları, her birine denenen denir. Popülasyonu oluşturan cisimlerin her birinde ifade edilebilir.

Rastlantı, örneği: Bir popülasyonu oluşturan cisimlerin seçili durumuna rastlantı, örneği denir. Örneğin; bir grup deney gerçekleştirilirken, bu grubu oluşturan deneyler ya rastgele seçilerek (bir torbadan çekilecek kura sonucu elde edilen sırası sonucu) veya önceden oluşturulmuş deney sırası, deyimlik tirmeden yapılır (Tokkan 2008).

2.3.3.c. Ortalama, varyans, standart sapma, serbestlik derecesi

Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı, yapıldığında faydalanılan bir çok faktör vardır. Bu faktörlerin iyi tahvil edilebilmesi için aşağıdaki kavramları anlaması gerekir.

Popülasyon Ortalaması: Yapılan denemelerde elde edilen ölçüm değerlerinin ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$) toplam deney sayısı, n oranıdır.

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (2.1)$$

Mode (tepe) de eri: Bir istatistik serinin en büyük frekansa sahip olan de eri olarak tan,mlan,r. En fazla tekrar eden de eridir. Özellikle verilerin simetrik olarak da ,lmad, , durumlarda bilgi aktar,c, olarak kullan,l,r.

$$MOD = L_1 + c \left(\frac{D_1}{D_1 + D_2} \right) \quad (2.2)$$

L_1 = Mod s,n,f, alt s,n,r

c = S,n,f Aral, ,

D_1 = Mod s,n,f, frekans, ile bir önceki aras,ndaki fark

D_2 = Mod s,n,f, frekans, ile bir sonraki aras,ndaki fark

Medyan (ortanca): Bir serideki bütün de erleri küçükten büyü e do ru s,ralayarak bir dizi olu turulursa, denenenlerin say,s, tek olmas, durumunda tam ortada yer alan ve seriyi iki e it parçaya ay,ran de er medyan olarak tan,mlan,r. Bu dizinde, say,lar,n yar,s, orta de erden büyük, yar,s, küçüktür. E er denenenlerin say,s, çiftse, ortanca iki orta de erin ortalamas,d,r.

$$\text{Medyan} = L_1 + c \left(\frac{\sum f_i}{2} - bf - 1 \right) / fm \quad (2.3)$$

L_1 = Medyan s,n,f, alt s,n,r,

c = S,n,f Aral, ,

$bf-1$ = Bir önceki birikimli frekans

fm = Medyan s,n,f, frekans,

Varyasyon genişliği: Bir örnekte yapılan deneme sonuçlarından en büyük olan (X_{\max}) ile en düşük olan (X_{\min}) arasındaki farktır.

$$\text{Varyans genişliği} = X_{\max} - X_{\min} \quad (2.4)$$

Genel Varyans: Örnek içinde denemeler sonucu elde edilen her bir sonuçtan, aritmetik ortalamanın çıkarılmasıyla elde edilen sayıların kareler toplamının alınmasıdır.

$$\begin{aligned} \text{Varyans}(S) &= (X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \dots + (X_n - \bar{X})^2 \\ S &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Varyans ortalaması, (kareler ortalaması): (5) denklemin sonucunda elde edilen varyans değerinin serbestlik derecesine bölünmesi sonucu elde edilen değer, kareler ortalaması, veya varyans ortalamasıdır.

$$S^2 = \frac{S}{n-1} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (2.6)$$

Standart sapma: istatistiksel analizde büyük önemi olan bir ölçüdür. Standart sapmanın temelinde sapma kavramı yatmaktadır. Sapma, değerlerin ortalama değerden (ortalama) ne kadar uzaklaştığını ölçümüdür. Sonuç olarak, standart sapma da, varyansın pozitif kareködür.

$$SS = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (2.7)$$

Aritmetik Ortalama'nın Standart Sapması: Aritmetik ortalama'da oluşan hatanın belirlenmesi için bulunur.

$$S_{\bar{x}} = \frac{SS}{\sqrt{n}} \quad (n = \text{tekrar say, s.}) \quad (2.8)$$

Serbestlik Derecesi: Bir örnekte elde edilen sonuçlar değerlendirilirken, övaryans analiziö yapmak zorundadır. Bu analiz sonuçlarına göre, örnek içinde yer alan parametre değerlerinin ne derece etkin olabileceği ortaya çıkarılabilmektedir. Bundan başka, ikinci öneme sahip olan değer de serbestlik derecesidir. Serbestlik derecesi bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin bir ölçüsüdür.

Bir örnekte bir parametrenin veya diğer de i kenlerin serbestlik derecesi bulunurken dikkat edilmesi gereken hususlar şu şekilde açıklanabilir. Örneğin, bir örnekte yapılan denemelerin sayısı, önö ile ifade ediliyorsa, o zaman, serbestlik derecesi önö dir. Ortalama varyans hesaplanırken önö yerine ön-1ö kullanılmaktadır. Bunun sebebi; ortalama varyans hesabında diğer bir istatistik değeri olan, aritmetik ortalamanın yer almasından dolayıdır. Bu yüzden; aritmetik ortalama değeri aynı zamanda, elde veriler üzerinde bir sınırlama teşkil eden ön-1ö alınmaktadır. O halde, serbestlik derecesi ön-1ö alınmalıdır. Başka bir ifadeyle; bağımsız veri sayısı, önö, aritmetik ortalamadan dolayı, bir tane bağımlı değeri kenden dolayı, ön-1ö olmaktadır. n adet veri ile k tane grup oluşturulmuşsa serbestlik derecesi şu şekilde genelleştirilebilir.

Genel serbestlik derecesi; n gruptaki deney sayısı, n, gösterdiği için, genel serbestlik derecesi n-1 olacaktır.

$$G_{nSD} = GSD + GASD \quad (2.9)$$

Burada; G_{nSD} , genel serbestlik derecesi; GSD , gruplar içi serbestlik derecesi ve $GASD$, gruplar arası serbestlik derecesidir. Yukarıdaki formülde her bir değer ayrı ayrı hesap edilebilir (Kaptan 1995; Pek vd 1999).

$$GSD = \sum_{j=1}^n (m_j - 1) = \sum_{j=1}^n (m_j - k) = n - k \quad (2.10)$$

$$GASD = k - 1$$

Burada; k, grup say,s,; m_j, gruptaki denenenlerin say,s,d,r.

2.3.3.d. statistiksel da ,l,m kavramlar,

statistiki metotlar,n temelinde, de i ken parametrelerin bir analiz üzerindeki etkisinin k,sa yoldan ve etkin derecede tayin edilmesi yatmaktadır. Bunu yaparken, deneylerde belli bir s,ra takip edilmeli veya rast gele seçim yap,lmal,d,r. Herhangi bir deneyin sonucu önceden bilinmiyorsa ve herhangi bir sonucun meydana gelmesinde tamamen ans faktörü varsa, bu sonuçlar matematiksel olarak örastlant, de i kenö ile ifade edilir. Bir rastlant, de i keninin belirli bir de eri alma (sürekli de i ken) ihtimalinin oldu u matematiksel denkleme östatistiksel da ,l,mö denir.

Sadece; belirli bir de er alabilen sürekli rastlant, de i kenleri için örnek olarak, Binom, Poisson da ,l,m, verilebilir. $+\infty$ ile $-\infty$ aras,ndaki tüm de erleri alabilen sürekli de i kenlere örnek olarak da, Normal da ,l,m, Exponansiyel ve Gamma da ,l,m,lar, verilebilir. Bu teorik da ,l,m,lar, pratik uygulamalar esnas,nda çok az sapma göstermektedir. Bu da ,l,m,lar,n, teknoloji alan,nda, uygulama alanlar, oldukça geni durumdad,r (Çalban 2002).

2.3.3.e. Normal da ,l,m

Normal da ,l,m, ilk uygulamalar,nda do al olaylara oldukça ba ar,l, bir biçimde uyum göstermiştir. Da ,l,m,da uygun anlam,ndaki "normal" ad, da buradan kaynaklanmaktadır. Ancak zaman içinde uygulama alan, geni ledikçe deney ya da gözlemlere konu olan olaylar,n da ,l,m,n matematik yap,s,nda görülen simetriyi

göstermemesi, ilginin simetrik olmayan da, l,mlara kaymas,na sebep olmu tur. Rastlant, de i kenleri ile elde edilen sonuçlar,n de i im de erlerinin göz önüne al,nmas,yla meydana gelen ihtimaliyet dereceleri a a ,daki ekilde gösterilebilir.

$P(X \leq X_1)$ ifadesi; X rastlant, de i keninin X_1 e e it veya küçük olma ihtimaliyetini gösterdi ini dü ünürsek,

$$P(X \leq X_1) = F(X_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{X_1} e^{-\frac{(x-)^2}{2}} dx \quad (2.11)$$

eklinde verilir.

Rastlant, de i keninin, herhangi iki de er aras,na dü mesi durumunda, da ,l,m a a ,daki ekilde ifade edilir:

$$P(X_2 \leq X \leq X_1) = F(X_2) - F(X_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{X_2}^{X_1} e^{-\frac{(x-)^2}{2}} dx \quad (2.12)$$

Pratik uygulamalarda Standart Normal da ,l,m kullan,lmaktad,r. Standart Normal da ,l,m de eri a a ,daki formülle hesaplan,r.

$$Z = \frac{X -}{\sqrt{2}} \quad (2.13)$$

Standart Normal da ,l,m,n kullan,lmasy,la, rastlant, de i kenini a a ,daki ekilde tan,mlanabilir.

$$P(Z_2 \leq Z \leq Z_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{Z_2}^{Z_1} e^{-z^2/2} dz \quad (2.14)$$

Standart Normal dağılımı, şekil 2.3'de gösterilmiştir. X eksenini ile e ri arasında kalan bölgenin toplam alanı 1'dir. Sonsuz sayıda denenen de i kenlerin ortalama değerleri, (μ) popülasyon ortalaması, vermektedir. Sonlu sayıda denenen de i kenlerinin de eri olan aritmetik ortalama (\bar{X}), aynı zamanda popülasyon ortalamasına yaklaşıklıkta de erdedir. Aynı şekilde; popülasyon varyansı, (σ) da, örnek varyansı, (S) ile yaklaşıklıkta de ere sahip olmaktadır.

Rastlantı hataları, aslında birçok küçük hatanın birikimi olduğu için, bu küçük hatalar normal dağılıma uymasalar da, rastlantı hatalarının toplamı olan deneysel hata Central limit teorisine göre Normal dağılıma uyarlar (Özgör 1985).

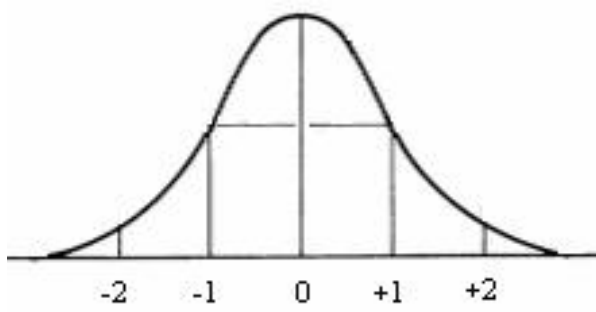
Ayrıca, verilen standart normal dağılım ve normal dağılım e rileri incelendi i zaman deneme değerlerinin dü tülmesi, n,rlar a a ,da gösterilmiştir.

%68'de $\mu - \sigma$ ile $\mu + \sigma$ arasında

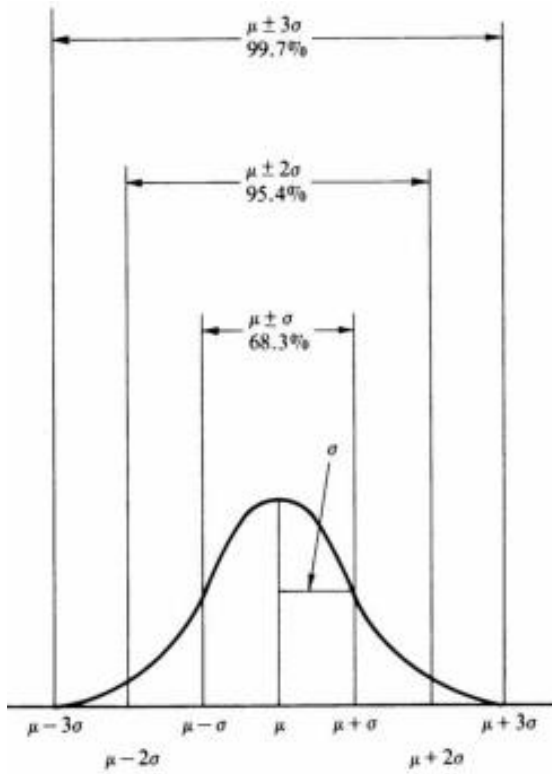
%95'de $\mu - 2\sigma$ ile $\mu + 2\sigma$ arasında

%99,7'de $\mu - 3\sigma$ ile $\mu + 3\sigma$ arasında

oldu u görülür. şekil 2.4'de $\mu - 2\sigma$ ile $\mu + 2\sigma$ s,n,rlar, d, ,na dü en bir deneme de eri bulma ihtimali hemen hemen yok gibidir.



ekil 2.2. Standart normal da ,l,m e risi (Özgör 1985)



ekil 2.3. Normal da ,l,m e risi (Özgör 1985)

2.3.3.f. F-da ,l,m,

Normal da ,l,m gösteren iki popülasyon için, parametre de erleri μ_1, σ_1 ve μ_2, σ_2 olsun. Her popülasyondan bir örnek al,nd, ,n, varsayal,m, o zaman denemesi yap,lan n_1

ve n_2 de erlerine tekabül eden varyanslar S_1 (serbestlik derecesi $\nu_1 = n_1 - 1$), S_2 (serbestlik derecesi $\nu_2 = n_2 - 1$) ve F de eri (rastlant, de i kenî);

$$F(\nu_1, \nu_2) = \frac{S_1^2 / \nu_1}{S_2^2 / \nu_2} \quad (2.15)$$

olarak tan,mlan,r. E er $\nu_1 = \nu_2$ ise, F de eri, $F = S_1^2 / S_2^2$ olacakt,r. Denemeler sonucunda varyans analizi için, F da ,l,m, yukar,daki formül kullan,larak hesaplan,r.

Bu iki varyans,n ayn, popülasyon varyans, σ^2 ,n iki ayr, tahmin de eri olup olmad,klar,n, denemek için a a ,daki denklemlerden faydalan,lmaktad,r.

- 1) $S_1^2 / S_2^2 \geq F_{\alpha}$ de eri ise %100 α yan,lma ihtimaline kar ,l,k S_1 ve S_2 ayn, bir σ varyans,n,n iki ayr, tahmini de erini gösterir.
- 2) $S_1^2 / S_2^2 < F_{\alpha}$ de eri ise %100 $(1-\alpha)$ do rulama ihtimaline kar ,l,k S_1 ve S_2 ayn, bir σ varyans,n,n iki ayn, tahmini de eridir (Özgör 1985; Çalban 2002).

Di er bilim dallar,nda oldu u gibi özellikle kimya mühendisli inde de, güven s,n,r,na kar ,l,k gelen α de eri, deneylerde belli bir hata de erini gösterecek ekilde seçilebilir. Bütün deneylerin hassas yap,labilece i ortamlarda, bu s,n,r de eri oldukça küçük seçilebilir. Fakat, farklı α de erleri için parametrelerin etkinlik de erleri de i ece inden, α de erini seçerken oldukça dikkatli davran,lmal,d,r. Buna ra men kimya endüstrisinde en çok kullan,lan hata de erleri %1 ile %5 aral, ,ndad,r. Parametrelerin etkinlik derecelerinin dü mesi halinde ise %10 hata s,n,r, kullan,labilir.

Denemelerde istatistiki metotlar kullan, laca , zaman, ortam artlar, n, n deney üzerindeki etkisini dikkate almak gereklidir. Bu bilhassa yap, lacak denemelerin hassasiyeti aç, s, ndan önemlidir. ayet, ara t, rmac, elde etti i sonuçlar, n hassasiyetine güveniyorsa hata derecesini %1 olarak seçebilir. %1 hata ile yap, lacak deneyler üzerinde etkin parametre say, s, azalaca , ndan, sistemin çal, ma durumu göz önüne al, narak bu oran %2,5, %5 ve %10 seviyelerine kadar ç, kar, labilir. Ayr, ca konu ile ilgili uygulanan bilgisayar programlar, nda, bilgisayar, n verebilece i karar sayesinde hata oran, n, tespit etmek mümkün olabilmektedir (Çalban 2002).

2.3.4. Güven aral, ,

Bir sistemde yap, lan denemeler üzerine, denetlenebilen ve denetlenemeyen de i kenlerin etkileri devaml, mevcuttur. Denetlenebilen de i kenlerin etkinlikleri test edilerek karar verilebilir. Bir parametrenin sistem üzerinde etkinlik derecesini kontrol etmek için, göze al, nabilecek hata riski (=güven s, n, r,) önceden tayin edilmelidir.

Güven s, n, r, ara t, rmac, n, n gerçekte do ru olsa bile, yeter güvenlikte bulmad, , için hata riskini reddetmedi ini gösterir. Örne in, güven s, n, r, % 1 al, nd, , zaman, denetim alt, ndaki de i kenlerin popülasyon üzerinde hiçbir etkisi olmad, , halde de %5 olas, l, kla etkili oldu u ortaya ç, kar, labilir. Fakat, üzerinde hiçbir etkisi olmad, , halde %5 olas, l, kla hata yap, larak etkili oldu u sonucuna var, labilir. Hata riski üzerine meydana gelebilecek yan, lma olay, n, iki ekilde aç, klayabiliriz (Özgör 1985):

- 1) 1. tip hata, α riski; %5 olas, l, kla denetlenen de i kenler, popülasyonu gerçekten etkiledi i halde de, ayn, ekilde ara t, rmac, ald, , örne e dayanarak etkili olmad, , yolunda yanl, karar, %5 olas, l, kla vermi olacakt, r.
- 2) 2. tip hata, riski; 1. tip hata riski küçük tutuldu u zaman, denetim alt, ndaki de i kenlerin gerçek etkisinin kaybolma riski () büyük olacakt, r.

Denemelerde hata riskini ortadan kaldırmak için, denemelerin gereken hassasiyetle yapılması, sağlamak, her bir denemeyi birkaç kez tekrarlamak, önemli deneyimleri devamlı kontrol altında tutmak ve ölçü aletlerinin duyarlılığını arttırmak gereklidir.

2.3.5. Varyans analizi

statistik bilim dalında varyans analizi (veya ANOVA), gözlenen varyansın çeşitli kategorilere ayırma yöntemiyle bazı deneyimlerin başka bir deneyim üzerindeki etkisini incelemeye yarayan bir grup modelleme türü ve bu modellerle ilişkili deneyimlere verilen genel isimdir. Bu tür modeller gözlemlenen varyansın çeşitli açıklayıcı deneyimlerin bölmesini incelerler.

Daha doğrusu ANOVA, anakütle ortalamaları arasında fark olup olmadığını saptar. Anova yapılabilmesi için en temel şart, ortalamaları incelenecek olan anakütlelerin varyanslarının aynı olmasıdır. Bu yöntem ilk defa İngiliz istatistikçi ve genetikçi Ronald Fisher tarafından 1920'li ve 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. Pratik problemlerde varyans analizi deneyimler için kullanılır ve deneyim elemanlarına uygulanan şartların sayısı ve nasıl uygulandıklarına göre birkaç deneyim tipinde sınıflandırılmaktadırlar:

Tek yönlü varyans analizi

Tekrarlanan ölçülerle tek yönlü varyans analizi

Faktöryel varyans analizi

Karşılaştırmalı varyans analizi

Çoklu deneyimli varyans analizi

Varyans analizi yapılırken dikkat edilecek önemli noktalar; Normal dağılım gösteren bir popülasyondaki birey sayısı (N), grup sayısı (k) ve gruplardaki birey sayısı (n), her bir bireyin ölçüsü (X)dir. Bu deneyimler bilindiği takdirde popülasyon ortalaması (μ) ve aritmetik ortalama (\bar{X}) kullanılarak aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$X - \bar{X} = (X - \bar{X}) + (\bar{X} - \bar{X}) \quad (2.16)$$

Buradan, popülasyon genel varyans, n , hesaplamak için a a ,daki denklemler kullan,labılır.

$$(X - \bar{X})^2 = (X - \bar{X})^2 + 2(X - \bar{X})(\bar{X} - \bar{X}) + (\bar{X} - \bar{X})^2 \quad (2.17)$$

$$\sum_1^N (X - \bar{X})^2 = \sum_1^k \sum_1^n (X - \bar{X})^2 + 2 \sum_1^k \sum_1^n (X - \bar{X})(\bar{X} - \bar{X}) + \sum_1^k \sum_1^n (\bar{X} - \bar{X})^2 \quad (2.18)$$

Bu denklem üzerinde baz, düzenlemeler yap,larak a a ,daki ekle dönü türülebilir.

$$\sum_1^k (X - \bar{X}) = 0 \quad (2.19)$$

$$\sum_1^N (X - \bar{X})^2 = \sum_1^k \sum_1^n (X - \bar{X})^2 + \sum_1^k n(\bar{X} - \bar{X})^2 \quad (2.20)$$

Popülasyon genel varyans, ($G_n V$);

$$G_n V = G V + GAV \quad (2.21)$$

Burada; $G_n V$, Popülasyona ait toplam varyans; $G V$, gruplar için varyans ve GAV , gruplar aras, varyans, ifade etmektedir.

Toplam varyans de eri; gruplar, n kendi içindeki varyans de erleri (buna kalan varyans veya hata varyans, da denir) ve gruplar aras,ndaki varyans de erlerinin toplam,ndan meydana gelmektedir. Ortalama varyans ve serbestlik dereceleri ise, a a ,daki ekilde hesaplanabilir.

Popülasyon için: ortalama varyans (σ^2), serbestlik derecesi (N-1)

Gruplar içinde: ortalama varyans ($S_{iç}^2$), serbestlik derecesi (k(n-1))

Gruplar aras,nda: ortalama varyans (S_{ara}^2), serbestlik derecesi (k-1)

Yukar,daki aç,klamalardan toplam varyans de eri elde edilebilir.

$$(N-1) \sigma^2 = k(n-1) S_{iç}^2 + (k-1) S_{ara}^2 \quad (2.22)$$

Denklemdede $F = \frac{S_{ara}^2}{S_{iç}^2}$ terimi yaz,ld, ,nda elde edilecek olan türetilmi F de eri;

$$F = \frac{(N-1) \sigma^2 - k(n-1) S_{iç}^2}{(k-1) S_{iç}^2} \quad (2.23)$$

Normal bir popülasyonda σ^2 ve $S_{iç}^2$ terimleri birbirine e it al,narak, denklem a a ,daki ekle dönü türülebilir.

$$F = \frac{(N-1 - N - k)}{(k-1)} \quad (2.24)$$

Bir popülasyonu olu turacak bireyler aras,nda farklı,la malar varsa ve farklı,la ma derecesi yorumlanamayacak türden ise, bundan etkilenen gruplar,n ($\bar{X} - \mu$) de erleri ço alacak, buna ba l, olarak da S_{ara}^2 de erleri de büyüyecektir. Bu durumda popülasyon normal da ,l,m göstermez.

Grup içindeki bireyler aras,nda bu etken sabit olaca ,ndan sonsuz say,daki rast gele sebeplerden ortaya ç,kan farklı,la ma genellikle tesadüflere ba l,d,r. Bu yüzden, bireyler normal da ,l,m göstereceklerdir. Bu durumda $S_{iç}^2$ de erleri, σ^2 ve S_{ara}^2 dan daha küçük

olacak ve F oran, da büyüyecektir. Bu dü ünceye dayan,larak, bir ya da daha çok de i ken etkenlere ba l, olan k tane grup ve m tane alt ve yan grup olu turulmu popülasyonlar,n ayn, popülasyondanm, say,laca , veya ba ,ms,z yani yeni popülasyonlar m, olu turduklar, bu ekilde yarg,lanabilir.

statistikte varsay,m,lar,n test edilmesi ancak varyans analizi ile mümkün olabilmektedir. Bu tip kararlar, alabilmek için, gruplardan al,nan örnekler üzerinde aritmetik ortalamalar, genel ve ortalama varyans de erlerinin hesaplanmas, gerekmektedir. Bu i lemlerin ard,ndan gruplara ait örnekler birle tirilir ve popülasyonu temsil eden bu örnek üzerinden ayn, ekilde aritmetik ortalama, genel ve ortalama varyans de erleri bulunur.

$$G_n V = V^2 \quad (2.25)$$

G V (gruplar içi varyans) ve GAV (gruplar aras, varyans) de erleri de a a ,daki denklemler yard,m,yla hesaplanabilir.

$$G V = \sum_1^k V_i^2 \quad (2.26)$$

$$GAV = \sum_1^k m(\bar{X} -)^2$$

Sonuçlar üzerinde herhangi bir hesap hatas,n,n bulunup bulunmad, , ancak toplam varyans,n hesaplanmas, ile elde edilebilir.

$$G_n V = G V + GAV \quad (2.27)$$

Bütün sonuçlar, de erlendirirken, varyans analiz tablosu (Çizelge 2.1) olu turulur. Her bir de i kenin serbestlik derecesi ve varyans hesaplamalar, yap,l,r. Bu de erlere ba l, olarak, ortalama varyans de erleri elde edilir. Sonuçta, gruplar aras, ve gruplar içi

varyans de erleri kullan,larak, karar üzerinde etkin olan F de erleri hesap edilir. Belli bir güven düzeyindeki F de erleri, çizelgeler yard,m,yla bulunur. Hesaplanm, F de erleri tablodan bulunan de erlerle kar ,la t,r,l,r. ki de er aras,ndaki k,yaslama ile parametrelerin etkinlikleri belirlenir. Daha sonra, varyans analiz tablolar, yard,m,yla matematiksel modeller türetilir. Model yetersiz görüldü ü taktirde de i tirilir ve yeni deneyler tasarlan,r. Bu i lemler, en uygun model elde edilene kadar sürebilir (Çalban 2002).

Çizelge 2.1. Varyans analiz tablosu-1

Parametreler	Serbestlik Derecesi	Ortalama Varyans	F
GAV	k-1	S_{ara}^2	$F = \frac{S_{ara}^2}{S_{iç}^2}$
G V	k(n-1)	$S_{iç}^2$	
Toplam	N-1	σ^2	

2.3.6. Anova tablolar,

Anova tablolar,; regresyon modelinde yer alan her bir terimin, tek ba ,na etkinlikleri ve iç etkile imlerinin etkinlikleri hak,nda karar verebilmek, etkilerin negatif veya pozitif olup olmad, ,n, görebilmek amac,yla olu turulan tablolard,r. Bir Anova tablosu (varyans analiz tablosu) örne i Çizelge 2.2øde verilmi tir.

Çizelge 2.2. Varyans analiz tablosu-2

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplam,	Kareler Ortalamas,
Regresyon			
X_1	1	$b_1 S_{1y}$	$b_1 S_{1y}/1$
X_2	1	$b_2 S_{2y}$	$b_2 S_{2y}/1$
.	.	.	.
X_n	1	$b_n S_{ny}$	$b_n S_{ny}/1$
Saf Hata	$m_0 - 1$	SS_{PE}	$SS_{PE}/ m_0 - 1$
Model Uyu mazl ,	$m - m_0 - n$	SS_{LOF}	$SS_{LOF}/ m - m_0 - n$
Toplam	$m - 1$	Düzeltilmi kareler toplam,	

Model örtogonalö ise, parametrelerin hesap edilmesi ve de erlendirilmesi de kolayla ,r ve ortogonal polinomlar,n kullan,lmas,yla model geli tirilmi se, $X^T X$ matrisi diagonal olur. $X^T X$ hesaplayabilmek için, matris i lemlerine ihtiyaç duyulur.

2.3.6.a. Anova tablosuna ait aç,klamalar

Deneylerde kullan,lan ve deney üzerinde etkisi olan parametreler (X_1, X_2, \dots, X_n) için varyans analizi yap,l,r. Parametrelerin tümü, saf hata, model uyu mazl , ve toplam de er için kareler toplam, hesap edilir. Serbestlik derecesinden faydalanarak da kareler ortalamas, tan,mlan,r.

Her bir parametre için bir (b) de eri tan,mlan,r. (b) de eri kullan,larak gerekli matris hesaplamal, yap,l,rsa;

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (2.28)$$

(b) de erinde yer alan de erler, matris tablosu halinde a a ,da gösterilmi tir.

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ 0 & 0 & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & S_{ii} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & S_{nn} \end{bmatrix} \quad \mathbf{X}^T \mathbf{y} = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ S_{1y} \\ S_{2y} \\ \vdots \\ S_{ny} \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

yaz,lr. (b) de eri (2.29) e itli indeki matrisler kullan,larak hesaplan,r. Denklemdaki mevcut S de erleri için a a ,daki e itlikler kullan,lr (Çalban 2002).

$$\begin{aligned} S_{ii} &= \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 \\ S_{ik} &= \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)(X_{kj} - \bar{X}_k) \\ S_{iy} &= \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)(y_i - \bar{y}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Saf hata: Denemeler esnas,nda yap,labilecek herhangi bir hata, deney sonuçlar,n, yanl, olu mas,na sebebiyet verecektir. Bu nedenle, deneylerde hata oran,n, test etmek için saf hata teriminden faydalan,lr. Saf hata de erinin büyük ç,kmas, deneylerdeki hata oran,n,n yüksek oldu una i aret eder. Bu nedenle ara t,rmac,, deneyler s,ras,nda gerekli hassasiyete sahip olmal,d,r. Saf hataya ait kareler toplam,n, hesaplayabilmek için, en küçük kareler metodu kullan,lr.

$$SS_E = \sum y^2 - \mathbf{b}^T \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2.31)$$

(2.31) denkleminde kullan,lan $y^T Y$ terimi a a ,daki ekilde ifade edilebilir.

$$y^T Y = \sum y^2 \quad (2.32)$$

(2.32) nolu denklem aynı zamanda kareler toplamını gösterir.

M_0 adet y deeri için saf hata varyansı, SS_{PE} hesaplanırsa SS_E deeri iki terime parçalanarak hesap edilebilir.

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \quad (2.33)$$

Uyum eksikliği (lack of fitting=LOF_{eim}): Regresyon analizinde kullanılan LOF_{eim} terimi, elde edilen deney sonuçları üzerinde kuadratik (ikinci mertebe) terimlerin etkin olup olmadığını gösterir. Aynı grup deneyde LOF_{eim} deeri etkin olursa, deney üzerinde ikinci mertebe terimlerinin de etkisinin olabileceği söylenebilir. Aksine, LOF_{eim} terimi etkin değilse o zaman yalnızca birinci mertebe terimleri alınmalıdır.

Düzeltilmiş kareler toplamı: Bir grup deneyde elde edilen sonuçların karelerinin toplamıdır. Kareler toplamını hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılır. (2.28) ve (2.30) denklemleri kullanılarak aşağıdaki şekilde elde edilebilir.

$$b^T X^T y = \frac{\sum_{i=1}^m y_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy} \quad (2.34)$$

Düzeltilmiş kareler toplamı kullanılarak oluşturulacak varyans analiz tablosu aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Varyans analiz tablosu-3

Kaynak	Kareler Toplam,	Serbestlik Derecesi
Regresyon	$\sum_{i=1}^m b_i S_{iy}$	n
Hata	SS_E	m-1-n
Düzeltilmi Kareler Toplam,	$\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy}$	m-1

(2.33) nolu denklemde yer alan SS_{LOF} teriminin ilave edilmesiyle elde edilen varyans analiz tablosu Çizelge 2.4'deki gibi düzenlenir.

Çizelge 2.4. Varyans analiz tablosu-4

Kaynak	Kareler Toplam,	Serbestlik Derecesi
Regresyon	$\sum_{i=1}^m b_i S_{iy}$	n
Saf Hata	SS_{PE}	m-1-n
Model Uyu mazu, ,	SS_{LOF}	m-m _o -n
Düzeltilmi Kareler Toplam,	$\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy}$	m-1

Regresyon Analizleri: Bir sistemde, kontrol elemanlar, tarafından ölçülebilen veya dolayl, olarak hesaplanan fiziksel de i kenler aras,nda daima bir matematiksel ba ,nt, mevcuttur. Ba ,ml, ve ba ,ms,z de i kenler kullan,larak olu turulan matematiksel denkleme öRegresyon modeliö denir.

Fizik ve kimyan,n genel prensiplerinden (maddenin korunumu, enerji korunumu vs.) faydalan,larak ortaya ç,kar,lan modellere öMekanistik modelö denir. Pratikte

kullanılmayacak kadar kompleks olan ve mekanistik modellerin uygulanamadığı, modellerde deneysel model denir. Ampirik modelleri lineer veya lineer olmayan modellerde iki kısma ayrılır. Lineer modeller geliştirilirken matematikte kullanılan Taylor ve MacLaurin serileri gibi fonksiyonlardan faydalanılır.

Örneğin, n tane bağımsız değişkeni olan MacLaurin serisi $(0,0,\dots)$ noktasında aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$y = f(0,0,\dots) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{0,0} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{0,0} x_i x_j + \dots \quad (2.35)$$

Yukarıdaki denklemde iki veya daha yüksek mertebeli kısmi türevler alınmış, zaman, oluşacak yeni denklem aşağıdaki gibi olur.

$$y = f(0,0,\dots) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{0,0} x_i \quad (2.36)$$

Yapılacak deneylerde 1. mertebe lineer modellerin oluşturulması, basit ve bu tip modellerle yapılacak analizlerde kolaydır. Lineer olmayan modellerde, deneysel veriler yeterli derecede açıklanamadığı takdirde tercih edilebilirler. 1. ve 2. mertebe modellerle kurulan matematiksel denklem aşağıdaki gibi oluşturulabilir.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i \quad (2.37)$$

2. Mertebe terimlerinin kullanılmasıyla elde edilen matematiksel denklem aşağıdaki verilen formülle hesaplanabilir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i \quad (2.42)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i (X_i - \bar{X}_i)$$

(2.41) nolu denklemin ikinci formda yazılması, istatistik hesaplamalarında çok kullanılır.

Regresyon denklemleri oluşturulurken denklemdaki her bir de i kenin (b) de erleri ve hata () de erleri hesaplanıp (2.39) denkleminde yerleştirilmelidir. Olu turulan matrislerle hesaplanmasını kolay olabilmesi için, uygulanacak olan matris notasyonları, a a ,da verilmiştir.

En küçük kareler metodu kullanıldığında, zaman, hataların kareler toplamı, de erini azaltan (b) de erleri, a a ,daki notasyonlar kullanılarak matris tabloları, yardımıyla hesaplanır.

$$L = \sum_{i=1}^n (y_i - Y)^2 = (y - Y)^T (y - Y) = (y - Xb)^T (y - Xb) \quad (2.43)$$

(2.43) denklemini, daha basit bir şekilde yazılabilir;

$$L = y^T y - 2b^T X^T y + b^T X^T X b \quad (2.44)$$

denklemini elde edilir. böyle göre kısmi türev alınıp, 0'a eşitlenirse;

$$-2X^T y + 2X^T X b = 0 \quad (2.45)$$

sonucu çıkarılabilir. (2.45) nolu denklemden (b) çekilirse a a ,daki genel denklem elde edilmiş olur.

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (2.46)$$

(2.46) denklemindeki (b) de eri, X ve y matrislerinin çözümleriyle hesap edilir.

Ortogonal polinomlarla model olu turulmu sa, $X^T X$ matrisi diyagonal olaca ,ndan (b) nin kovaryans matrisi a a ,daki gibi yaz,l,r.

$$\text{COV}(b) = \sigma^2 (X^T X)^{-1} \quad (2.47)$$

(2.47) denkleminde kovaryans de erleri s,f,r olur ve buna ba l, olarak (b) de i ken de erleri birbirlerinden ba ,ms,z olarak hesaplan,r (Çalban 2002).

2.3.7. Faktöriyel deney tasar,m,

Endüstriyel proseslerin matematiksel modellenmesi günümüzde iki yöntemle yap,lmaktad,r. Bunlardan ilki kütle ve enerjinin korunum denklemleri, di eri ise ampirik denklemlerdir (deneysel yöntemler). Kütle ve enerjinin korunumuna dayal, modeller, genellikle teknolojik proseslerin ortaya koyulmas, ve optimum tasar,m,n,n yap,lmaz,nda kullan,l,rken; di er yöntem, proses parametrelerinin belirlenmesinde daha çok kullan,l,r. Proses için deneysel olarak bir model tan,mlamak istendi inde öncelikle deneysel tasar,m yap,lmal,d,r. Kabul edilen modele göre uygulanabilecek çok say,da etkili deneyleme metotlar, vard,r. Bunlar öfaktöriyel deneysel tasar,mlarö olarak adland,r,l,r. Faktöriyel deneysel tasar,mlardan baz,lar, tam, iki seviyeli, k,smi, çok faktörlü ve karma ,k tasar,mlar eklinde s,n,fland,r,l,r. Bu deneysel metotlar seçilirken öncelikle belirlenen ba ,ml, de i ken üzerinde etkili olan faktörlerin belirlenmesi gerekir. Daha sonra belirlenmi olan modeli en iyi ekilde tan,mlayacak olan deneysel tasar,m matrisi olu turulur (Özkan 2002).

Mühendislikte kullanılan istatistikî yöntemlerin başında yer alan, 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı, bir deneyde birden fazla de i kenle ve yapılabilecek en az sayıda deneyle sonuçları elde etmek için kullanılan bir tasarımdır. Deney tasarımı aynı zamanda daha önce kullanılan deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serileri tasarımı,nda kullanılması sağlar. 2ⁿ faktöriyel tasarımın kullanılması,nda diğer önemli bir nedendir, kısa bir hesaplama tekni i olan Yates Tekni i nin bu tasarımda uygulanmasıdır. Her bir de i ken yalnız iki farklı seviyede değerlendirildi inden lineer veya parabolik olup olmadığı üzerinde bir sonuçla gidilmesi imkansızdır. Bu zorluğun yenilmesi için, deney aralıkları uygun aralıklarla seçilmesi gereklidir. Bundan dolayı, 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı, ilk adım olarak her bir parametre için uygun aralıklar seçmek gerekir. Bunun için bazı ön denemelerin yapılması, icap eder. 2ⁿ faktöriyel tasarımda, 2ⁿ sayıda deney gerekti i için, deney aralıkları özel bir notasyon ve sıralama ile verilmesi gerekir. Bu sıralama ve notasyona standart düzenleme denir (Montgomery 1976; Massacci *et al.* 1998).

Faktöriyel tasarımda, her parametreye ait alt ve üst düzeyler olmak üzere 2 değer verilir. Burada n rakamı, deneyde kullanılacak parametre sayısını göstermektedir. Deney sonuçlarının analizinde, de i kenlerin mutlak değerleri yerine kodlanmış değerler kullanılır. ki düzeye ait kodlanmış değerlerin aritmetik ortalaması, alındığında, zaman elde edilecek değerlere orta nokta veya merkez noktası denir. Bu tasarım metodunda, de i kenlerin sayısına göre tasarım matrisi ve her bir deneyden elde edilen sonuçlar için de sonuç matrisi oluşturulur. Tasarım matrisinde yer alan (-1) değerleri alt, (+1) değerleri üst düzey denemeleri göstermektedir. Faktöriyel deney tasarımı, metodları uygulanarak gerçekleştirilecek deneylerin, belli bir sistemati e göre de il tamamen rastgele seçilerek yapılması, önemlidir. Deney seçimi leminde uygulanacak en iyi yol kuracak değildir. Burada asıl amaç, ara tırmadan kaynaklanabilecek yanlışlıkların ortadan kaldırılmasıdır.

Faktöriyel tasarımda uygulanacak deneylerin sırasına göre, a a daki örnek matriste gösterildi i gibi olabilir.

$$D = \begin{bmatrix} - & + & \dots & + \\ + & - & \dots & - \\ - & + & \dots & - \\ + & - & \dots & + \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ C \\ AB \\ AC \\ ABC \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

Burada; D, Tasarım matrisi; y, sonuçlar vektörüdür.

D matrisini oluşturan sütunlar deneyde kullanılacak parametre sayılarına göre düzenlenir. (+) ve (-) değerler, her bir parametre için kodlanmıştır, de ere tekabül eder. y sonuç vektörünü oluşturan rakamlar, her bir denemede elde edilen sonuç değerini göstermektedir.

D matrisinin 1 kolonu eklenerek, deney matrisi elde edilir. Örneğin 2^3 deney tasarımı için elde edilecek tasarım matrisi aşağıdaki gibi olur.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & + & - & + \\ 1 & + & - & - \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & - & - & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & - & + \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

Yukarıda oluşturulan X tasarım matrisi, faktöriyel deney tasarımına uygun biçimde oluşturulduğunu için ortogondur. Yani her bir satır, oluşturulan değerlerin birbiri ile çarpımının toplamı daima sıfırdır. Bu ifade, aşağıdaki formül vasıtasıyla gösterilebilir.

$$\sum_{j=1}^m X_{ij} X_{kj} = 0 \quad (2.50)$$

X tasarımı matrisi ortogonal oldu u gibi, aynı zamanda diagonaldir. Yani; diagonal üzerindeki de ğerler s,f,rdan farklıdır, diğer de ğerlerin tümü ise s,f,r'dır.

2.3.8. Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı,

Çok sayıda faktörü içeren problemlerin çözümünde, tam faktöriyel tasarım ile çok fazla sayıda deney yapmak gerekmektedir. Bu durum, çok u kere, deneysel çalışman, n ba lamadan bitmesine neden olur. Deneysel çalışman, n yap, labilirlili ini sa layabilmek için, fraksiyonel faktöriyel tasarım da bir alternatiftir. Çok sayıda parametre aynı anda incelenecekse, faktöriyel deney tasarım, nda 2^n de ğerinin $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ dük fraksiyonlar, al, narak, öFraksiyonel Faktöriyelö deney tasarım, uygulan, r.

Kesirli faktöriyel tasarım, tam faktöriyel tasarımdan dikkatlice seçilmi deneyleri kullanarak bazı bile ik etki bilgilerinin kayb, na kar , n deney sayısı, nda önemli miktarlarda azalma sa lamaktadır. Örne in; 2 seviyeli 7 faktörün tam faktöriyel tasarımda $2^7=128$ deney yerine, kesirli faktöriyel tasarımda $\frac{1}{2} 2^7=64$ deneyle incelenebilmesi kesirli faktöriyel tasarım, n önemini ortaya koymaktadır. Deney sayısı, ndaki gözard, edilemeyecek bu azal, , as, l etkilerin bile ik etkilerle kar, t, r, lmas, ile sa lanabilmektedir. Ayr, ca, bir olay, etkileyen çok sayıda faktör aras, ndan önemli olanlar, n, n kesirli faktöriyel tasarım ile belirlenmesinden sonra, istenirse önemli faktörlerin ayr, nt, l, incelenmesi tam faktöriyel tasarım ile yap, labilmektedir.

Fraksiyonel faktöriyel tasarım, 3 seviyeli faktörler aras, ndaki bile ik etkilerin çok karma , k olmas, nedeniyle, genellikle 2 seviyeli kesirli faktöriyel tasarımlarla s, n, r, l oldu unu belirtilmektedir.

2.3.9. Regresyon denkleminin olu turulmas,

Parametre de erlerinin (b) hesab,: Regresyon denkleminin ,kar,lmas, için, regresyon  a ait genel denklem ve (b) de erlerinin hesaplanabilece i matrislerden faydalan,l,r. Yukar,daki X matrisini örnek olarak alal,m. Bu  kilde, (b) formülünde yer alan matris i lemlerinin yap,lmas,yla, (b₀) ve her bir parametreye kar ,l,k gelen (b₁, b₂,....., b_n) de erleri ayr, ayr, hesap edilerek Matematiksel modeller ortaya ,kar,labilir. Bu modeller üzerine bilgisayar programlar, yap,labildi i gibi, deneylerle ilgili gelecekte yap,lacak ara t,rmalar için de kolayl,klar getirmektedir.

$$S_{ij} = \sum_{j=1}^m (X_{ij})^2 = \sum_{j=1}^m (\pm 1)^2 = m = 2^n \quad (2.51)$$

$b = (X^T X)^{-1} X^T y$ denklemindeki matris i lemleri yap,larak olu turulan çarp,m matrisleri a a ,da verilmi tir.

$$X^T X = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m \\ \dots & & & \\ \dots & & & \end{bmatrix} \quad (X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/m \\ \dots & & & \\ \dots & & & \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

$(X^T X)^{-1}$ ve $(X^T y)$ matrislerinin çarp,m,ndan (b) de erleri elde edilir.

(b₀) de eri sonuç vektörünü olu turan deneylerde elde edilen sonuçlar toplam,n,n, deney say,s,na bölünmesiyle elde edilir. (b₁, b₂,....., b_n) de erleri ise, her bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin dikkate al,nmas,yla hesap edilebilir.

$$b_o = \sum_{j=1}^m \frac{y_j}{m} \quad b_i = \frac{S_{iy}}{m} \quad (2.53)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^m \pm (y_j - \bar{y}) = \sum_{j=1}^m \pm y_j - \sum_{j=1}^m \pm \bar{y} = \sum_{j=1}^m \pm y_j \quad (2.54)$$

Yukarıda verilen formüller 2^2 Faktöriyel deney tasarımı, n, dü ünürsek, (b) de erleri a a ,daki formüllerle hesap edilebilir.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - \\ 1 & + & - \\ 1 & - & + \\ 1 & + & + \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ AB \end{bmatrix} \quad (2.55)$$

$$(X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ \dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

$$(X^T y) = \begin{bmatrix} 1 + A + B + AB \\ (A + AB) - (1 + B) \\ (B + AB) - (1 + A) \\ \dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

(2.55) ve (2.56) nolu matrisler çarpılarak (b) de erleri olu turulur. Çarpma i lemi sonuçları,na göre a a ,daki formüller ç,kar,labilir.

$$b_o = \frac{1 + A + B + AB}{4} \quad b_1 = \frac{(A + AB) - (1 + B)}{4} \quad b_2 = \frac{(B + AB) - (1 + A)}{4} \quad (2.58)$$

Uyum eksikliği (lack of fitting=LOF_{e im}) hesabı: Kodlanmış de erler kullanılarak olu turulan tasarım deneylerinde, yapılan çal,malar, n daha iyi kontrolünü sa lamak

veya kuadratik (2. merteye) terimlerinin etkin olup olmadı, na karar verebilmek için, merkez noktal, deneyler yap,lr. Bu deneyler m_0 defa tekrar edilir. Bulunan sonuçlardan $LOF_{e\ im}$ de eri a a ,daki formül yard,m,yla hesap edilir.

$$LOF_{e\ im} = \frac{m_0 m_1 (\bar{y}_1 - \bar{y}_0)^2}{m_0 + m_1} \quad (2.59)$$

Burada; m_0 , merkez noktal, deney say,s,; m_1 , Faktöriyel tasar,mdaki deney say,s,; \bar{y}_0 , merkezi noktadaki deneylerin ortalamas,; \bar{y}_1 , Faktöriyel deneylerinin ortalamas,d,r.

Varyans analizleri neticesinde $LOF_{e\ im}$ de erinin etkin olmas,, modelin de i tirilmesine i aret eder. Yani, ikinci merteye terimleri etkindir. Böylece 1. merteye model de i tirilir, kuadratik terimlerin yer ald, , 2. merteye model uygulan,r.

Saf hata hesap,: Ara t,rmac,n,n dikkatsizli i yüzünden veya deney üzerinde ön yarg,l, davranmas,ndan, ölçü ve gözlem hatalar,ndan dolay, birtak,m hatalar,n olu mas, mümkündür. Ki isel hatalar d, ,nda, ölçü aletlerinin y,pranmas,ndan veya yanl, ölçüm vermesinden ya da ortam artlar,ndan kaynaklanan birtak,m hatalarda mevcuttur. Bu tip hatalar,n deney üzerindeki etkisi saf hata hesap, yap,larak bulunabilir. Hata oran,n,n yüksek olmas,, deneyin ara t,rmac,dan veya birtak,m sistematik hatalardan kaynakland, ,n, gösterir (Özgör 1985; Draper *et al.*1998).

2.3.10. kinci merteye terimleri için deney tasar,m,

kinci merteye deneylerinin yap,labilmesi için ara t,rmac,n,n öncelikle karar vermesi gereklidir. kinci merteye tasar,mda iç etkile imlerin yer alabilece i gibi, kare terimlerinin de etkisi vard,r. Tasar,mc, bu etkilerin tümünü ele almak zorundad,r. Ek deneyler için yap,lacak tasar,m a a ,da tarif edilen yolla yap,lr.

1. Ek deneyler için yapılacak hesaplamalar ve tasarım matrisinin oluşturulması:

Araştırılacak ek deney tasarımı, yapmadan önce (y,ld,z noktası) değerleri tayin etmelidir. Bu değer uygun seçilerek tasarım ortogonal yapılabilir. Bunun için a a ,daki hesaplamaları yapmak, gereklidir.

$$= \left(\frac{QF}{4}\right)^{1/4} \quad (2.60)$$

$$Q = [N^{1/2} - F^{1/2}]^2 \quad (2.61)$$

Burada; n, deneme sayısı; F, birinci derece faktöriyel deney sayısı; m₀, merkez noktalı deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı, a a ,daki formülle hesaplanır.

$$N = F + 2n + m_0 \quad (2.62)$$

Ek deneyler için tasarım matrisi a a ,da verilmiştir.

$$D = \begin{bmatrix} - & 0 & 0 & 0 & \dots\dots \\ + & 0 & 0 & 0 & \dots\dots \\ 0 & - & 0 & 0 & \dots\dots \\ 0 & + & 0 & 0 & \dots\dots \\ 0 & 0 & - & 0 & \dots\dots \\ 0 & 0 & + & 0 & \dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.63)$$

ikinci derece model için uygulanacak tasarım matrisi (ek deneylerle birlikte) a a ,da verilmiştir.

$$D = \begin{bmatrix} + & - & - & + & + & - \\ + & - & + & - & + & - \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ - & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ + & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0- & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0+ & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (2.64)$$

1. Mertebe Faktöriyel deney parametreleri, 2. mertebe için yapılacak ek deneyler ve iç etkileşimler kullanılarak oluşturulacak genel tasarım matrisi aşağıda verilmiştir.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & + & + & + & 1-c & 1-c & \dots & + & \dots \\ 1 & + & + & - & 1-c & 1-c & \dots & + & \dots \\ 1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1- & 0 & 0 & & c^2 - c - c & & \dots & 0 & \dots \\ 1+ & 0 & 0 & & c^2 - c - c & & \dots & 0 & \dots \\ 1 & 0- & 0 & & -c & c^2 - c & \dots & 0 & \dots \\ 1 & 0+ & 0 & & -c & c^2 - c & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & & -c & & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & & -c & & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & & -c & c^2 - c & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & & -c & c^2 - c & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & & -c & & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & & -c & & \dots & 0 & \dots \\ 1 & \dots & \dots & & -c & & \dots & 0 & \dots \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

İkinci mertebe terimleri kullanılarak oluşturulan X matrisinde yer alan (c) değerleri aşağıdaki formülle hesaplanır.

Faktöriyel deney tasarımı, yukarıda anlatılanlar, tam olarak kontrol edilebilir ve üzerinde çeşitli kararlar verilebilecek tablolar olan Anova tabloları, genel olarak Çizelge 2.5'teki gibi olur.

Çizelge 2.5. Faktöriyel tasarım metoduna uygun anova tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı,	Serbestlik Derecesi	Kareler ortalaması,	F
Parametreler				
X_1	$m_1 b_1^2$	1	$m_1 b_1^2$	$m_1 b_1^2 / S_E^2$
X_2	$m_1 b_2^2$	1	$m_1 b_2^2$.
.
.
X_n	$m_1 b_n^2$	1	$m_1 b_n^2$.
İkinci mertebeli terimler				
X_1^2	$b_{11} S_{(n+1)y}$	1	$b_{11} S_{(n+1)y}$.
.	.	.	$b_{22} S_{(n+2)y}$.
.
X_n^2	$b_{nn} S_{(2n)y}$	1	$b_{nn} S_{(2n)y}$.
				.
Ç Etkileşimler				
X_{11}	$b_1 b_2 S_{(2n+1)y}$	1	$b_1 b_2 S_{(2n+1)y}$.
.
.
X_{nn}	$b_{n-1} b_n S_y$	1	$b_{n-1} b_n S_y$.
Saf Hata	SS_{PE}	$m_0 - 1$	$SS_{PE} / m_0 - 1$.
Model Uyumsuzluğu	Fark1	Fark2	Fark1/Fark2	.
Toplam	$\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N y_i^2}{N}$	N-1		

Çizelge hakkında verilmesi gereken kararlar aşağıdaki gibidir.

- 1) Hata riski dikkate alınarak F_{α} değeri bulunur.
- 2) Kaynak k,sm,nda yer alan değerler için hesaplanmış olan F_{α} değerleri, (1)de bulunan değerlerle karşılaştırılır.
- 3) Hesap edilen F_{α} değeri büyük ç, karsa parametre etkindir. Küçük olduğu durumda ise etkisizdir.
- 4) $LOF_{e_{im}}$ değeri etkin ise kuadratik terimler dikkate alınmalıdır.
- 5) Model uyumsuz, etkin değilse 1. mertebe model uygulanır. Aksine, etkin olduğu takdirde iç etkilemler ve kuadratik terimlerin yer aldığı, ikinci mertebe bir modelin geliştirilmesi gereklidir.
- 6) Daha fazla parametrenin etkin olması, isteniyorsa, hata riskinin değeri yüksek tutulabilir. Fakat yine de kimya sektöründe uygulanan hata risk oranı, %5'i geçmemelidir.
- 7) Hata oranı, yüksek ç, karsa, deneyler yeniden tekrar edilmelidir. Pratikte istenen hata oranının minimum olmasıdır.
- 8) Sistemde hata oranının olup olmaması, merkez noktalı deneyler sonucunda da ortaya çıkabilir. Merkez noktalı deneyler, parametrelerin orta değerleri kullanılarak yapıldığı için, sonuçlar; orta değere tekabül edecek derece ç, kılmalıdır. Ayrıntı bu değerlerden sapmalar varsa, sistemin çalışmasında hata riskinin yüksek olduğu söylenebilir (Çalban 2002).

Faktöriyel deney tasarımı,nda Regresyon analizi yapılırken ve Anova tablosu oluşturulurken, birtakım varsayımlar yapılabilir. Varsayımlar aşağıda verilmiştir.

- 1) Deneylerde yapılan hatalar, sadece yapılan deneyin kendisine mahsustur. Diğer hatalar bundan bağımsızdır.
- 2) Deneysel hata, ortalaması sıfıra eşit ve varyansı sabit bir normal dağılımı göstermektedir.

Deneylerde yapılan varsayımların test edilmesi, ancak kalıntı değerlerinin hesaplanması ile mümkün olabilmektedir. Kalıntı değerleri (e_i); deneylerden elde edilen sonuçların, model denklemlerinden elde edilen sonuçlardan çıkarılması neticesinde elde edilir.

Her bir deneye ait sonuçlar (y_i) ve modelden elde edilen sonuçlar (Y_i) değerleri koordinat eksenine üzerine yerleştirildiği zaman, anormal sapmalar meydana gelmiyorsa (yani bir bant oluşmuyorsa), sonuçlar doğrudur ve model uygundur. Sapmalar olduğu zaman model geçersizdir. Yeni bir model elde edilmelidir.

2.3.12. Statistikselleme ile ilgili yapılan çalışmalar

Massumi *et al.* (2002), ortogonal merkezi tasarım, faktoriyel ve fraksiyonel faktoriyel metodların, kullanarak çevresel sularda Cr(VI) ve Cr(III) belirlenmesi konulu çalışmalarında, bu yöntemleri kullanarak tayin ettikleri optimum değerlerde yaptıkları, analitik ölçümlerin klasik yöntemlere göre daha üstün olduğunu tespit etmişlerdir.

Demir vd (2004), yaptıkları çalışmada, bir tekstil işletmesinin boyahanesinde yarıcamaya karar, renk haslatma, etkileyen faktörlerden artırımların etkisini, 2^4 tam faktöryel deney tasarımı kullanarak incelenmiştir. Deney tasarımı,ndan elde edilen veriler istatistiksel olarak analiz edildiğinde uygulanan artırımlardan hiçbirisinin haslatma üzerinde etkili olmadığı gözlemlenmiştir.

Ayan vd (2004), yaptıkları çalışmada krom, z, çamurdan TiO_2 'nin ultrases destekli sülfürik asit liçinginin istatistiksel modellenmesi ve optimizasyonunu incelemiştir. Bu çalışmada ultrases kullanıldığında TiO_2 veriminin %20 oranında arttığı gözlemlenmiştir. 2^{5-1} fraksiyonel faktoriyel design yöntemini kullanarak %90 güven sınırlarında uygun bir model geliştirilmiştir.

Çalban *et al.* (2005), yaptıkları çalışmada, amonyak-amonyum sülfat çözeltisi kullanılarak oksitli bakır cevherinden seçimli bakır liçingini incelenirken 2^n deniyesel

tasarım yöntemi kullanılmı, t.r. Liçing parametresi olarak; amonyak konsantrasyonu, amonyum sülfat konsantrasyonu, liçing süresi ve kat./s.v, oran, seçilmi tir. Amonyak konsantrasyonu ve liçing süresinin bakır liçingi üzerine en etkili parametreler oldu u gözlenmi tir. Maksimum bakır geri kazanım, için belirlenen optimum artlar ise u ekildedir: amonyak konsantrasyonu 2.824 mol.L^{-1} , amonyum sülfat konsantrasyonu 0.236 mol.L^{-1} , kat./s.v, oran, 0.167 g.mL^{-1} , liçing süresi 2 saat.

Bursal, *et al.* (2006), kesikli sabunla ma prosesi için parametrelerin ve optimum çal, ma artlar,n,n belirlenmesi için bir çal, ma yapm, lard,r. Bu çal, mada s,cakl,k, çalkalama h,z,, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_2$ ve NaOH ba lang,ç konsantrasyonlar, parametre olarak eğilmi , sonuç olarak kal,nt, analizi ve istatistiksel teknikler kullan,larak daha uygun ve güvenilir sonuçlar elde etmi lerdir.

Çalban *et al.* (2006), bakır ihtiva eden liç çözeltilerinden Chevreul tuzunun geri kazanım,n,n istatistiksel modellemesini incelemi lerdir. S,cakl,k, pH, kar, t,rma h,z, ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin Chevreul tuzunun çöktürülmesi üzerine etkisini, 2ⁿ faktöriyel tasarım ve ortogonal merkezi tasarım yöntemlerini kullan,larak ara t,rm, lard,r. S,cakl,k, kar, t,rma h,z, ve reaksiyon süresinin en etkili parametreler oldu unu gözlemlemi lerdir.

Lee *et al.* (2006), faktöriyel deney tasarım,n,n,n kulan,ld, , ba ka bir çal, mada da iyon de i tirici reçinelerle çamurlardan a ,r metallerin geri kazanım, incelenmi tir. Çamurdaki toplam metal konsantrasyonunu, reçine ve çözelti fazlar,n,, 30 dakikal,k bir reaksiyon peryodunda de i ik artlarda ölçülmü tür. (Liç reaktifleri: sitrik asit ve nitrik asit; iyon de i tirici reçineler: Amberlite IRC-718 ve IR-120; s,cakl,klar: 50 ve 70°C). Deneysel ve istatistiki analiz sonucunda, çamurdaki a ,r metallerin geri kazanım,nda s,cakl,k ve liç reaktif konsantrasyonu artt,kça çamurda kalan a ,r metal miktar,n,n azald, ,n, tespit edilmi tir.

Ren *et al.* (2008), yaptıkları çalışma, maddelerin, istatistiksel tasarımı metodunu kullanarak nitrik oksitleyen bakteri için fermantasyon şartları, optimize edilmeye çalışılmış ve maksimum oksitleme hızı için $1.86 \text{ g l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $2.04 \text{ g l}^{-1} \text{ NaNO}_2$, $0.2 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $0.2 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$, $0.1 \text{ g l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$, $0.1 \text{ g l}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $0.01 \text{ g l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ortamında en iyi oksitlenme hızına ulaşılmıştır.

Bari *et al.* (2009), palmye yağından sitrik asit üretimi için istatistiksel deney tasarımı, uygulayarak optimum şartları bulmak için bir çalışmayı yapmışlar ve optimum ortam içeriğini %6,4 (w/w) sakkaroz, %9 (v/w) mineraller (Zn, Cu, Mn, Mg) ve %15,5 (v/w) inokulum şeklinde oldu ğunda maksimum sitrik asit üretildiğini ($337,94 \text{ g/kg}$ kuru palmye) tespit etmişlerdir.

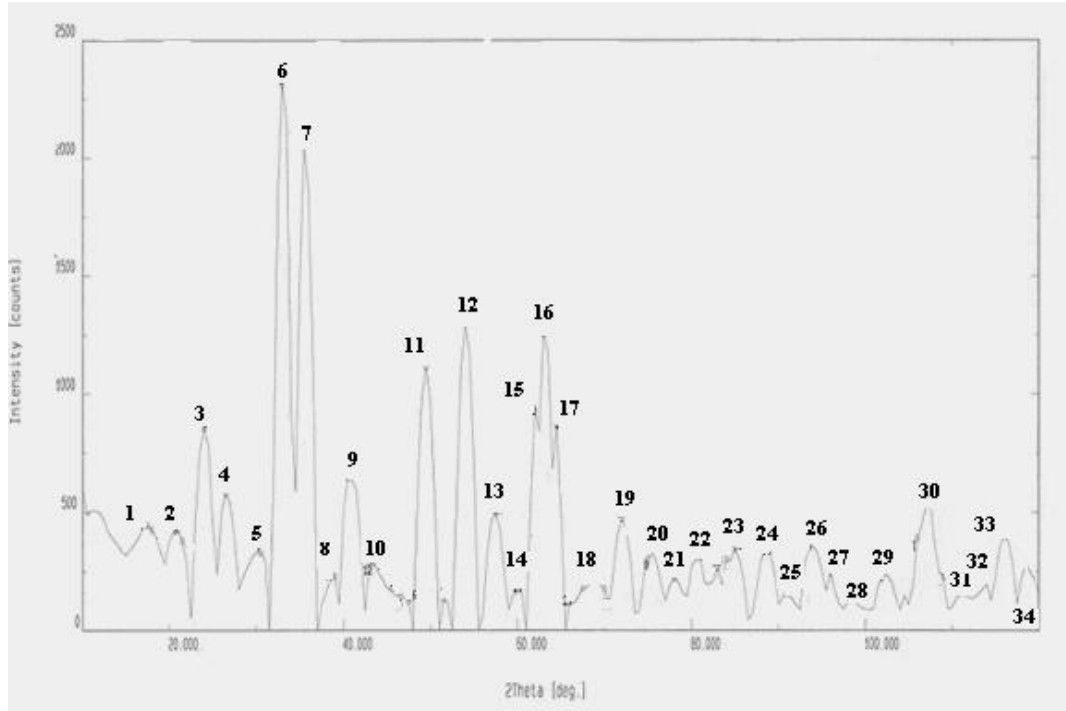
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması,

Çalışmamızda kullanılan, m, z pirit külü, Eti Maden Genel Müdürlüğüne ait Bandırma Boraks ve Asit Fabrikalarından temin edilmiştir. Temin edilen katman, laboratuvar ortamında ince bir şekilde yayılarak yeterli bir süre bekletildikten sonra polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir. Pirit külünün kimyasal analizi, standart gravimetrik, volumetrik ve A.A.S analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Katmanın kimyasal bileşimi, Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Pirit külünün kimyasal analizi

Bileşen	Pirit külü (%)
Fe	60,30
Cu	0,54
S(toplam)	1,11
S(yanabilen)	0,50
Zn	0,28
Co	0,18
As	0,05
Pb	0,01
Ni	0,01
Mn	<0,1
Au	0,0001
Ag	0,00085
SiO ₂	7,9
Al ₂ O ₃	1,1
MgO	0,3
CaO	0,2
K ₂ O	0,1
P ₂ O ₃	<0,1



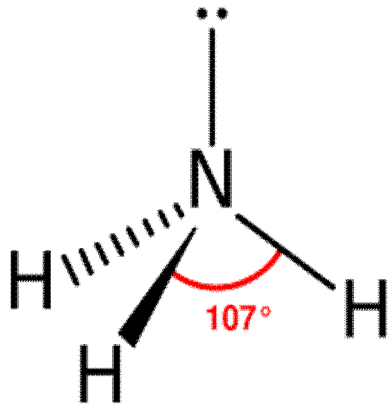
ekil 3.1. Pirit külünün X-ray analizi

Pik No		Pik No		Pik No	
1	FeS	13	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃	25	FeO
2	CuO	14	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃	26	FeO
3	CuSO ₄	15	ZnO	27	FeO
4	PbSO ₄	16	FeO	28	FeO
5	Fe ₂ O ₃ , FeS, PbS, CuS, PbSO ₄	17	CuS	29	FeO
6	Fe ₂ O ₃ , ZnO	18	FeO, Fe ₂ O ₃	30	FeO
7	CuO	19	ZnO	31	FeO
8	FeS, CuO	20	FeS	32	FeO
9	FeO	21	FeO	33	FeO
10	PbS	22	FeO	34	ZnO
11	ZnO, PbO, FeS	23	FeO		
12	ZnO, FeO	24	CuS		

3.2. Amonyak

Amonyak; formülü NH_3 olan; azot ve hidrojenlerden oluşan renksiz ve keskin ve hoş olmayan kokuya sahip bir gazdır. Suda çözüldüğünde zaman ortama ve OH^- iyonu verir ve zayıf baz özelliği gösterir. Gazlaşma gizli ısı, çok yüksek olduğundan sanayi tesislerinde soğutucu madde olarak da kullanılır. Moleküler ağırlığı, 17,0304 g/mol, 1 atmosfer basıncında kaynama noktası, $-33,34^\circ\text{C}$ ($239,81^\circ\text{K}$) dir. -78°C 'de donduğundan normal şartlarda gaz halinde bulunur. Moleküler şekli üçgen piramittir.

Amonyak, gübre, ilaç, boya, parfüm gibi maddelerin sentezlenmesinde ilk amaçta kullanılmaktadır. Amonyak, ayrıca temizlik maddelerinde de kullanılır. Amonyak canlılar için zehirli bir maddedir, kullanılırken dikkat edilmesi gerekir. Amonyak kovalent bağlı bileştir. Molekülleri polar olduğundan su içinde yüksek oranda çözünür. Amonyak molekülleri kendi aralarında olduğu gibi su molekülleri ile de zayıf hidrojen bağları oluşturur. Bu sebepten, suda çok çözünür. 1 atm basınç ve 0°C 'de 1 litre suda 1300 litre, 20°C 'de ise 700 litre amonyak çözünür. Normal şartlarda doymuş amonyak çözeltisi %34'dük olup, yoğunluğu $0,88 \text{ g/mL}$ dir.



Günlük hayatta kullanılan amonyak %10 oranında sulu bir eriyektir. Amonyak oksijenle yakıldığında su ve serbest azot meydana çıkar. Havagazı ve kömür fabrikalarında, amonyak ikinci dereceden bir ürün olarak elde edilir. Bugün, endüstride hava azotundan sentetik

olarak amonyak sa lanmaktadır. Bu yöntem Alman kimyac,s, Haber taraf,ndan bulunmu ve Cari Bosch taraf,ndan uyguland, , için Haber-Bosch yöntemi diye isimlendirilmi tir.

Hayvan cesetlerinin ve bitkilerin bozulup çürümesinden olu an amonyak belli belirsiz bir oranla havada da bulunur. nsan ve hayvanlar,n vücudunda, proteinlerin parçalanmas,yla devaml, olarak amonyak meydana gelir. Bu amonyak idrarla d, ar, verilir. Havadaki çok az oranda amonyak, yukarda de inmi oldu umuz, gibi hayvansal ve bitkisel proteinlerin çürümesiyle yay,lmaktadır.

Amonyak endüstride son derece önemli ve yayg,n ölçüde kullan,lan bir maddedir. Yapay gübre olarak kullan,ld, , gibi, basmac,lakta, soda yap,m,nda, so utma i lerinde amonyaktan yararlan,lr. Renksiz, keskin kokulu, gözleri yakan ve ya artan, yak,c, lezzetli amonyak gaz,n,n tam bile imi, ilk kez 1785 y,l,nda Bertholler taraf,ndan aç,klanm, t,r.

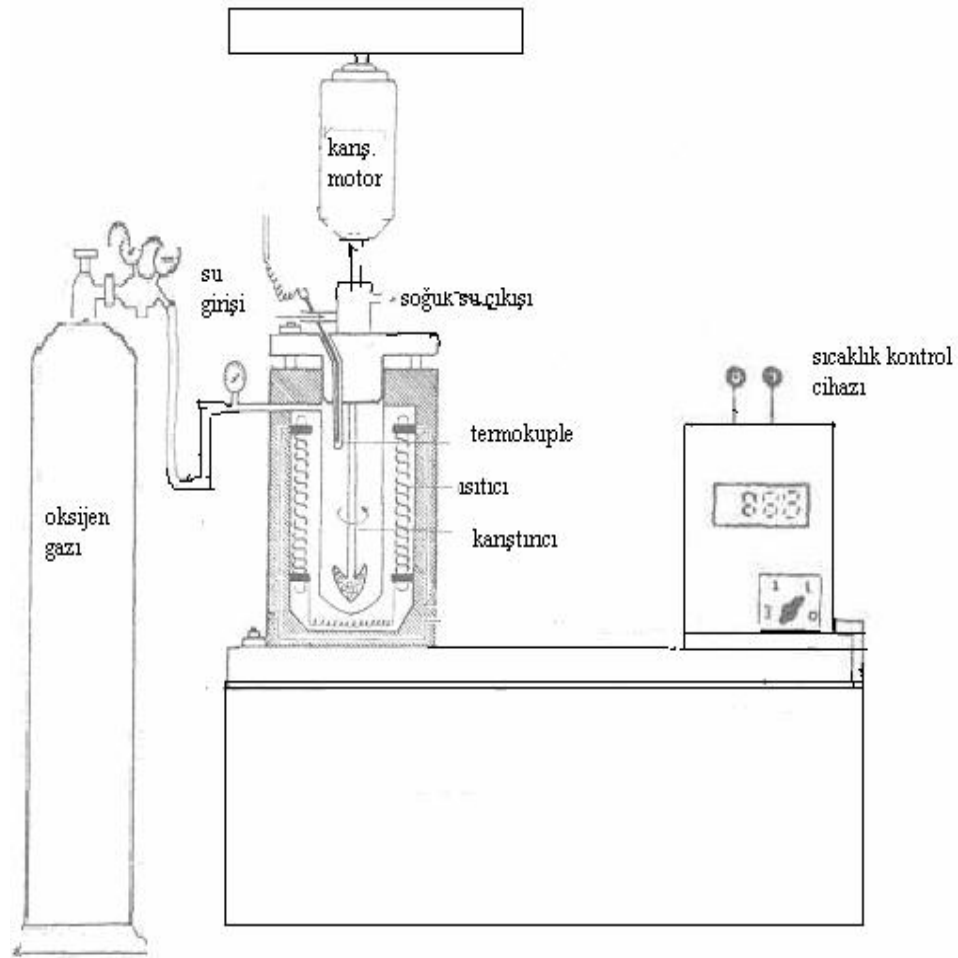
Amonyak çözeltisi, gümü tak,m,lar,n temizlenmesine, kuma lekelerinin ç,kar,lmas,na yarar. T,pta yak,c, olarak kullan,lr. Bir bardak suya damlat,lan birkaç damla amonyak en ileri ölçüde sarho lu u giderir. Amonyak gaz,, asitlerle birle erek alkalik tuzlar,n bütün özelliklerini ta ,yan buharla m, maddeler verir.

3.3. Liçing Deney Sistemi

Pirit külü, kükürdün giderilmesi ve bak,r,n kazan,lm, için, liç i lemine tabi tutulmu tur. Liçing i leminde incelenecek parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.2øde verilmi tir. Liçing deneyleri; sisteme d, ar,dan saf O₂ gaz,n,n verilebildi i ve s,cakl,k kontrolünün yap,labildi i 1000 mL lik otoklavda gerçekte tirilmi tir.

Çizelge 3.2. Pirit kükündeki kükürdün ve bakırın liçine ait parametreler ve parametre değerleri

DEĞERLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X ₁ : Süre (dk.)	60	120	90
X ₂ : Toplam Basınç (bar)	10	15	12.5
X ₃ : Oksijen Basınç (bar)	3	5	4
X ₄ : Kat/Sıvı Oran (g/mL)	1/5	1/3	4/15
X ₅ : NH ₃ Konsantrasyonu (%)	3	5	4



ekil 3.2. Liç ileminin yapıldığı deney düzeneği

3.4. Liçing Deneylelerinin Yapılması

Liçing deneylelerinde, sulu amonyak çözeltilisi ve oksijen gazı kullanılmaktadır. Çözme işleminde önce otoklav içerisinde belirli konsantrasyonda hazırlanmış olan sulu amonyak çözeltilisi ile gerekli miktarda pirit külü konmuş ve otoklavın kapağı kapatılmıştır. Daha sonra ortama, önceden belirlenmiş olan miktarda oksijen gazı gönderilmiştir. Kısa sürede ortamın istenen sıcaklığına ve toplam basınca ulaşılması sağlanmıştır. Deneylenen artıklar sağlanınca, karıştırma sistemi devreye sokularak deney başlatılmıştır. Deney tamamlandıktan sonra, çözelti muhtevassüzülmüş ve katı kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra çözeltide gerekli analizler yapılmıştır.

3.5. Briketleme için Kullanılan Bazı Ürünler

Kalsiyum hidroksit; sönmemiş kirece su ilave edilmesiyle elde edilen kimyasal bileşiktir. Kristal beyaz renkli toz halinde bulunur. Suda çözündüğünde, hamurumsu görüntü veren bir alkalidir. Geleneksel adı, sönmüş kireçtir. Kullanım alanları, bunlardır:

- Su içerisindeki atıkların temizlenmesi ve toprağı nötralleştirilmesinde,
- Asfaltlarda, harç ve beton malzemelerinde,
- Tabaklama endüstrisinde,
- Petrol rafinasyonu endüstrisinde,
- Akvaryumlarda salyangoz, algler ve mercanlar gibi canlıların yaşamaları için biyolojik denge oluşturulmasında,
- Gıdalarda ve alkollü içeceklerdeki
- Diş hekimliğinde tedavi materyali olarak da kullanılmaktadır.

Kalsiyum hidroksit bileşiminin vücutta fazla bulunması halinde bazı riskler ortaya çıkar. Bunlar: Solunum güçlüğü, iç kanama ve yüksek tansiyondur.

Amonyum karbonat; Hamur kabartmada maya olarak kullanılan karbonik asidin amonyum tuzu, ni adıyla kayma . Yarı effaf amonyak kokulu kristalin kitledir.

3.6. Briketleme ve Hidrotermal Yığılma Deneylerinin Yapılması

Pirit kalsinelerine de i ik oranlarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ilave edilerek ½ saat karıştırılmış ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Briketleme ve hidrotermal yığılma i leminde incelenen parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.3. de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Briketleme ve hidrotermal yığılma i leminde incelenen parametreler ve parametre değerleri

DEĞERLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI(0)
X ₁ : % $\text{Ca}(\text{OH})_2$	7	9	8
X ₂ : % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1	3	2
X ₃ : Sıkıştırma basıncı (kg/cm^2)	300	500	400
X ₄ : Pi irme basıncı (bar)	13	15	14
X ₅ : Pi irme süresi (h)	1	3	2

Ancak, briketleme yapmadan önce, yaklaşık %8 oranında su ilavesiyle karışım nemlendirilmiştir. Briketleme i lemi, Çizelge 3.3. de gösterilen Graseby Specac marka hidrolik pres cihazında yapılmıştır.



ekil 3.3. Hidrolik pres



ekil 3.4. Hidrolik preste hazırlanan briketler

Hidrolik preste hazırlanan briketletler, ekil 3.4'de gösterilmiştir. Hazırlanmış olan briketler ekil 3.5'de gösterilen otoklav içerisinde ve otoklavdaki su seviyesinin yukarısında bulunan bir raf üzerine dizilerek su buharı atmosferinde piirilmiştir. Otoklav içerisine, rafın seviyesine çkmayacak kadar su konularak otoklavın kapağı kapatılmış ve sistem sistemi ile sistem sağlanmıştır. Otoklav içerisindeki hidrotermal işlem süresi, otoklavın belirlenen basınç ulaştıktan itibaren başlatılmıştır. Hidrotermal işlem süresi sonunda, otoklavdan çıkarılan briketler etüvde 100°C'de 2 saat kurutulmuştur. Piirme sürecinde oluşan NH_4OH ve katılan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'ün bozunmasından dolayı, otoklavdaki su buharına NH_3 ve CO_2 'de karışım olacaktır.



ekil 3.5. Otoklav

Hem piirilmi hem de piirilmemi olan ve kurutulan briketlerin ezilme mukavemetleri ekil 3.6'de gösterilen AG-IS Shimadzu marka universal test cihazında ölçülmüştür.



ekil 3.6. Üiversal test cihaz,

4. ARA TIRMA BULGULARI ve TARTI MA

4.1. Kükürdün Çözündürülmesinde 1. Mertebe Model Tasar,m,

Liçing deneylerine başlamadan önce, liçing verimi üzerine etkin olabileceği düşünülen beş parametre (liçing süresi, toplam basınç, oksijen basıncı, katı/sıvı oranı, amonyak konsantrasyonu) belirlenmiştir. Daha önce yapılan ön denemelerde, liçing etkinliği az oldu için, tam süspansiyonu sağlamak amacıyla karıştırma hızı, sabit parametre olarak alınmıştır. Denemelere başlamadan önce, karıştırma hızının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda tam süspansiyonun sağlandığı hızı 600 rpm olarak belirlenmiştir ve denemeler bu sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Pirit külü oldukça ince taneli olduğu için, tane boyutu parametre olarak seçilememiştir.

Deneyler öfaktöriyel Deney Tasarım yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Montgomery 1976). Liçing prosesinde etkin olan 5 parametre (liçing süresi, toplam basınç, oksijen basıncı, katı/sıvı oranı, amonyak konsantrasyonu) seçilmiştir olup, 2^{5-1} faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Ayrıca standart sapmayı tespit etmek için de parametrelerin ortalamalarını kullanarak 3 adet merkez noktası, tekrarlı deney yapılmıştır. Parametrelerin alt ve üst sınırlarının belirlenmesinde daha önceden yapılan ön denemelerden ve literatürden faydalanılmıştır. Parametrelerin alt ve üst sınırlarıyla merkez noktası değerleri Çizelge 4.1.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1.1. Kükürdün liçing deneylerine ait deyişkenler ve deeri

DEİŞKENLER	ALT SINIR (-1)	ÜST SINIR (+1)	MERKEZ NOKTASI (0)
X ₁ : Süre (dk.)	60	120	90
X ₂ : Toplam Basınç(bar)	10	15	12.5
X ₃ : Oksijen Basıncı(bar)	3	5	4
X ₄ : Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1/5	1/3	4/15
X ₅ : NH ₃ Konsantrasyonu (%)	3	5	4

5 adet parametrenin dikkate alındı, ve kükürt için yapılan denemelerin $\frac{1}{2} 2^5$ faktöriyel tasarım matrisi ile deney sistemlerine ait cevap deneme sonuçları, Çizelge 4.1.2'de gösterilmiştir.

Çalışmalarında optimizasyon kriteri olarak kükürdün çözünme yüzdesi (Y_S) esas alınmıştır.

$$(\%) \text{Çözünme} = \frac{\text{Çözüntüdeki kükürt miktarı}}{\text{Toplam kükürt miktarı}} \times 100 \quad (4.1)$$

Y_S : liç ilimine ait çözünme yüzdesi

Deney sonuçlarının duyarlılığını artırmak ve sistematik hatalardan etkilenmesini bir ölçüde önlemek amacıyla, deneyler rastgele bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Merkez denemeleri ise, denemelerin başında, ortasında ve sonunda yapılmıştır.

Çizelge 4.1.2 Kükürdün liçingine ait $\frac{1}{2} 2^5$ faktöriyel deney tasarımı, ve sonuçlar,

D. No	Deney süresi (h)	Toplam Bas,nc(bar)	O ₂ Bas,nc,(bar)	K/S Oran, (g/ml)	NH ₃ Kons.(%)	% S Çözünürlü ü
1	1	1	1	1	1	95,75
2	1	1	-1	-1	1	96,21
3	1	1	-1	1	-1	92,39
4	1	-1	-1	1	1	91,00
5	-1	1	-1	1	1	94,10
6	1	1	1	-1	-1	96,32
7	1	-1	1	1	-1	90,75
8	-1	-1	1	1	1	91,57
9	-1	1	1	-1	1	97,71
10	-1	1	1	1	-1	92,28
11	1	-1	1	-1	1	96,64
12	1	-1	-1	-1	-1	89,71
13	-1	1	-1	-1	-1	93,61
14	-1	-1	-1	-1	1	94,82
15	-1	-1	-1	1	1	86,57
16	-1	-1	1	-1	-1	91,46
1*	0	0	0	0	0	95,52
2*	0	0	0	0	0	95,45
3*	0	0	0	0	0	95,98

* Merkez noktal, deney

Yukarıdaki tablodan görüleceği üzere, toplam bas,nc, oksijen bas,nc., amonyak konsantrasyonunun üst s,n,r de erleri ile reaksiyon süresi ve kat./s,v, oran,n,n alt s,n,r de erleri alınmasıyla, en yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek liçing verimi 9.deneyde %97,71 olarak bulunmuştur. Merkez noktal, deneylerde elde edilen sonuçlar, en düşük liç verimi ile en yüksek liç verimi arasında yer almaz, deneylerde hata oran,n,n az olabileceğine işaret etmektedir.

Liçing verimini hesaplayan 1. mertebe komple model ve etkin parametrelili modeli olu turmak amac,yla, verim üzerine etkili ve etkisiz de i kenlerin belirlenmesi için, varyans analiz tablosu olan ÷Anova Tablosuö haz,rlanm, t,r. Sistem için haz,rlanan Anova Tablosu Çizelge 4.1.3øde verilmi tir.

Çizelge 4.1.3. Kükürdün liçingine ait anova tablosu

DE KENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESES	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (=0,01)	KARAR (=0,05)
X ₁ : Süre (dk.)	2,763	1	2,76	33,34	Etkisiz	Etkili
X ₂ : Toplam Bas,nċ(bar)	41,76	1	41,76	503,78	Etkili	Etkili
X ₃ : Oksijen Bas,nċ(bar)	12,37	1	12,37	149,24	Etkili	Etkili
X ₄ : Kat,/S,v, Oran, (g/mL)	30,44	1	30,44	367,22	Etkili	Etkili
X ₅ : NH ₃ Kon. (%)	15,70	1	15,70	189,40	Etkili	Etkili
LOF _{e im}	15,40	1	15,40	185,82	Etkili	Etkili
Model Uyu mazl, ,	32,18	10	3,21	38,82	Etkisiz	Etkili
SAFHATA	0,16	2	0,08			
TOPLAM	150,80	18	8,38			

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,53 \quad F_{0,99; 10; 2} = 99,41 \quad F_{0,95; 10; 2} = 19,41$$

Anova Tablosuından da görece i gibi, hem %99dik hem de %95dik güven düzeyinde reaksiyon süresi, toplam bas,nċ, oksijen bas,nċ,, kat,/s,v, oran, ve amonyak konsantrasyonunun etkin oldu u görölmektedir. %95dik güven düzeyinde kuadratik (2. mertebe) terimlerin etkinli ini ölçen LOF_{e im} terimi etkili oldu u için olu turulacak modelin bu terimleri de içermesi gerekmektedir. Bu nedenle etkili olan tüm parametreler aras,nda iç etkile imin olabilece i dü ünölerek, Çizelge 4.1.4øde geni letilmi tasar,m matrisi olu turulmu tur. Geni letilmi tasar,m matrisi iç etkile imlerin etkisini görmek amac,yla yap,lan Matlab bilgisayar program, kullan,larak elde edilen varyans analizi sonuçlar,, Çizelge 4.1.5øde verilmi tir.

Çizelge 4.1.4. Kükürde ait iç etkileimleri ihtiva eden geniletilmiş tasarım matrisi

D. No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₁ X ₅	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₂ X ₅	X ₃ X ₄	X ₃ X ₅	X ₄ X ₅	Y _s
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	95,75
2	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	96,21
3	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	92,39
4	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	91,00
5	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	94,10
6	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	96,32
7	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	90,75
8	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	91,57
9	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	97,71
10	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	92,28
11	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	96,64
12	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	89,71
13	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	93,61
14	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	94,82
15	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	86,57
16	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	91,46
1*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95,52
2*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95,45
3*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95,98

Çizelge 4.1.5. Kükürt liçingine ait iç etkilimli model için varyans analizi

DE KENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECE	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X ₁ : Süre (dk.)	2,76	1	2,76	33,34	Etkisiz	Etkili
X ₂ : Toplam Bas,nc(bar)	41,76	1	41,76	503,79	Etkili	Etkili
X ₃ : Oksijen Bas,nc.(bar)	12,37	1	12,37	149,25	Etkili	Etkili
X ₄ : K/S Oran, (g/mL)	30,44	1	30,44	367,22	Etkili	Etkili
X ₅ : NH ₃ Kon. (%)	15,70	1	15,70	189,40	Etkili	Etkili
X ₁ X ₂	0,032	1	0,032	0,38	Etkisiz	Etkisiz
X ₁ X ₃	2,43	1	2,43	29,26	Etkisiz	Etkili
X ₁ X ₄	1,05	1	1,05	12,61	Etkisiz	Etkisiz
X ₁ X ₅	8054,61	1	8054,61	97160,60	Etkili	Etkili
X ₂ X ₃	0,42	1	0,42	4,98	Etkisiz	Etkisiz
X ₂ X ₄	0,73	1	0,73	8,77	Etkisiz	Etkisiz
X ₂ X ₅	0,39	1	0,39	4,67	Etkisiz	Etkisiz
X ₃ X ₄	0,14	1	0,14	1,67	Etkisiz	Etkisiz
X ₃ X ₅	2,15	1	2,15	25,98	Etkisiz	Etkili
X ₄ X ₅	10,01	1	10,01	121,80	Etkisiz	Etkili
LOF _e im	15,41	1	15,41	185,83	Etkili	Etkili
Model Uyu mazl, ,	32,19	1	32,19	38,83	Etkisiz	Etkili
SAFHATA	0,17	2	0,085			
TOPLAM	150,80	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,503 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,531$$

Pirit külündeki kükürtün liçingi üzerine deneysel de i kenlerin ana etkilerini hesaplamak amacıyla, regresyon denklemi ($b = (X^T X)^{-1} X^T y$) kullanılm, kükürt için parametre de erleri Çizelge 4.1.6'da verilmi tir.

Çizelge 4.1.6. Kükürdün liçingine ait iç etkileimli 1. mertebe model parametre değerleri

Parametre Değerleri										
b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₁₅	b ₂₃
93,57	0,42	1,62	0,88	-1,38	0,99	-0,05	0,39	0,26	-22,44	-0,16
b ₂₄	b ₂₅	b ₃₄	b ₃₅	b ₄₅						
0,21	0,16	-0,09	0,37	-0,80						

1. mertebe model denemelerine ait de i kenlerin tamam, kullan,larak deney sistemi için bütün parametreleri içine alan, komple model ve yalnızca etkin parametreleri içine alan, etkin model elde edilmiştir. Her iki model de 1. mertebeden lineerdir.

Sisteme ait komple ve etkin regresyon modelleri:

$$\begin{aligned}
 Y_{s,k} = & 93,57 + 0,42X_1 + 1,62X_2 + 0,88X_3 - 1,38X_4 + 0,99X_5 - 0,05X_1X_2 + 0,39X_1X_3 \\
 & + 0,26X_1X_4 - 22,44X_1X_5 - 0,16X_2X_3 + 0,21X_2X_4 + 0,16X_2X_5 - 0,09X_3X_4 + 0,37X_3X_5 \\
 & - 0,80X_4X_5
 \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned}
 Y_{s,e} = & 93,57 + 0,42X_1 + 1,62X_2 + 0,88X_3 - 1,38X_4 + 0,99X_5 + 0,39X_1X_3 - 22,44X_1X_5 \\
 & + 0,37X_3X_5
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Yukarıdaki %95 güven s,n,r,nda elde edilen 1. mertebe lineer modellerden görülece i üzere reaksiyon süresi, toplam bas,nc, oksijen bas,nc,, kat,/s,v, oran, ve amonyak konsantrasyonu parametreleri etkindir. Komple modelde, X₄ (kat,/s,v, oran,) negatif yönde; X₁(reaksiyon süresi), X₂ (Toplam bas,nc), X₃ (Oksijen bas,nc,) ve X₅ (amonyak konsantrasyonu) pozitif yönde etkilidir. Yani X₁, X₂, X₃ ve X₅ın artt,r,lması, reaksiyona olumlu yönde etki yaparken, X₄ın artt,r,lması, reaksiyonun olumsuz yönde negatif etki olu turacaktır.

Varyans analizi sonuçlarına göre, LOF_{e} için etkili olması, kuadratik terimlerinde model üzerinde etkin olabileceği anlamına gelir. Bu nedenle, kuadratik terimlerin hesaplanabilmesi için bazı ek denemelerin yapılması gerekir. Dolayısıyla, 2. mertebe deney tasarımı için ek deneyler yapılmalıdır. Bu seriye ait tasarım matrisi ve deney sonuçları, 2. mertebe model kapsamında verilmiştir.

4.2. Kükürdün Çözündürülmesinde 2. Mertebe Model için Faktöriyel Deney Tasarımı,

İkinci mertebe model tasarımı için ek deneyler tanımlanarak sonuçlar elde edildi. Tasarımın ortogonal olması için, (y, l, z noktaları deneyler) deneylerinin yapılması toplam deney sayısına karar verebilmek için F ve N terimlerinin hesaplanması gereklidir. F terimi ek deneylerde uygulanacak parametre seviyelerini belirlememizde önemli bir etkidir. Deney sayısı 16 olan bu seride, yapılacak ek deney sayısı 10 olmalıdır. Bu deney serisinde y, l, z noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri a ve b da verilmiştir.

$$= \left(\frac{QF}{4} \right)^{1/4} \quad (2.60)$$

$$Q = \left[N^{1/2} - F^{1/2} \right]^2 \quad (2.61)$$

Burada; n , deneyi kenar sayısı; F , birinci mertebe faktöriyel deney sayısı; m_0 , merkez noktaları deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı a ve b daki formülle hesaplanır.

$$N = F + 2n + m_0 \quad (2.62)$$

$$F=16 \quad N=29 \quad =1,6644$$

Çizelge 4.2.1. Kükürdün liçingine ait 2. mertebe model için ek deneme seviyeleri

DE KENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X ₁ : Süre (dk.)	40	140	90
X ₂ : Toplam Bas,nc(bar)	8,35	16,65	12,5
X ₃ : Oksijen Bas,nc,(bar)	2,34	5,66	4
X ₄ : Kat,/S,v, Oran, (g/mL)	4/25	37/100	4/15
X ₅ : NH ₃ Konsantrasyonu (%)	2,34	5,66	4

Çizelge 4.2.2. Kükürdün liçingine ait 2. mertebe model için ek deney tasar,m, ve sonuçlar,

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y _s
17	-1,6644	0	0	0	0	96,64
18	+1,6644	0	0	0	0	98,35
19	0	1,6644	0	0	0	82,03
20	0	+1,6644	0	0	0	93,75
21	0	0	-1,6644	0	0	92,53
22	0	0	+1,6644	0	0	97,46
23	0	0	0	-1,6644	0	96,71
24	0	0	0	+1,6644	0	92,64
25	0	0	0	0	-1,6644	93,85
26	0	0	0	0	+1,6644	97,53

İkinci mertebe terimlerin de erlendirilmesi için, ek deneyleri de içine alan geni letilmiş deney matrisi Çizelge 4.4.3'de olu turulmu tur. Matris içinde yer alan iç etkile imler ile her bir parametrenin ikinci dereceden faktör seviyeleri hesaplanm, t.r. Buna göre matriste yer alan (c) de erinin hesaplanmas, için a a ,daki formülden yararlan,lm, ve c de eri 0,7428 olarak bulunmu tur.

$$c = \bar{X}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2 = \frac{(F+2^2)}{N}$$

Çizelge 4.2.3. Kükürdün liçingine ait 2. mertebe model için geni letilmi deney matrisi

1	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁₁	X ₂₂	X ₃₃	X ₄₄	X ₅₅	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₁ X ₅	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₂ X ₅	X ₃ X ₄	X ₃ X ₅	X ₄ X ₅	Y _S
1	+	+	+	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	95,75
1	+	+	-	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	96,21
1	+	+	-	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	92,39
1	+	-	-	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	91,00
1	-	+	-	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	94,10
1	+	+	+	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	96,32
1	+	-	+	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	90,75
1	-	-	+	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	91,57
1	-	+	+	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	97,71
1	-	+	+	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	92,28
1	+	-	+	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	96,64
1	+	-	-	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	89,71
1	-	+	-	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	93,61
1	-	-	-	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	94,82
1	-	-	-	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	86,57
1	-	-	+	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	91,46
1	-1,6644	0	0	0	0	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	96,64
1	1,6644	0	0	0	0	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	98,35
1	0	-1,6644	0	0	0	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	82,03
1	0	1,6644	0	0	0	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93,75
1	0	0	-1,6644	0	0	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92,53
1	0	0	1,6644	0	0	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	97,46
1	0	0	0	-1,6644	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	96,71
1	0	0	0	1,6644	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92,64
1	0	0	0	0	-1,6644	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93,85
1	0	0	0	0	1,6644	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	97,53
1	0	0	0	0	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95,52
1	0	0	0	0	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95,45
1	0	0	0	0	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95,98

Faktöriyel tasar,mda de erlerinin tespit edilmesi, di er bilim dallar,nda oldu u gibi kimya mühendisli inde de çok önemlidir. Matlab bilgisayar program, kullan,larak, %99 güven düzeyinde analizler yap,ld, , zaman, bu düzeyde çok s,k eleme yap,ld, , için parametrelerin deney üzerindeki etkinlik de erleri son derece azalacaktır. Ara t,rmalarda çok s,k kullan,lan aral,k %95tir.

Çizelge 4.2.4. Kükürt liçingine ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DE KENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECES	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (=0,05)
X ₁	20	1	20	50,50	Etkili
X ₂	100	1	100	115,21	Etkili
X ₃	20	1	20	277,90	Etkili
X ₄	40	1	40	465,90	Etkili
X ₅	40	1	40	532,40	Etkili
X ₁ ²	10	1	10	98,70	Etkili
X ₂ ²	110	1	110	1386	Etkili
Model Uyu mazl, ,	17,46	19	0,92	11,50	Etkisiz
SAF HATA	0,16	2	0,08		
TOPLAM	357,82	28			

F_{0,95; 1; 2}= 18,51 F_{0,95; 19; 2}= 19,46

Çizelge 4.2.5. Kükürte ait 2. mertebe model parametre de erleri

Parametre	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₁₁
P. de erleri	93,77	0,44	2,10	1,03	-1,34	1,43	0,73
Parametre	b ₂₂	b ₃₃	b ₄₄	b ₅₅	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄
P. de erleri	-2,73	-0,17	-0,29	0,08	-0,04	0,38	0,26
Parametre	b ₁₅	b ₂₃	b ₂₄	b ₂₅	b ₃₄	b ₃₅	b ₄₅
P. de erleri	-0,24	-0,16	0,21	-0,39	-0,09	-0,18	-0,24

Çizelge 4.2.5.øde verilen (b) de erleri kullan,larak elde edilen deney sistemi için komple ve etkin 2. mertebe model a a ,da verilmi tir.

Sisteme ait komple ve etkin regresyon modelleri:

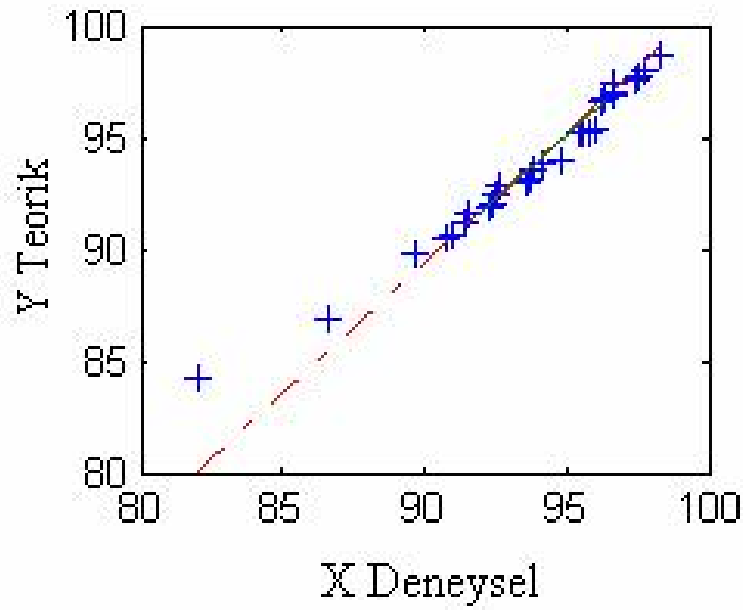
$$\begin{aligned}
 Y_{s,k} = & 93,77+0,44X_1+2,10X_2+1,03X_3-1,34X_4+1,43X_5+0,73X_1^2-2,73 X_2^2-0,17X_3^2 \\
 & -0,29X_4^2+0,08X_5^2-0,04X_1X_2+0,38X_1X_3+0,26X_1X_4-0,24X_1X_5-0,16X_2X_3 \\
 & +0,21X_2X_4-0,39X_2X_5-0,09X_3X_4-0,18X_3X_5-0,24X_4X_5
 \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$Y_{s,e} = 93,77+0,44X_1+2,10X_2+1,03X_3-1,34X_4+1,43X_5+0,73X_1^2-2,73 X_2^2 \quad (4.5)$$

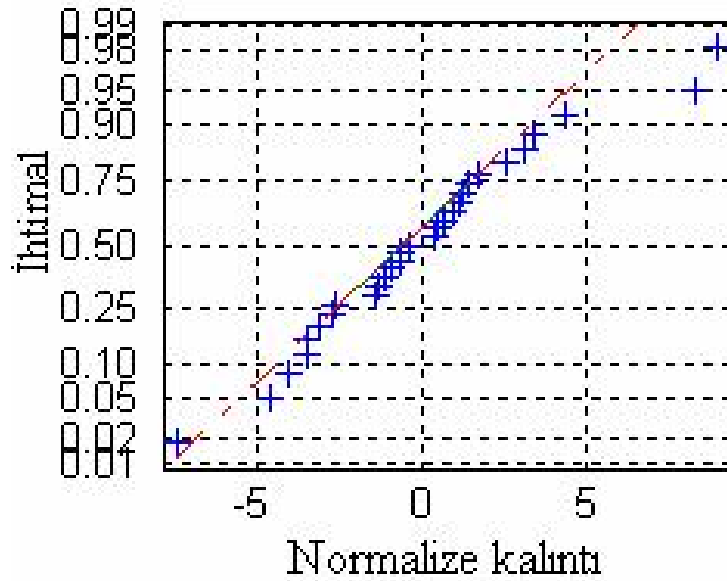
Deney sonucunda bulunan de erler, komple model ile etkin de erden hesaplanan de erler ile kar ,la t,r,lm, , aradaki fark normalize kal,nt, de erleri ekinde Çizelge 4.2.6øda verilmi tir. Model uygunlu unu ve kabul edilen varsay,mlar,n do rulu unu test etmek amac,yla kal,nt, analizi yap,lm, t,r. Bu de erler kullan,larak deney sonuçlar, ile model aras,ndaki farklar, de erlendirilmek için, Matlab bilgisayar program, kullan,larak baz, grafikler çizilmi tir. Bu grafikler ekil 4.2.a, 4.2.b, 4.2.c ve 4.2.døde gösterilmi tir.

Çizelge 4.2.6. Kükürde ait deneylerden ve modelden elde edilen sonuçlar ve kal,nt, de erleri

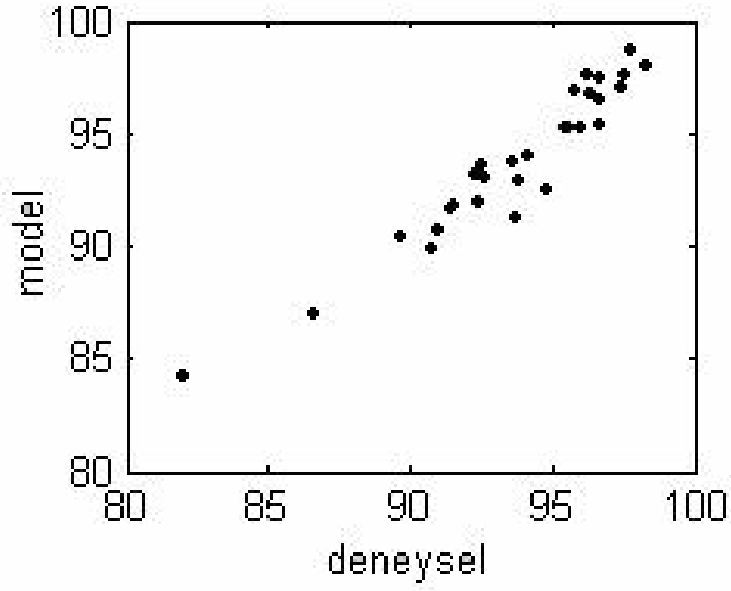
Deney Sonuçlar,	Komple model	Normalize kal,nt,
95,75	96,93	-4,09
96,21	97,54	-4,61
92,39	91,99	1,37
91,00	90,65	1,22
94,10	93,98	0,43
96,32	96,74	- 1,47
90,75	89,85	3,12
91,57	91,83	-0,92
97,71	98,72	-3,52
92,28	93,18	-3,13
96,64	95,39	4,33
89,71	90,46	-2,61
93,61	93,79	-0,63
94,82	92,44	8,25
86,57	86,90	-1,16
91,46	91,65	-0,66
96,64	96,55	0,31
98,35	98,02	1,16
82,03	84,17	-7,45
93,75	91,18	8,91
92,53	93,54	-3,50
97,46	96,98	1,66
96,71	97,49	-2,71
92,64	93,03	-1,36
93,85	92,88	3,38
97,53	97,64	-0,39
95,52	95,26	0,90
95,45	95,26	0,66
95,98	95,26	2,50



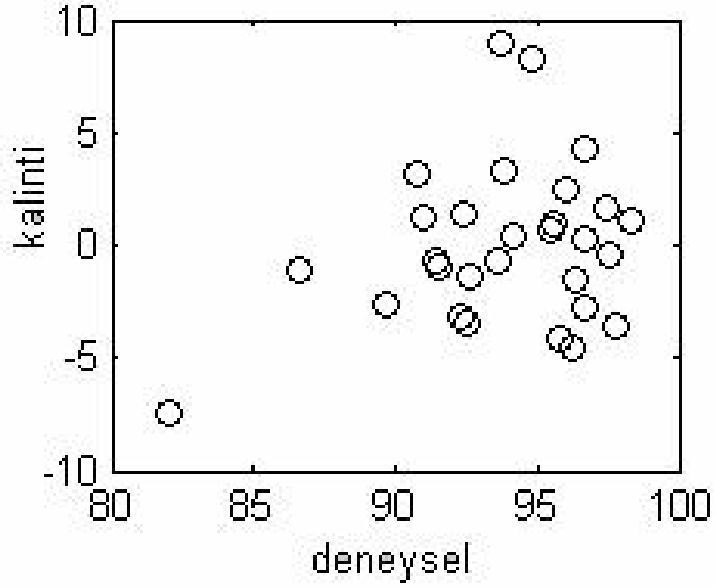
ekil 4.2.a. Kükürt için deney sonuçlar, ile komple modelden elde edilen sonuçlar, n kar ,la t,r,lmas,



ekil 4.2.b. Kükürt için deney sonuçlar, ile normalize kalıntı, de erlerinin uygunluk e risi



ekil 4.2.c. Kükürt için model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum e-risi



ekil 4.2.d. Kükürt için kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım

Elde edilen sonuçlar, n belirlenen regresyon modeli ile uyum uyuşmazlığına, test etmek amacıyla bir takım grafikler çizilir. Çizilen grafiklerde sonuçlar diyagonal üzerinde toplanmış, sa deneysel verilerin model ile uyumunu söyleyebilir. Aynen diyagonal üzerinde büyük sapmalar varsa bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir. Bu amaçla çizilen ekil 4.2.a incelendi inde deneyden elde edilen sonuçlar, n regresyon modeli ile uyum içinde olduğu gözlenir.

Ayrıca deneyler esnasında yapılabilecek bir takım hatalar, n sistemden kaynaklanan sistematik hatalar, n veya raslantı sonucu ortaya çıkan hatalar, n olup olmadığına, belirlemek için çizdiğimiz ekil 4.2.b'ye baktığımızda yapılan hata oranının çok az olduğu söyleyebilir. Aynı zamanda varyans analizinde kabul edilen varsayımların doğru olup olmadığına, test etmemizi sağlar. Sapmalar normal olarak dağılımı çizgi düz olmalıdır.

Geliştirilen modelin; deney sonuçlarını, iyi tahmin edip edemediğini, çizilen grafiklerde deneysel verilerle model tahminlerinin diyagonal üzerinde karşılaştırılmasıyla belirlenir (ekil 4.2.c).

Yine aynı şekilde sistemde meydana gelebilecek herhangi bir değişimin veya model uyumsuzluğunun olup olmadığına karar verebilmek için kalibrasyon deneylerinin deney sonuçları ile normalize karşılaştırılması, gösteren bir grafik (ekil 4.2.d) çizilir. Eğer sistem verimli çalışıyorsa ve hata oranı az ise grafik üzerindeki sapmalar dar olacaktır.

Pirit külünün içerdiği kükürdün $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ ile çözündürülmesine ait faktöriyel tasarım sonuçlarını gösteren grafikler ve %95 güven düzeyinde hazırlanan Anova tablosundan uygulanan modelin deneyler ile uyumlu olduğu söyleyebilir.

Çal, malar da optimizasyon kriteri olarak bak,r,n çözünme yüzdesi (Y_{Cu}) esas al,nm, t,r.

$$(\%) \text{Çözünme} = \frac{\text{Çözültideki } Cu \text{ miktar,}}{\text{Toplam } Cu \text{ miktar,}} \times 100 \quad (4.6)$$

Y_{Cu} : liç i lem ine ait çözünme yüzdesi

Deney sonuçlar,n,n duyarlı, l, ,n, art,rnak ve sistematik hatalardan etkilenmesini bir ölçüde önlemek amac,yla, deneyler rastgele bir s,rada gerçekleştirilmi tir. Merkez denemeleri ise denemelerin ba ,nda, ortas,nda ve sonunda yap,lm, t,r.

Çizelge 4.3.2. Bak,r,n liçingine ait $\frac{1}{2} 2^5$ faktöriyel deney tasar,m, ve sonuçlar,

D. No	Deney süresi (h)	Toplam Bas,nc (bar)	O ₂ Bas,nc,(bar)	K/S Oran, (g/ml)	NH ₃ Kons.(%)	%Cu Çözünürlü ü
1	1	1	1	1	1	42,64
2	1	1	-1	-1	1	40,50
3	1	1	-1	1	-1	11,94
4	1	-1	-1	1	1	38,35
5	-1	1	-1	1	1	42,36
6	1	1	1	-1	-1	20,70
7	1	-1	1	1	-1	23,24
8	-1	-1	1	1	1	48,36
9	-1	1	1	-1	1	48,77
10	-1	1	1	1	-1	22,35
11	1	-1	1	-1	1	46,13
12	1	-1	-1	-1	-1	21,83
13	-1	1	-1	-1	-1	23,24
14	-1	-1	-1	-1	1	48,48
15	-1	-1	-1	1	1	23,24
16	-1	-1	1	-1	-1	32,88
1*	0	0	0	0	0	22,89
2*	0	0	0	0	0	26,08
3*	0	0	0	0	0	24,00

* Merkez noktal, deney

Yukarıdaki tablodan görüleceği üzere, toplam basınç, oksijen basıncı, amonyak konsantrasyonunun üst sınırları ile reaksiyon süresi ve kat/s, v, oran, ve amonyak de erleri alınmasıyla, en yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek liçing verimi 9. deneyde %48,77 olarak bulunmuştur. Merkez nokta, deneylerde elde edilen sonuçların, en düşük liçing verimi ile en yüksek liçing verimi arasında yer alması, deneylerde hata oranının az olabileceğini göstermektedir.

Liçing verimini hesaplayan 1. mertebe komple model ve etkin parametrelili modeli oluşturmak amacıyla, verim üzerine etkili ve etkisiz deneylerin belirlenmesi için, varyans analiz tablosu olan ANOVA Tablosu hazırlanmıştır. Sistem için hazırlanan ANOVA Tablosu Çizelge 4.3.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3.3. Bakır liçingine ait anova tablosu

DE KENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERE CES	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X ₁ : Süre (dk.)	122,93	1	122,93	468	Etkili	Etkili
X ₂ : Toplam Basınç (bar)	56,29	1	56,29	214,63	Etkili	Etkili
X ₃ : Oksijen Basıncı (bar)	77,13	1	77,13	294,12	Etkili	Etkili
X ₄ : K/S Oran, (g/mL)	56,44	1	56,44	215,21	Etkili	Etkili
X ₅ : NH ₃ Kon. (%)	1331,34	1	1331,34	507,67	Etkili	Etkili
LOF _e im	209,88	1	209,88	80,03	Etkisiz	Etkili
Model Uyumsuzluğu	633,65	10	63,65	24,16	Etkisiz	Etkili
SAF HATA	5,25	2	2,62			
TOPLAM	2492,91	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,53 \quad F_{0,99; 10; 2} = 99,41 \quad F_{0,95; 10; 2} = 19,41$$

ANOVA Tablosundan da görüleceği gibi, hem %99'dük hem de %95'dük güven düzeyinde reaksiyon süresi, toplam basınç, oksijen basıncı, kat/s, v, oran, ve amonyak konsantrasyonunun etkin olduğu görülmektedir. %95'dük güven düzeyinde kuadratik (2. mertebe) terimlerin etkinliğini ölçen LOF_e im terimi etkili olduğu için oluşturulacaktır.

modelin bu terimleri de içermesi gerekmektedir. Bu nedenle etkili olan tüm parametreler arasında iç etkileşimin olabileceği düşünülmüş ve Çizelge 4.3.4'de genel etkileşim tasarımı matrisi oluşturulmuştur. Genel etkileşim tasarımı matrisi iç etkileşimlerin etkisini görmek amacıyla yapılan Matlab bilgisayar programı kullanılarak elde edilen varyans analizi sonuçları, Çizelge 4.3.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.3.4. Bak,ra ait iç etkileimleri ihtiva eden geniletilmiş tasarım matrisi

D.No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₁ X ₅	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₂ X ₅	X ₃ X ₄	X ₃ X ₅	X ₄ X ₅	Y _{Cu}
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	42,64
2	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	40,50
3	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	11,94
4	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	38,35
5	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	42,36
6	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	20,70
7	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	23,24
8	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	48,36
9	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	48,77
10	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	22,35
11	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	46,13
12	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	21,83
13	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	23,24
14	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	48,48
15	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	23,24
16	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	32,88
1*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22,89
2*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26,08
3*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,00

Çizelge 4.3.5. Bakır için iç etkilere ait iç etkilere imli model için varyans analizi

DE KENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECE	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (=0,01)	KARAR (=0,05)
X ₁ : Süre (dk.)	122,93	1	122,93	46,88	Etkisiz	Etkili
X ₂ : Toplam Basınç(bar)	56,28	1	56,28	21,46	Etkisiz	Etkili
X ₃ : Oksijen Basınç(bar)	77,13	1	77,13	29,41	Etkisiz	Etkili
X ₄ : K/S Oran, (g/mL)	56,44	1	56,44	21,52	Etkisiz	Etkili
X ₅ : NH ₃ Kon. (%)	1331,34	1	1331,34	507,67	Etkili	Etkili
X ₁ X ₂	0,38	1	0,38	0,15	Etkisiz	Etkisiz
X ₁ X ₃	1,59	1	1,59	0,61	Etkisiz	Etkisiz
X ₁ X ₄	1,04	1	1,04	0,35	Etkisiz	Etkisiz
X ₁ X ₅	892,96	1	892,96	340,51	Etkili	Etkili
X ₂ X ₃	0,33	1	0,33	0,12	Etkisiz	Etkisiz
X ₂ X ₄	0,31	1	0,31	0,12	Etkisiz	Etkisiz
X ₂ X ₅	132,99	1	132,99	50,72	Etkisiz	Etkili
X ₃ X ₄	2,46	1	2,46	0,94	Etkisiz	Etkisiz
X ₃ X ₅	47,30	1	47,30	18,04	Etkisiz	Etkisiz
X ₄ X ₅	37,55	1	37,55	14,32	Etkisiz	Etkisiz
LOF _e im	209,88	1	209,88	80,03	Etkisiz	Etkili
Model Uyumsuzluğu	633,65	1	633,65	241,85	Etkili	Etkili
SAF HATA	5,24	2	2,62			
TOPLAM	2492,91	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,503 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,531$$

Yukarıdaki çizelgelerden faydalanılarak (b) de erleri, $b = (X^T X)^{-1} X^T y$ formülü kullanılarak, matrisler yardımıyla hesap edilmiştir. Hesaplanan (b) de erleri aşağıdaki Çizelge 4.3.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3.6. Bak,r,n liçingine ait iç etkileimli 1. mertebe model parametre de erleri

Parametre De erleri										
b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₁₅	b ₂₃
31,99	1,42	1,48	2,20	-1,88	9,12	0,15	0,32	0,25	-7,47	-0,14
b ₂₄	b ₂₅	b ₃₄	b ₃₅	b ₄₅						
0,14	2,88	0,39	1,72	-1,53						

1. mertebe model denemelerine ait de i kenlerin tamam, kullan,larak bütün parametreleri içine alan, komple model ve yaln,zca etkin parametreleri içine alan, etkin model elde edilmi tir. Her iki model de 1. mertebeden lineerdir.

Klasik sisteme ait komple ve etkin regresyon modelleri:

$$Y_{Cu,k.} = 31,99 + 1,42X_1 + 1,48X_2 + 2,20X_3 - 1,88X_4 + 9,12X_5 + 0,15X_1X_2 + 0,32X_1X_3 + 0,25X_1X_4 - 7,47X_1X_5 - 0,14X_2X_3 + 0,14X_2X_4 + 2,88X_2X_5 + 0,39X_3X_4 + 1,72X_3X_5 - 1,53X_4X_5 \quad (4.7)$$

$$Y_{Cu,e.} = 31,99 + 2,77X_1 + 1,88X_2 + 2,20X_3 - 1,88X_4 + 9,12X_5 - 7,47X_1X_5 + 2,88X_2X_5 \quad (4.8)$$

Yukar,daki %95 güven s,n,r,nda elde edilen 1. mertebe lineer modellerden görülece i üzere reaksiyon süresi, toplam bas,nç, oksijen bas,nc., kat,/s,v, oran, ve amonyak konsantrasyonu parametreleri etkindir. Komple modelde X₄ (kat,/s,v, oran,) negatif yönde; X₁(reaksiyon süresi), X₂ (Toplam bas,nç), X₃ (Oksijen bas,nc.) ve X₅ (amonyak konsantrasyonu) pozitif yönde etkilidir. Yani X₁, X₂, X₃ ve X₅ın artt,r,lmaz, reaksiyona olumlu yönde etki yaparken. X₄ın artt,r,lmaz, reaksiyonun olumsuz yönde negatif etki olu turacaktır.

Varyans analizi sonuçlar,na göre, LOF_{e im}ın etkili olmas,, kuadratik terimlerinde model üzerinde etkin olabilece i anlam,na gelir. Bu nedenle, kuadratik terimlerin hesaplanabilmesi için baz, ek denemelerin yap,lmaz, gerekir. Dolay,s,yla, 2. mertebe

deney tasarımı, için ek deneyler yapılmıştır. Bu seriye ait tasarım matrisi ve deney sonuçları, 2. mertebe model kapsamında verilmiştir.

4.4. Bakırın Çözündürülmesinde 2. Mertebe Model için Faktöriyel Deney Tasarımı,

İkinci mertebe model tasarımı, için ek deneyler tanımlanarak sonuçlar elde edildi. Tasarımın ortogonal olması için, (y,ld,z noktaları deneyler) deneylerinin yapılacak toplam deney sayısına karar verebilmek için de F ve N terimlerinin hesaplanması gereklidir. Terimi ek deneylerde uygulanacak parametre seviyelerini belirlememizde önemli bir etkidir. Deney sayısı 16 olan bu seride, yapılacak ek deney sayısı 10 olmalıdır. Bu deney serisinde y,ld,z noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri a a ,da verilmiştir.

$$= \left(\frac{QF}{4}\right)^{1/4} \quad (2.60)$$

$$Q = \left[N^{1/2} - F^{1/2}\right]^2 \quad (2.61)$$

Burada; n, de i ken sayısı; F, birinci mertebe faktöriyel deney sayısı; m₀, merkez noktaları deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı a a ,daki formülle hesaplanır.

$$N = F + 2n + m_0 \quad (2.62)$$

$$F=16 \quad N=29 \quad =1,6644$$

Çizelge 4.4.1. Bak,r,n liçingine ait 2. mertebe model için ek deneme seviyeleri

DE KENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X ₁ : Süre (dk.)	40	140	90
X ₂ : Toplam Bas,nc(bar)	8,35	16,65	12,5
X ₃ : Oksijen Bas,nc,(bar)	2,34	5,66	4
X ₄ : Kat,/S,v, Oran, (g/mL)	4/25	37/100	4/15
X ₅ : NH ₃ Konsantrasyonu (%)	2,34	5,66	4

Çizelge 4.4.2. Bak,r,n liçingine ait 2. mertebe model için ek deney tasar,m, ve sonuçlar,

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y _{Cu}
17	-1,6644	0	0	0	0	36,33
18	+1,6644	0	0	0	0	38,39
19	0	1,6644	0	0	0	41,92
20	0	+1,6644	0	0	0	42,36
21	0	0	-1,6644	0	0	25,89
22	0	0	+1,6644	0	0	34,62
23	0	0	0	-1,6644	0	30,43
24	0	0	0	+1,6644	0	20,41
25	0	0	0	0	-1,6644	15,06
26	0	0	0	0	+1,6644	40,36

ikinci mertebe terimlerin de erlendirilmesi için, ek deneyleri de içine alan geni letilmi deney matrisi Çizelge 4.4.3de olu turulmu tur. Matris içinde yer alan iç etkile imler ile her bir parametrenin ikinci dereceden faktör seviyeleri hesaplanm, t.r. Buna göre matraste yer alan (c) de erinin hesaplanmas, için a a ,daki formülden yararlan,lm, ve c de eri 0,7428 olarak bulunmu tur.

$$c = \bar{X}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2 = \frac{(F+2^2)}{N}$$

Çizelge 4.4.3. Bak,r,n liçingine ait 2. mertebe model için geni letilmi deney matrisi

1	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁₁	X ₂₂	X ₃₃	X ₄₄	X ₅₅	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₁ X ₅	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₂ X ₅	X ₃ X ₄	X ₃ X ₅	X ₄ X ₅	Y _{Cu}
1	+	+	+	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	42,64
1	+	+	-	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	40,50
1	+	+	-	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	11,94
1	+	-	-	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	38,35
1	-	+	-	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	42,36
1	+	+	+	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	20,70
1	+	-	+	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	23,24
1	-	-	+	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	48,36
1	-	+	+	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	48,77
1	-	+	+	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	22,35
1	+	-	+	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	46,13
1	+	-	-	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	21,83
1	-	+	-	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	23,24
1	-	-	-	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	48,48
1	-	-	-	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	23,24
1	-	-	+	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	32,88
1	-1,6644	0	0	0	0	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	36,33
1	1,6644	0	0	0	0	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	38,39
1	0	-1,6644	0	0	0	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	41,92
1	0	1,6644	0	0	0	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	42,36
1	0	0	-1,6644	0	0	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25,89
1	0	0	1,6644	0	0	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	34,62
1	0	0	0	-1,6644	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30,43
1	0	0	0	1,6644	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,41
1	0	0	0	0	-1,6644	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15,06
1	0	0	0	0	1,6644	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	2,0272	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40,36
1	0	0	0	0	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22,89
1	0	0	0	0	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26,08
1	0	0	0	0	0	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	-0,7428	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,00

Çizelge 4.4.2'de tasarlanan 2. mertebe model sonucunda (diğer parametrelerin ortadeğerleri alınarak) yalnızca amonyak konsantrasyonunun artması ile (yıldız noktaladeneyle) çözünme hızının artması gözlemlenmiştir.

Faktöriyel tasarımda diğerlerinin tespit edilmesi, diğer bilim dallarında olduğu gibi kimya mühendisliğinde de çok önemlidir. Matlab bilgisayar programı kullanılarak, %99 güven düzeyinde analizler yapıldığı zaman, bu düzeyde çok sık eleme yapıldığı için parametrelerin deney üzerindeki etkinlik diğerleri son derece azalacaktır. Araştırmalarda çok sık kullanılan aralık %95'tir.

Çizelge 4.4.4. Bakır liçingine ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DE	KENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECES	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,05)
	X ₁	129	1	129	49,33	Etkili
	X ₂	55	1	55	21,06	Etkili
	X ₃	140	1	140	53,29	Etkili
	X ₄	80	1	80	30,51	Etkili
	X ₅	2108	1	2108	803,68	Etkili
	X ₁ ²	145	1	145	55,10	Etkili
	X ₂ ²	353	1	353	134,50	Etkili
	X ₃ ²	4	1	4	1,52	Etkisiz
	X ₄ ²	24	1	24	9,12	Etkisiz
	X ₅ ²	3	1	3	1,14	Etkisiz
	X ₁ X ₃	7	1	7	2,66	Etkisiz
	X ₁ X ₄	5	1	5	1,90	Etkisiz
	X ₂ X ₃	1	1	1	0,38	Etkisiz
	X ₂ X ₄	3	1	3	1,14	Etkisiz
	X ₂ X ₅	7	1	7	2,66	Etkisiz
	X ₄ X ₅	7	1	7	2,66	Etkisiz
	Model Uyuşmazlığı, SAF HATA	157,75	10	15,78	6,00	Etkisiz
		5,25	2	2,63		
	TOPLAM	3234	28			

F_{0,95; 1; 2}= 18,51 F_{0,95; 10; 2}= 19,20

Çizelge 4.4.5. Bak,ra ait 2. mertebe model parametre de erleri

Parametre	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₁₁
P. de erleri	32,01	1,45	1,60	2,54	-1,92	9,89	3,06
Parametre	b ₂₂	b ₃₃	b ₄₄	b ₅₅	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄
P. de erleri	4,79	0,50	-1,24	-0,41	-0,17	0,64	0,58
Parametre	b ₁₅	b ₂₃	b ₂₄	b ₂₅	b ₃₄	b ₃₅	b ₄₅
P. de erleri	-0,09	0,18	0,46	0,66	0,07	0,16	0,68

Çizelge 4.4.5de verilen (b) de erleri kullan,larak elde edilen deney sistemi için komple ve etkin 2. mertebe model a a ,da verilmi tir.

Sisteme ait komple ve etkin regresyon modelleri:

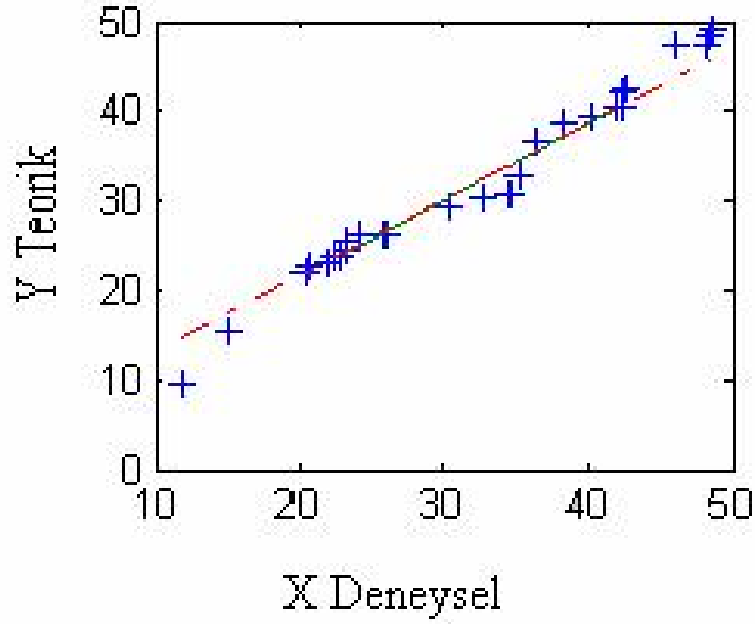
$$\begin{aligned}
 Y_{Cu,k} = & 32,12+1,45X_1+1,60X_2+2,54X_3-1,92X_4+9,89X_5+3,06X_1^2+4,79X_2^2+0,50X_3^2 \\
 & -1,24X_4^2-0,41X_5^2-0,17X_1X_2+0,64X_1X_3+0,58X_1X_4-0,09X_1X_5+0,18X_2X_3 \\
 & +0,46X_2X_4+0,66X_2X_5+0,07X_3X_4+0,16X_3X_5+0,68X_4X_5
 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$Y_{Cu,e} = 32,12+1,45X_1+1,60X_2+2,54X_3-1,92X_4+9,89X_5+3,07X_1^2+4,79X_2^2 \quad (4.10)$$

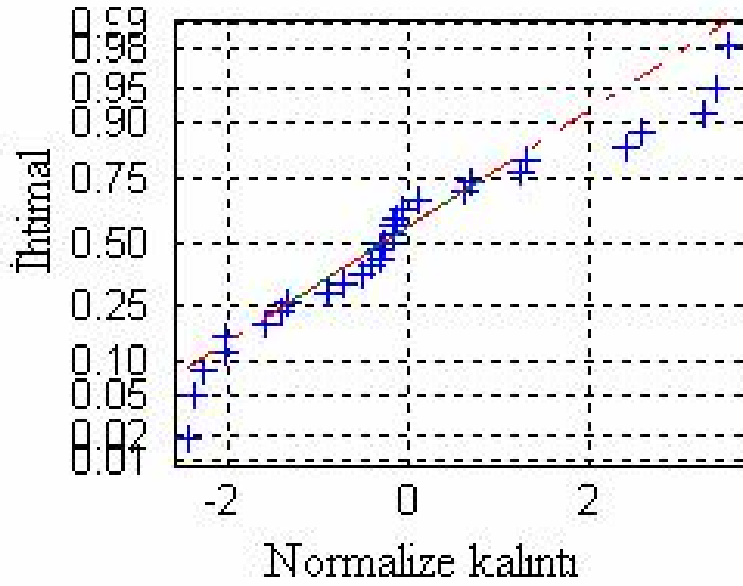
Deney sonucunda bulunan de erler, komple model ile etkin de erden hesaplanan de erler ile kar ,la t,r,lm, , aradaki fark normalize kal,nt, de erleri ekinde Çizelge 4.4.6da verilmi tir. Model uygunlu unu ve kabul edilen varsay,mlar,n do rulu unu test etmek amac,yla kal,nt, analizi yap,lr. Bu de erler kullan,larak deney sonuçlar, ile model aras,ndaki farklar, de erlendirilmek için, Matlab bilgisayar program, kullan,larak baz, grafikler çizilmi tir. Bu grafikler; ekil 4.4.a, 4.4.b, 4.4.c ve 4.4.dde gösterilmi tir.

Çizelge 4.4.6. Bak,ra ait deneylerden ve modelden elde edilen sonuçlar ve kal,nt, de erleri

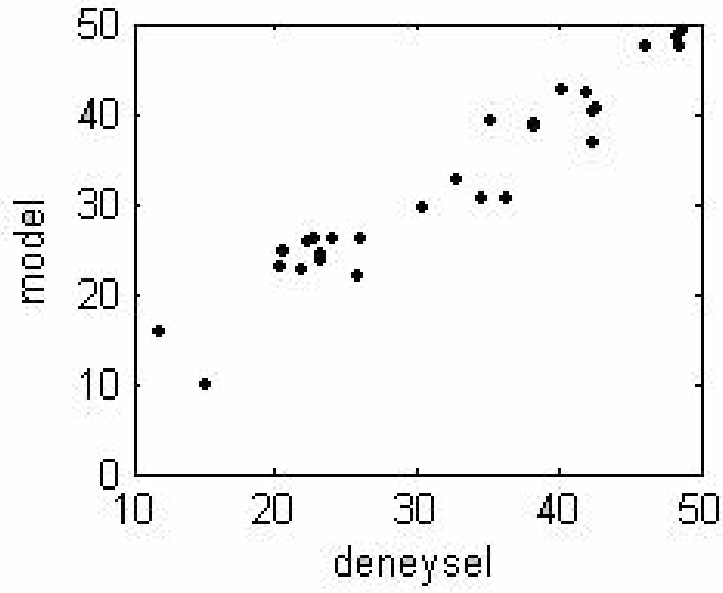
Deney Sonuçlar,	Komple model	Normalize kal,nt,
42,64	40,50	1,32
40,50	39,26	-2,45
11,94	15,62	-2,27
38,35	38,60	-0,16
42,36	40,30	1,27
20,70	24,57	-2,39
23,24	23,92	-0,42
48,36	48,60	-0,15
48,77	49,26	-0,30
22,35	25,62	-2,01
46,13	47,56	-0,88
21,83	22,68	-0,52
23,24	24,38	-0,70
48,48	47,36	0,69
23,24	23,73	-0,30
32,88	32,68	0,13
36,33	38,76	-0,26
38,39	30,60	3,58
41,92	42,12	-0,13
42,36	36,79	3,44
25,89	21,94	2,44
34,62	30,42	2,59
30,43	29,39	0,6
20,41	22,97	-1,58
15,06	9,72	3,30
40,36	42,64	-1,41
22,89	26,18	-2,03
26,08	26,18	-0,06
24,00	26,18	-1,35



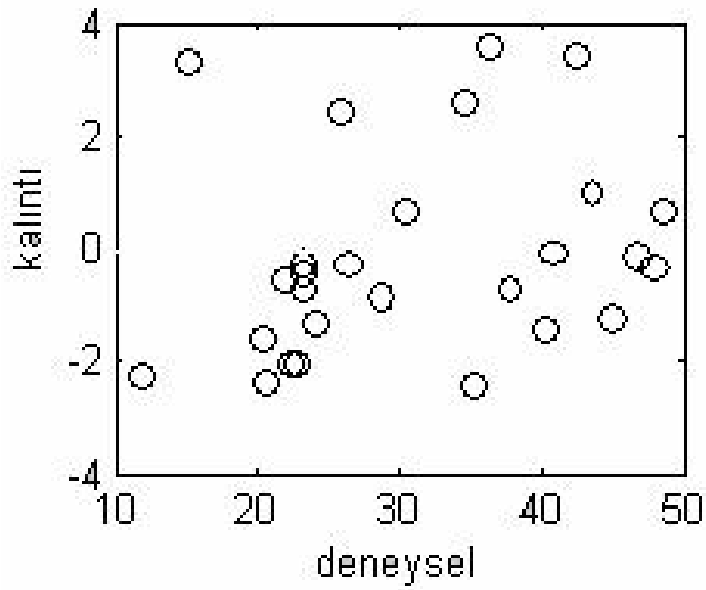
ekil 4.4.a. Bakır için deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçları karşılaştırması,



ekil 4.4.b. Bakır için deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk testi



ekil 4.4.c. Bakır için model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi



ekil 4.4.d. Bakır için kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım

Elde edilen sonuçlar, n belirlenen regresyon modeli ile uyup uymadığını, test etmek amacıyla bir takım grafikler çizilir. Çizilen grafiklerde sonuçlar diyagonal üzerinde toplanmışsa deneysel verilerin model ile uyumlu olduğu söylenebilir. Aynen diyagonal üzerinde büyük sapmalar varsa bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir. Bu amaçla çizilen ekil 4.4.a incelendiğinde deneyden elde edilen sonuçlar, n regresyon modeli ile uyum içinde olduğu gözlenir.

Ayrıca deneyler esnasında yapılabilecek bir takım hatalar, n sistemden kaynaklanan sistematik hatalar, n veya raslantı sonucu ortaya çıkan hatalar, n olup olmadığını belirlemek için çizdiğimiz ekil 4.4.b'ye baktığımızda yapılan hata oranı, n çok az olduğu söylenebilir. Aynı zamanda varyans analizinde kabul edilen varsayımlar, n doğru olup olmadığını test etmemizi sağlar. Sapmalar normal olarak dağılımı çizgi düz olmalıdır.

Geliştirilen modelin; deney sonuçları, n iyi tahmin edip edemediğini, çizilen grafiklerde deneysel verilerle model tahminlerinin diyagonal üzerinde sızlanmamasıyla belirlenir (ekil 4.4.c).

Yine aynı ekilde sistemde meydana gelebilecek herhangi bir değişimin veya model uyumsuzluğunu, n olup olmadığını, na karar verebilmek için kalibrasyon deney sonuçları ile normalize yapılmış, gösteren bir grafik (ekil 4.4.d) çizilir. Eğer sistem verimli çalışıyorsa ve hata oranı az ise grafik üzerindeki sınırlar dar olacaktır.

Pirit külünün içeriği olduğu bakır, n $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ ile çözüldürülmesine ait faktöriyel tasarım sonuçları, n gösteren grafikler ve %95 güven düzeyinde hazırlanan Anova tablosundan uygulanan modelin deneyler ile uyumlu olduğu söylenebilir.

4.5. Pirit Külünün Briketlenmesi ve Hidrotermal Y, , t,r,lmas, leminde 1. Mertebe Model Tasar,m,

Briketleme ve hidrotermal y, , t,rma deneylerine ba lamadan önce, verimi etkileyece i dü ünülen be parametre belirlenmi tir. Deneyler öFaktöriyel Deney Tasar,m,ö yöntemleri kullan,larak yap,lm, t,r (Montgomery 1976). Etkin olan 5 parametre seçilmi olup, $\frac{1}{2} 2^5$ faktöriyel deney tasar,m, kullan,lm, ve tasar,m Çizelge 4.5.2'de verilmi tir. Ayr,ca; standart sapmay, tespit etmek için de parametrelerin orta de erlerini kullanarak 3 adet, merkez noktas, tekrarlı, deney yap,lm, t,r. Parametrelerin alt ve üst s,n,r de erlerinin belirlenmesinde daha önceden yap,lm, ön denemelerden ve literatürden faydalan,lm, t,r. Parametrelerin alt ve üst s,n,r de erleriyle merkez noktas, de erleri, Çizelge 4.5.1'de verilmi tir.

Çizelge 4.5.1. Briketleme ve hidrotermal y, , t,rma i lemine ait de i kenler ve de erleri

DE KENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI(0)
X ₁ : % Ca(OH) ₂	7	9	8
X ₂ : %(NH ₄) ₂ CO ₃	1	3	2
X ₃ : S,k, t,rma bas,nc, (kg/cm ²)	300	500	400
X ₄ : Pi irme bas,nc, (bar)	13	15	14
X ₅ : Pi irme süresi (h)	1	3	2

Deney sonuçlar,n,n duyarlı, ,n, art,rılmak ve sistematik hatalardan etkilenmesini bir ölçüde önlemek amac,yla, deneyler rastgele bir s,rada gerçekleştirilmi tir. Merkez denemeleri ise denemelerin ba ,nda, ortas,nda ve sonunda yap,lm, t,r. Deneylerin sonunda briketlerin ezilme dayan,m,lar,na bak,lm, ve sonuçlar Çizelge 4.5.3'de gösterilmi tir.

Çizelge 4.5.2. Hidrotermal y, , t,rma i lemine ait $\frac{1}{2} 2^5$ faktöriyel deney tasar,m,

Deney No	%Ca(OH) ₂	%(NH ₄) ₂ CO ₃	S,k, t,rma bas,nc, (kg/cm ²)	Pi irme bas,nc, (bar)	Pi irme süresi(saat)
1	+	+	+	+	+
2	+	+	-	-	+
3	+	+	-	+	-
4	+	-	-	+	+
5	-	+	-	+	+
6	+	+	+	-	-
7	+	-	+	+	-
8	-	-	+	+	+
9	-	+	+	-	+
10	-	+	+	+	-
11	+	-	+	-	-
12	+	-	-	-	-
13	-	+	-	-	-
14	-	-	-	-	+
15	-	-	-	+	+
16	-	-	+	-	-
1*	0	0	0	0	0
2*	0	0	0	0	0
3*	0	0	0	0	0

Çizelge 4.5.3. Hidrotermal y, , t,rma i lemine ait $1/2 2^5$ faktöriyel deney tasar,m, ve briketlerin dayan,m,lar,

Deney No	%Ca(OH) ₂	%(NH ₄) ₂ CO ₃	S,k, t,rma bas,nc, (kg/cm ²)	Pi irme bas,nc, (bar)	Pi irme süresi(h)	Ezilme bas,nc, (kg/cm ²)
1	+	+	+	+	+	202,1
2	+	+	-	-	+	130,5
3	+	+	-	+	-	118,0
4	+	-	-	+	+	187,5
5	-	+	-	+	+	85,5
6	+	+	+	-	-	131,7
7	+	-	+	+	-	202,7
8	-	-	+	+	+	201,5
9	-	+	+	-	+	160,8
10	-	+	+	+	-	158,9
11	+	-	+	-	-	171,4
12	+	-	-	-	-	117,0
13	-	+	-	-	-	110,8
14	-	-	-	-	+	111,5
15	-	-	-	+	+	117,3
16	-	-	+	-	-	184,5
1*	0	0	0	0	0	158,9
2*	0	0	0	0	0	158,2
3*	0	0	0	0	0	159,0

Hidrotermel olarak y, , t,r,lm, briketlerde, ani s,cakl,k yükselmelerinde çatlama olup olmayaca ,n, gözlemek amacıyla, briketler 800°C ve 1000°Cøye ,s,t,lm, f,r,nda 30 dakika bekletilmi tir. Briketlerde çatlama olmad, ,, ancak dayan,mlar,n,n azald, , gözlenmi tir. Sonuçlar Çizelge 4.5.4 ve Çizelge 4.5.5øde verilmi tir.

Çizelge 4.5.4. Hidrotermal y, , t,rma ve 800°C'de yap,lm, f,r,nlama i lemine ait ½ 2⁵ faktöriyel deney tasar,m, ve briketlerin dayan,m,lar,

Deney No	%Ca(OH) ₂	%(NH ₄) ₂ CO ₃	S,k, t,rma bas,nc, (kg/cm ²)	Pi irme bas,nc, (bar)	Pi irme süresi(h)	Ezilme bas,nc, (kg/cm ²)
1	+	+	+	+	+	185,9
2	+	+	-	-	+	101,6
3	+	+	-	+	-	92,6
4	+	-	-	+	+	162,3
5	-	+	-	+	+	50,3
6	+	+	+	-	-	90,0
7	+	-	+	+	-	172,0
8	-	-	+	+	+	171,2
9	-	+	+	-	+	107,6
10	-	+	+	+	-	100,2
11	+	-	+	-	-	132,0
12	+	-	-	-	-	123,5
13	-	+	-	-	-	85,0
14	-	-	-	-	+	100,0
15	-	-	-	+	+	105,4
16	-	-	+	-	-	177,3
1*	0	0	0	0	0	130,5
2*	0	0	0	0	0	132,6
3*	0	0	0	0	0	132,8

Çizelge 4.5.5. Hidrotermal y, , t,rma ve 1000°C'de yap,lm, f,r,nlama i lemine ait briketlerin dayan,mlar,

Deney No	%Ca(OH) ₂	%(NH ₄) ₂ CO ₃	S,k, t,rma bas,nc, (kg/cm ²)	Pi irme bas,nc, (bar)	Pi irme süresi(h)	Ezilme bas,nc, (kg/cm ²)
1	+	+	+	+	+	167,7
2	+	+	-	-	+	102,5
3	+	+	-	+	-	84,4
4	+	-	-	+	+	138,1
5	-	+	-	+	+	46,35
6	+	+	+	-	-	100,1
7	+	-	+	+	-	177,0
8	-	-	+	+	+	144,7
9	-	+	+	-	+	102,6
10	-	+	+	+	-	114,0
11	+	-	+	-	-	122,5
12	+	-	-	-	-	107,2
13	-	+	-	-	-	59,2
14	-	-	-	-	+	82,9
15	-	-	-	+	+	85,2
16	-	-	+	-	-	169,0
1*	0	0	0	0	0	128,0
2*	0	0	0	0	0	124,7
3*	0	0	0	0	0	123,0

Otoklavda pi irilmemi ve yakla ,k 1 hafta bekletilmi briketlerin ezilme dayan,mlar, ölçümü ve sonuçlar Çizelge 4.5.6'da verilmi tir. Ayr,ca, ya biriketlerde ani s,cakl,k

yükselmelerinde çatlama olup olmayacağına, gözlemek amacıyla 800°C ve 1000°C'ye ,s,t,lm, f,r,nda briketler 30 dakika bekletilmiştir. Briketlerde çatlama olmadıkça, ancak dayanımların azaldığı gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5.7 ve Çizelge 4.5.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.6. Briketleme işlemine ait 2^3 faktöriyel deney tasarımı ve briketlerin dayanımları,

Deney No	%Ca(OH) ₂	%(NH ₄) ₂ CO ₃	Sıkıştırma basıncı, (kg/cm ²)	Ezilme basıncı, (kg/cm ²)
1	+	-	+	239,1
2	+	+	-	158,0
3	-	+	-	154,1
4	-	-	+	206,2
5	-	-	-	125,0
6	+	+	+	278,8
7	+	-	-	126,0
8	-	+	+	221,5
1*	0	0	0	170,0
2*	0	0	0	175,3
3*	0	0	0	178,1

Çizelge 4.5.7. Briketleme ve 800°C'de yap,lm, f,r,nlama i lemine ait 2³ faktöriyel deney tasar,m, ve briketlerin dayan,mlar,

Deney No	%Ca(OH) ₂	%(NH ₄) ₂ CO ₃	S,k, t,rma bas,nc, ₂ (kg/cm ²)	Ezilme bas,nc, (kg/cm ²)
1	+	-	+	99,5
2	+	+	-	49,5
3	-	+	-	76,3
4	-	-	+	95,7
5	-	-	-	52,4
6	+	+	+	102,2
7	+	-	-	48,7
8	-	+	+	84,3
1*	0	0	0	62,0
2*	0	0	0	65,0
3*	0	0	0	65,3

Çizelge 4.5.8. Briketleme ve 1000°C'de yapılmış, fırınlama işlemine ait 2³ faktöriyel deney tasarımı ve briketlerin dayanımları,

Deney No	%Ca(OH) ₂	%(NH ₄) ₂ CO ₃	Sıkıştırma basıncı (kg/cm ²)	Ezilme basıncı (kg/cm ²)
1	+	-	+	113,8
2	+	+	-	64,5
3	-	+	-	84,7
4	-	-	+	127,5
5	-	-	-	59,3
6	+	+	+	113,9
7	+	-	-	64,7
8	-	+	+	104,5
1*	0	0	0	84,9
2*	0	0	0	91,4
3*	0	0	0	90,7

Çizelge 4.5.6, Çizelge 4.5.7 ve Çizelge 4.5.8'deki sonuçların karşılaştırılması ile, otoklavda piirilmediği briketlerin, piirilmediği ve fakat fırınlanmış briketlere nazaran daha dayanıklı oldukları görülmüştür.

Ayrıca, otoklavda piirilmediği briketlerin dayanımları ile piirilmediği briketlerin dayanımları karşılaştırıldığında (Çizelge 4.5.3 ve Çizelge 4.5.6), piirilmediği briketlerin dayanımlarının hemen hemen aynı, bazen daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, sonraki çalışmalarında piirilmediği briketler için en iyi şartların belirlenmesi için devam edilmiştir. En iyi dayanım basıncına sahip briketler sağlayan 1. mertebe komple model ve etkin parametrelili modeli oluşturmak amacıyla, dayanım üzerine etkili ve etkisiz değişkenlerin belirlenmesi için varyans analiz tablosu

olan Anova Tablosu hazırlanmış, t.r. Sistem için hazırlanan Anova Tablosu Çizelge 4.5.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.5.9. Briketleme işlemine ait anova tablosu

DEĞERLER	KARELER TOPLAMI	SER. DEREJESİ	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X ₁ : % Ca(OH) ₂	1130,50	1	1130,50	69,21	Etkisiz	Etkili
X ₂ : % (NH ₄) ₂ CO ₃	1684,90	1	1684,90	103,15	Etkili	Etkili
X ₃ : Sıkıştırma basıncı (kg/cm ²)	18288,28	1	18288,28	1119,69	Etkili	Etkili
LOF _e im	328,48	1	328,48	20,11	Etkili	Etkili
Model Uyumlaştırma	172,60	4	43,15	2,64	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	32,67	2	16,33			
TOPLAM	22644,76	10				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,53 \quad F_{0,99; 4; 2} = 99,25 \quad F_{0,95; 4; 2} = 19,25$$

Anova Tablosundan da görüleceği gibi, hem %99'dük hem de %95'dük güven düzeyinde %Ca(OH)₂, %(NH₄)₂CO₃ ve sıkıştırma basıncı etkin olduğu görülmektedir. %95'dük güven düzeyinde kuadratik (2. mertebe) terimlerin etkinliğini ölçen LOF_e im terimi etkili olduğu için oluşturulacak modelin bu terimleri de içermesi gerekmektedir. Bu nedenle etkili olan tüm parametreler arasında iç etkileşimlerin de dikkate alınarak Çizelge 4.5.10'da genel faktörel tasarım matrisi oluşturulmuştur. Genel faktörel tasarım matrisi iç etkileşimlerin etkisini görmek amacıyla yapılan Matlab bilgisayar programı kullanılarak elde edilen varyans analizi sonuçları, Çizelge 4.5.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.10. Briketlemeye ait iç etkileimleri ihtiva eden geniletilmiş tasarım matrisi

D.No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	Ezilme bas.nc, (kg/cm ²)
1	+	-	+	-	+	-	239,1
2	+	+	-	+	-	-	158,0
3	-	+	-	-	+	-	154,1
4	-	-	+	+	-	-	206,2
5	-	-	-	+	+	+	125,0
6	+	+	+	+	+	+	278,8
7	+	-	-	-	-	+	126,0
8	-	+	+	-	-	+	221,5
1*	0	0	0	0	0	0	170,0
2*	0	0	0	0	0	0	175,3
3*	0	0	0	0	0	0	178,1

Çizelge 4.5.11. Briketleme işlemine ait iç etkileimli model için varyans analizi

DEKLENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECES	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X ₁	1130,50	1	1130,50	69,21	Etkili	Etkili
X ₂	1684,90	1	1684,90	103,15	Etkili	Etkili
X ₃	18288,28	1	18288,28	1119,69	Etkili	Etkili
X ₁ X ₂	93,16	1	93,16	5,70	Etkisiz	Etkisiz
X ₁ X ₃	909,51	1	909,51	55,68	Etkisiz	Etkili
X ₂ X ₃	4,65	1	4,65	0,28	Etkisiz	Etkisiz
LOF _{e im}	328,48	1	328,48	20,11	Etkisiz	Etkili
Model Uyumsuzluğu	172,60	1	172,60	10,56	Etkisiz	Etkisiz
SAFHATA	32,67	2	16,33			
TOPLAM	222644	10				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,503 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,531$$

Yukarıdaki çizelgelerden faydalanarak (b) değerleri, $b = (X^T X)^{-1} X^T y$ formülü kullanılarak, matrisler yardımıyla hesap edilmiştir. Hesaplanan (b) değerleri aşağıdaki Çizelge 4.5.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.12. Briketleme işlemine ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri

Parametre Değerleri						
b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}
184,7	11,89	14,51	47,81	3,41	10,66	-0,76

1. mertebe model denemelerine ait deneylerin tamamı kullanılarak bütün parametreleri içine alan, komple model ve yalnızca etkin parametreleri içine alan, etkin model elde edilmiştir. Her iki model de 1. mertebeden lineerdir.

Briketleme sistemine ait komple ve etkin regresyon modelleri:

$$E_k = 184,7 + 11,89X_1 + 14,51X_2 + 47,81X_3 + 3,41X_1X_2 + 10,66X_1X_3 - 0,76X_2X_3 \quad (4.11)$$

$$E_e = 184,7 + 11,89X_1 + 14,51X_2 + 47,81X_3 + 10,66X_1X_3 \quad (4.12)$$

Yukarıdaki %95 güven s,n,r,nda elde edilen 1. mertebe lineer modellerden görüleceği üzere $\%Ca(OH)_2$, $\%(NH_4)_2CO_3$ ve s,k, t,rma bas,nc, parametreleri etkindir. Komple modelde X_1 ($\%Ca(OH)_2$), X_2 ($\%(NH_4)_2CO_3$), X_3 (S,k, t,rma bas,nc,) pozitif yönde etkilidir. Yani X_1 , X_2 , X_3 'ün arttırılması, reaksiyona olumlu yönde etki yapar.

Varyans analizi sonuçlarına göre, $LOF_{e_{im}}$ 'in etkili olması, kuadratik terimlerinde model üzerinde etkin olabileceği anlamına gelir. Bu nedenle, kuadratik terimlerin hesaplanabilmesi için bazı ek denemelerin yapılması gerekir. Dolayısıyla, 2. mertebe

deney tasarımı, için ek deneyler yapılmıştır. Bu seriye ait tasarım matrisi ve deney sonuçları, 2. mertebe model kapsamında verilmiştir.

4.6. Briketleme ile 2. Mertebe Model için Faktöriyel Deney Tasarımı,

İkinci mertebe model tasarımı, için ek deneyler tanımlanarak sonuçlar elde edildi. Tasarımın ortogonal olması için, (yıldız noktaları deneyleri) de eklerinin yapılması toplam deney sayısına karar verebilmek için F ve N terimlerinin hesaplanması gereklidir. Terim ek deneylerde uygulanacak parametre seviyelerini belirlememizde önemli bir etkidir. Deney sayısı 8 olan bu seride, yapılacak ek deney sayısı 6 olmalıdır. Bu deney serisinde yıldız noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri a ve b da verilmiştir.

$$= \left(\frac{QF}{4}\right)^{1/4} \quad (2.60)$$

$$Q = \left[N^{1/2} - F^{1/2}\right]^2 \quad (2.61)$$

Burada; n , de i ken sayısı; F , birinci mertebe faktöriyel deney sayısı; m_0 , merkez nokta, deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı a ve b daki formülle hesaplanır.

$$N = F + 2n + m_0 \quad (2.62)$$

$$F=8 \quad N=17 \quad = 1,355$$

Çizelge 4.6.1. Briketleme i lemine ait 2. mertebe model için ek deneme seviyeleri

DE KENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI(0)
X ₁ : % Ca(OH) ₂	6,65	9,35	8
X ₂ : % (NH ₄) ₂ CO ₃	0,65	3,35	2
X ₃ : S,k, t,rma bas,nc, (kg/cm ²)	265	535	400

Çizelge 4.6.2. Briketleme i lemine ait 2. mertebe model için ek deney tasar,m, ve sonuçlar,

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	Ezilme bas,nc,
12	-1,355	0	0	174,5
13	+1,355	0	0	209,7
14	0	1,355	0	179,0
15	0	+1,355	0	195,3
16	0	0	-1,355	100,6
17	0	0	+1,355	265,1

İkinci mertebe terimlerin de erlendirilmesi için, ek deneyleri de içine alan geni letilmiş deney matrisi Çizelge 4.6.3'de olu turulmu tur. Matris içinde yer alan iç etkile imler ile her bir parametrenin ikinci dereceden faktör seviyeleri hesaplanm, t,r. Buna göre matriste yer alan (c) de erinin hesaplanmas, için a a ,daki formülden yararlan,lm, ve c de eri 0,686 olarak bulunmu tur.

Çizelge 4.6.3. Briketleme i lemine ait 2. mertebe model için geni letilmi deney matrisi

1	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁₁	X ₂₂	X ₃₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	Ezilme bas,nc, (kg/cm ²)
1	+	-	+	0,314	0,314	0,314	-	+	-	239,1
1	+	+	-	0,314	0,314	0,314	+	-	-	158,0
1	-	+	-	0,314	0,314	0,314	-	+	-	154,1
1	-	-	+	0,314	0,314	0,314	+	-	-	206,2
1	-	-	-	0,314	0,314	0,314	+	+	+	125,0
1	+	+	+	0,314	0,314	0,314	+	+	+	278,8
1	+	-	-	0,314	0,314	0,314	-	-	+	126,0
1	-	+	+	0,314	0,314	0,314	-	-	+	221,5
1	1,353	0	0	1,145	-0,686	-0,686	0	0	0	174,5
1	1,353	0	0	1,145	-0,686	-0,686	0	0	0	209,7
1	0	-1,353	0	-0,686	1,145	-0,686	0	0	0	179,0
1	0	1,353	0	-0,686	1,145	-0,686	0	0	0	195,3
1	0	0	-1,353	-0,686	-0,686	1,145	0	0	0	100,6
1	0	0	1,353	-0,686	-0,686	1,145	0	0	0	265,1
1	0	0	0	-0,686	-0,686	-0,686	0	0	0	170,0
1	0	0	0	-0,686	-0,686	-0,686	0	0	0	175,3
1	0	0	0	-0,686	-0,686	-0,686	0	0	0	178,1

Faktöriyel tasar,mda de erlerinin tespit edilmesi, di er bilim dallar,nda oldu u gibi kimya mühendisli inde de çok önemlidir. Matlab bilgisayar program, kullan,larak, %99 güven düzeyinde analizler yap,ld, , zaman, bu düzeyde çok s,k eleme yap,ld, , için parametrelerin deney üzerindeki etkinlik de erleri son derece azalacaktır. Ara t,rmalarda çok s,k kullan,lan aral,k %95'tir.

Çizelge 4.6.4. Briketleme i lemine ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DE KENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESES	KARELER ORT.	F ₀ CEB. HESAPLAMA	KARAR (=0,05)
X ₁	1760	1	1760	107,76	Etkili
X ₂	1360	1	1360	83,27	Etkili
X ₃	33090	1	33090	2025,92	Etkili
X ₁ ²	130	1	130	7,99	Etkisiz
X ₂ ²	110	1	110	6,74	Etkisiz
X ₃ ²	40	1	40	2,45	Etkisiz
X ₁ X ₂	90	1	90	5,51	Etkisiz
X ₁ X ₃	920	1	920	56,33	Etkili
X ₂ X ₃	10	1	10	0,61	Etkisiz
Model Uyu mazl, ,	1278,33	5	255,67	7,42	Etkisiz
SAFHATA	32,67	2	16,33	15,65	
TOPLAM	38821	16			

F_{0,95; 1; 2}= 18,51 F_{0,95; 10; 2}= 19,296

Çizelge 4.6.5. Briketleme i lemine ait 2. mertebe model parametre de erleri

Parametre	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃
P. de erleri	187,24	12,27	10,79	53,27	4,33	4,03	2,45
Parametre	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃				
P. de erleri	3,36	10,71	-0,81				

Çizelge 4.6.5de verilen (b) de erleri kullan,larak elde edilen deney sistemi için komple ve etkin 2. mertebe model a a ,da verilmi tir.

Briketlemeye ait komple ve etkin regresyon modelleri:

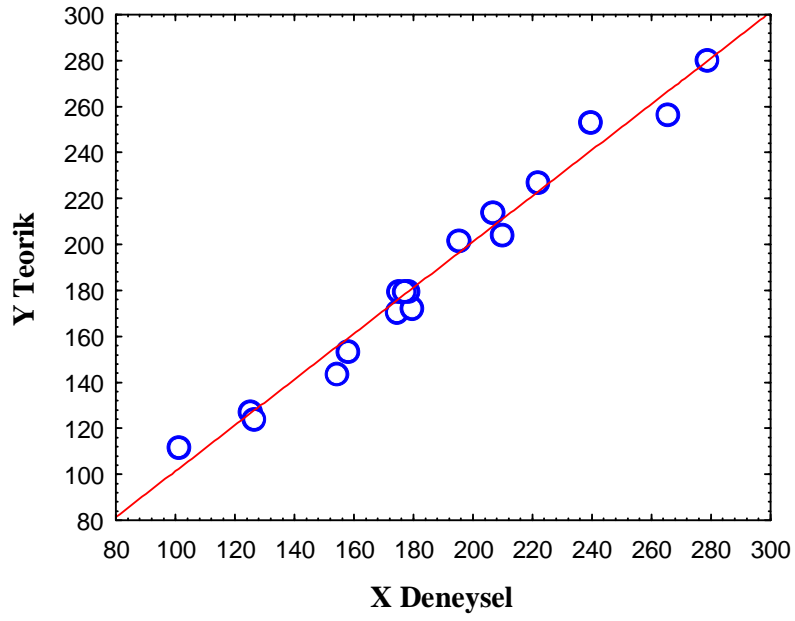
$$E_k = 187,24 + 12,27X_1 + 10,79X_2 + 53,27X_3 + 4,33X_1^2 + 4,03X_2^2 + 2,45X_3^2 + 3,36X_1X_2 + 10,71X_1X_3 - 0,81X_2X_3 \quad (4.13)$$

$$E_e = 187,24 + 12,27X_1 + 10,79X_2 + 53,27X_3 + 10,71X_1X_3 \quad (4.14)$$

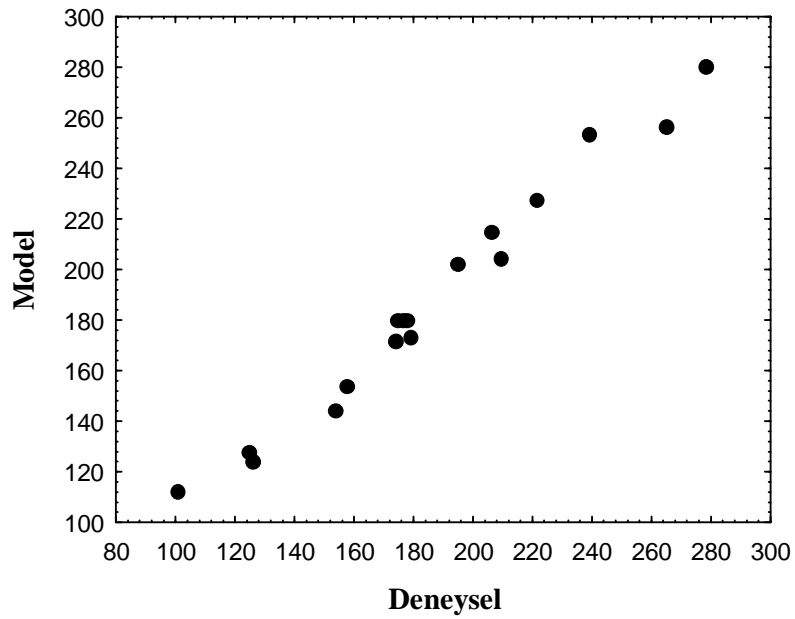
Deney sonucunda bulunan de erler, komple model ile etkin de erden hesaplanan de erler ile kar ,la t,r,lm, , aradaki fark normalize kal,nt, de erleri ekinde Çizelge 4.6.6da verilmi tir.

Çizelge 4.6.6. Briketleme i lemine ait deneylerden ve modelden elde edilen sonuçlar ve kal,nt, de erleri

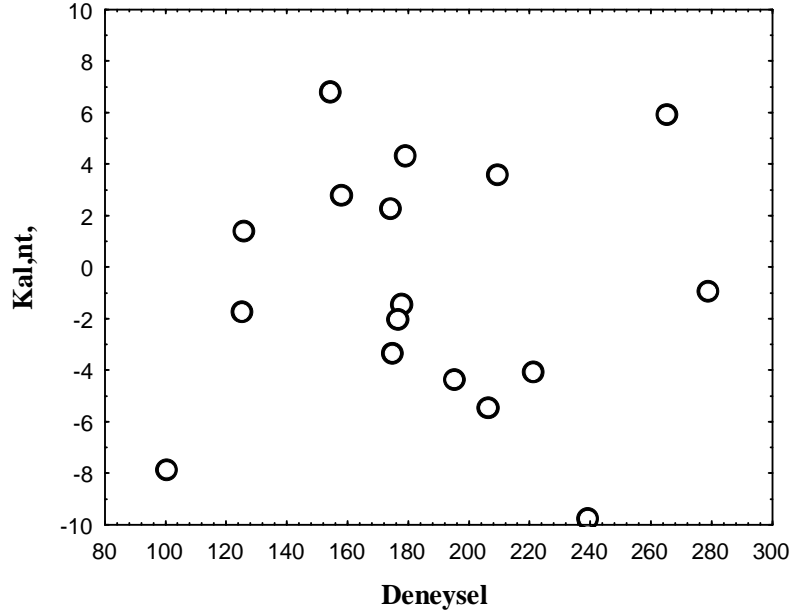
Deney Sonuçlar,	Komple model	Normalize kal,nt,
239,1	253,5	-9,8
158,0	153,8	2,8
154,1	144,0	6,8
206,2	214,2	-5,4
125,0	127,5	-1,7
278,8	280,2	-0,9
126,0	123,9	1,4
221,5	227,5	-4,1
174,5	171,1	2,3
209,7	204,3	3,6
179,0	172,6	4,3
195,3	201,8	-4,4
100,6	112,2	-7,9
265,1	256,3	5,9
174,8	179,8	-3,4
177,7	179,8	-1,4
176,8	179,8	-2,0



ekil 4.6.a. Briketleme için deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçları karşılaştırılması,



ekil 4.6.b. Briketleme için model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyumu gösterisi



ekil 4.6.c. Briketleme için kal,nt, de erleri ve deneysel de erler aras,ndaki da ,l,m

Elde edilen sonuçlar,n belirlenen regresyon modeli ile uyu up uyu mad, ,n, test etmek amac,yla bir tak,m grafikler çizilir. Çizilen grafiklerde sonuçlar diyagonal üzerinde toplanm, sa deneysel verilerin model ile uyu tu u söylenebilir. ayet diyagonal üzerinde büyük sapmalar varsa bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir. Bu amaçla çizilen ekil 4.6.a incelendi inde deneyden elde edilen sonuçlar,n regresyon modeli ile uyum içinde oldu u gözlenir.

Geli tirilen modelin; deney sonuçlar,n, iyi tahmin edip etmedi i, çizilen grafiklerde deneysel verilerle model tahminlerinin diyagonal üzerinde s,ralanmas,yla belirlenir (ekil 4.6.b).

Yine ayn, ekilde sistemde meydana gelebilecek herhangi bir de i menin veya model uyu mazl ,n,n olup olmad, ,na karar verebilmek için kal,nt, de erlerinin deney sonuçlar, ile normalize kar ,la t,r,lmas, gösteren bir grafik (ekil 4.6.c) çizilir. E er sistem verimli çal ,yorsa ve hata oran, az ise grafik üzerindeki s,n,r,lar dar olacakt,r

Briketleme i lemine ait faktöriyel tasar,m sonuçlar,n, gösteren grafikler ve %95 güven düzeyinde haz,rlanan Anova tablosundan uygulanan modelin deneyler ile uyumlu oldu u söylenebilir.

5. TARTI MA ve SONUÇ

5.1. Liçing Reaksiyonlar, ve Parametrelerin De erlendirilmesi

Metaller aras,nda en çok kullan,lan demir ve çelik, günlük ya ant,m,z,n her alan,nda kar ,m,za ç,kmaktadır. Demir, sanayinin temel hammaddesini olu turmakta ve ülkelerin ekonomik kalk,nmas,nda önemli bir rol oynamaktadır. Ülkelerin ekonomik geli mi lik göstergeleri ki i ba ,na dü en gayri safi milli has,lan,n yan, s,ra, ki i ba ,na dü en demir-çelik tüketimi ile de ölçülebilmektedir.

Demir cevherlerine duyulan ihtiyaç her geçen gün artmas,na ra men, ülkemizdeki mevcut demir cevheri yataklar,n,n yetersizli i ve hali haz,rda yurt d ,ndan önemli oranda demir cevheri ithalat, ülkemiz demir çelik sektörünün yeni hammaddelere ihtiyac, oldu unu ortaya koymaktadır. Dolay,s,yla, teknolojinin ilerlemesiyle birlikte primer kaynaklar,n hem miktar hem de bile im yönünden giderek azalmas,, ikincil kaynaklar, oldukça önemli bir hale getirmektedir.

Geçmi te, yüksek f,r,nda aranan özelliklere sahip demir cevheri do rudan maden ocaklar,nda yap,lan üretimle kar ,lanm, t,r. Ancak sanayide demire olan gereksinimin h,zla artmas, ve yüksek f,r,na do rudan yüklenebilir özellikteki cevherlerin giderek azalmas,, dü ük tenörlü cevherlerin de de erlendirilmesini zorunlu k,lm, t,r. Bu nedenle, ülkemizin demir çelik sektöründe yeni hammaddelere ihtiyac, vard,r.

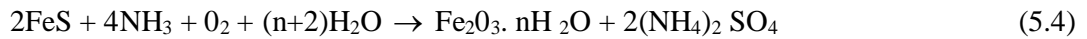
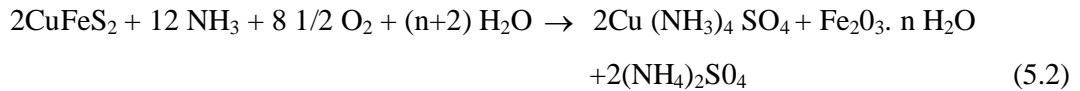
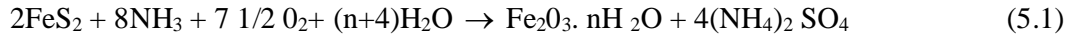
Yüksek f,r,na beslenecek cevherin kalitesi; cevherin bulunabilirli ine, f,r,n,n özelliklerine, üretilen pik ya da çeli in kullan,m amac,na göre tüketiciler taraf,ndan belirlenir. Genel olarak; cevherin yüksek oranda demir içermesi ve fakat silis, kükürt, alkali, titan, fosfat gibi safs,zl,klar, içermemesi ya da kabul edilebilir oranlarda yani dü ük oranda içermesi istenmektedir.

Bu durum, pirit külü içerisindeki kükürdün giderilmesinden sonra uygun bir ba lay,c, ile elde edilecek biriketlerin demir çelik sektöründe tüketilebilece ini göstermektedir.

Bu çal, ma, öncelikli olarak bir endüstriyel at, n bir sanayi hammaddesine dönü türülmesini amaçlamaktadır. Bu nedenle, çal, man,n çevre yönü önemlidir. Sonuçta; elde edilen ç,kt,lar, bu at, n demir cevheri olarak kullan,ımas,na imkan verecek ulusal ve uluslararası, standartlar, kar ,layaca , gibi, çevre standartlar,n, kar ,lama aç,s,ndan at, ,n olu tu u kuruma da avantajlar sa layacaktır.

Bu çal, man,n birinci amaç,, pirit külündeki istenmeyen bile enlerin oranlar,n, istenen seviyeye dü ürmektir. Bunun sonucunda kükürt gibi zararlı, elementi gidermenin d, ,nda k,yetli bir element olan bak,r kazan,lm, olacaktır. Bu konuda yap,lm, baz, liçing çal, malar, mevcuttur. Bu çal, malar,n birinde; Cu, Co ve Söın çözüldürülmesi (Çolak 1993), bir di er çal, mada da dolgulu yatakta pirit külündeki a ,r metallerin giderilmesi incelenmiştir (Mijangos 2001). Ba ka bir çal, mada yine asit liçingi ile Cu ve Co kazan,lmaya çal, ,lm, t,r (Tu rul 2003). Japonya da da yap,lan bir çal, mada pirit kalsinesinden Aşın giderilmesi incelenmiştir (Shin 1970). Etibank tarafından desteklenen bir projede de gene pirit külündeki bak,r, gidermek amacıyla çal, ,lm, t,r (Gücer 1975).

Çal, man,n ilk basama , olan liçing i lemlerinde; pirit külündeki bak,r ve kükürdün giderilmesi için, liç reaktifleri ile kükürt ve bak,r içeren pirit külündeki bile enler arasında meydana gelen reaksiyonlar a a ,daki gibidir:



Liçing verimi üzerine etkin olabilece i dü ünülen; amonyak konsantrasyonu, oksijen bas,nc., toplam bas,nc, kat./s,v, oran, ve liçing süresinin etkileri incelenmi ve parametrelerin optimum de erlerini belirlemek için istatistiksel deney tasar,m yöntemi kullan,lm, t,r. Parametrelerin etkinlik de erleri, Matlab bilgisayar program, yard,m,yla, $\frac{1}{2} 2^5$ kesirli faktöriyel deney tasar,m, için yap,lan varyans analiz tablosundan, %95 güven düzeyinde ikinci mertebe terimleri içine alan LOF_{e im} terimi etkin oldu u için, bu terimleri de içine alan yeni bir modelin uygulanmas, uygun görülmü tür. Bu nedenle; 2. mertebeden deney matrisi olu turulmu ve parametrelerin seviyeleri yeniden tespit edilerek y,ld,z nokt, deneyler ilave edilmi tir. Y,ld,z nokt, deneyler için, parametre seviyeleri yeniden düzenlenmi tir. Yap,lan ek deneyler sonucunda, kükürt ve bak,r,n liçingi için olu turulan komple model ve etkin modeller s,ras,yla a a ,da verilmi tir:

Kükürt için:

$$Y_{S,k} = 93,77 + 0,44X_1 + 2,10X_2 + 1,03X_3 - 1,34X_4 + 1,43X_5 + 0,73X_1^2 - 2,73X_2^2 - 0,17X_3^2 - 0,29X_4^2 + 0,08X_5^2 - 0,04X_1X_2 + 0,38X_1X_3 + 0,26X_1X_4 - 0,24X_1X_5 - 0,16X_2X_3 + 0,21X_2X_4 - 0,39X_2X_5 - 0,09X_3X_4 - 0,18X_3X_5 - 0,24X_4X_5 \quad (4.4)$$

$$Y_{S,e} = 93,77 + 0,44X_1 + 2,10X_2 + 1,03X_3 - 1,34X_4 + 1,43X_5 + 0,73X_1^2 - 2,73X_2^2 \quad (4.5)$$

Bak,r için:

$$Y_{Cu,k} = 32,12 + 2,45X_1 + 1,60X_2 + 2,54X_3 - 1,92X_4 + 9,89X_5 + 3,06X_1^2 + 4,79X_2^2 + 0,50X_3^2 - 1,24X_4^2 - 0,41X_5^2 - 0,17X_1X_2 + 0,64X_1X_3 + 0,58X_1X_4 - 0,09X_1X_5 + 0,18X_2X_3 + 0,46X_2X_4 + 0,66X_2X_5 + 0,07X_3X_4 + 0,16X_3X_5 + 0,68X_4X_5 \quad (4.9)$$

$$Y_{Cu,e} = 32,12 + 1,45X_1 + 1,60X_2 + 2,54X_3 - 1,92X_4 + 9,89X_5 + 3,07X_1^2 + 4,79X_2^2 \quad (4.10)$$

Bu denklemler yardımıyla kükürdün çözündürülmesinde, parametrelerin etkinlik sırası; toplam basınç, amonyak konsantrasyonu, oksijen basıncı, ve reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, çözünme üzerine, katı-sıvı oranının negatif bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bakırın çözündürülmesinde ise, parametrelerin etkinlik sırası, amonyak konsantrasyonu, oksijen basıncı, toplam basınç ve reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, çözünme üzerinde katı-sıvı oranının negatif bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda, kükürt ve bakır için sırasıyla %98 ve %50 civarında liç verimleri gerçekleştirilmiştir ve liçing işlemi sonucunda yapılan analizlerde, pirit külünde %0,025 S ve %0,28 Cu tespit edilmiştir.

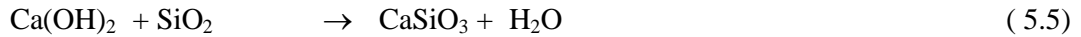
5.2. Briketleme İşleminde Ba layıcıların Reaksiyonları, ve Parametrelerin Değerlendirilmesi

Yüksek fırın çalması, hammadde harmanındaki hammaddelerin kimyasal yapısına, kadar fiziksel yapısına da önemi fazladır. Çünkü indirgenmenin büyük kısmı, gazlar, hammadde ile reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Üç boyutluluk sayesinde hammadde gaz ile en iyi şekilde temas gelecek ve harman fırının alt bölgesine inmeden reaksiyon süresine ulaşarak ve uygun derecede indirgenmi olacaktır. Bunun için katı, atık, yüksek fırına gönderilmeden önce uygun bir bağlayıcı ile briket ya da pelet haline getirilmelidir. Briketleme de bağlayıcının seçimi çok önemlidir.

Çalmanın ikinci basamağında, kükürdü giderilmiş pirit külünün uygun bir bağlayıcı ile briket haline getirilmesi için gerekli olan uygun şartlar araştırılmıştır. Bu amaçla, bu konuda yapılan çalışmalar incelenmiştir (Kalousek 1952; Assarsson 1958) ve sonuçta, pirit külünde bulunan SiO_2 ile çalınan şartlarda reaksiyona girebilen Ca(OH)_2 bağlayıcı olarak seçilmiştir (Çolak 1980). Çünkü briketlere katılan kalsiyum hidroksit baziklik derecesini arttırmaktadır. Baziklik artması, briketlerin indirgenmesi sırasında hacimce genleşmelerini azaltmaktadır (Zgiz 1972). Ca(OH)_2 briketlere akışkan özellikleri kazandırmaktadır. Ayrıca, kalsiyum hidroksit, silis ile birleşerek fayalit (Fe.SiO_3) yapısında bir cürufun oluşmasını önlemesi bakımından da bentonitten daha yararlı olduğu ortaya konulmuştur (Robinson 1950; Merklin 1963). Yapılan literatür

çal, mas,nda, SiO₂ ile Ca(OH)₂ın reaksiyonu sonucunda -dikalsiyum silikat hidrat olu tu u saptanm, t,r (Kayadeniz 1974). Yap,lan ba ka çal, malarda da, Ca(OH)₂ ve SiO₂ aras,nda meydana gelen hidrotermal tepkime sonucu 120-140°Cøde -dikalsiyum silikat hidrat, 140-160°Cøde 2CaO.3SiO₂.2H₂O, 180-220°Cøde CaO.SiO₂.H₂O ve 3CaO.3SiO₂.H₂O olu tu u ileri sürülmü tür (Kalousek 1952; Assarsson 1958).

Çal, mam,zda daha avantajl, olabilir dü üncesiyle; briketlerin ezilme dayan,mlar,n, daha da artt,rabilece i dü üncesiyle, ba lay,c, olarak Ca(OH)₂ın yan,nda (NH₄)₂CO₃ ilavesi de yap,lm, t,r. Bütün briketleme çal, malar,m,zda, Ca(OH)₂ ve (NH₄)₂CO₃ birlikte kullan,lm, t,r. Ca(OH)₂ ve (NH₄)₂CO₃ ilavesi ile haz,rlanan briketler belirlenen artlarda otoklav içerisinde su buhar,nda pi irilmi tir. Briketlerin haz,rlanması,nda kullan,lan ba lay,c, reaktiflerin nemli ortamda ve su buhar, atmosferinde, hem kendi aralar,nda ve hemde pirit külündeki SiO₂ ile meydana getirece i reaksiyonlar a a ,daki gibi yaz,labilir:



Ayn, artlarda haz,rlanan, otoklavda pi irilmi briketlerin ve pi irilmemi briketlerin dayan,mlar, ölçülmü ve yap,lan kar ,la t,r,mlar sonucunda, hem pi irilmi ve hemde pi irilmemi briketlerin istenen ezilme dayançlar,na ula t, , görülmü tür. Ancak, pi irilmemi briketlerin ezilme dayan,mlar,n,n (mukavemetlerinin) pi irilmi briketlerin ezilme dayan,mlar, ile hemen hemen ayn, ve bazende, daha iyi oldu u tespit edilmi tir. Enerji masraflar, da dikkate al,narak pi irme i leminden vazgeçilmi tir. Bu yüzden, pi irilmemi briketlerin ezilme dayan,mlar, için optimum artlar ara t,r,lm, ve ileride aç,klanaca , gibi optimum de erler bulunmu tur.

(5.5) nolu reaksiyon normal artlarda meydana gelmez. Çünkü $G > 0$ ø,r. Bu yüzden (5.5) nolu reaksiyon, sadece otoklavda su buhar, atmosferinde, pi irerek gerçekte tirilmi tir. Ancak, (5.6) nolu reaksiyonun hem su buhar, atmosferinde pi irme

esnas,nda ve hemde pi irmeden meydana gelebilece i aç,kt,r. Çünkü (5.6) nolu reaksiyonu için $G < 0$ d,r.

Burada dikkat çeken bir nokta vard,r. Hem (5.5) nolu reaksiyon ve hemde (5.6) reaksiyon pi irme esnas,nda meydana gelmektedir. Bu durumda, pi irilmi briketlerin ezilme dayan,mlar,n,n pi irilmemi briketlerin ezilme dayan,mlar,ndan her zaman daha büyük olmas, beklenir. Ancak, böyle olmad, , görülmü tür.

Pi irme i lemi; kapal, sistem içerisinde (otoklavda) sabit hacimde ve yüksek s,cakl,кта gerçekleştirildi i için, (5.6) nolu reaksiyondaki hem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hem de olu an NH_4OH n bozunmas, sonucu ortama NH_3 , CO_2 ve H_2O buhar, verilmektedir. (5.6) nolu reaksiyonda $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ reaktant,n,n bozunmas, sonucu $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ gazlar,n,n ç,k, yla $\text{H}_2\text{O}_{(\text{buhar})} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ atmosferinin olu mas,, hem (5.5) nolu reaksiyonun ve hemde (5.6) nolu reaksiyonun belirli bir dengeden öteye ilerlemesini engelliyor olabilir. Halbuki, pi irilmemi biriketlerde (5.5) nolu reaksiyon meydana gelmemesine rağmen, (5.6) nolu reaksiyon tamamlanmakta ve olu an yeterli miktardaki CaCO_3 , briketlerin istenen mukavemete ulaş,mas,n, sa layabilmektedir. Yap,lan bir çal, mada, CaCO_3 n briket için gerekli sa laml, , sa lad, , ileri sürülmü tür (Peterson 1959). Briketleme için kullan,lan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aras,nda meydana gelen (5.6) reaksiyonu sonucunda olu an NH_4OH ve kat,lan su zamanla gaz halinde ortandan uzakla t,klar, için, haz,rlanan briketlerde ihtiyaç duyulan gözeneklili i de olu turmaktad,r.

Briketleme s,ras,nda su oran,n,n (yakla ,k %8), belirtilen miktar,n alt,na dü ürülmesi ya briket dayanc,n, azaltmakta ve artt,r,lmas, ise, çamurla arak kal,plarda s,k, malara neden olmaktadır. Briket yapmak için haz,rlanan kar, ,ma a ,rl,kça yakla ,k %8 oran,nda su katman,n en uygun nemlendirme oldu u taraf,m,zdan tespit edilmi tir.

Briketler haz,rlan,rken, briketleme i lemi üzerine etkin olabilece i dü ünülen; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktar,, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ miktar, ve s,k, t,rma bas,nc, parametre olarak seçilmi tir.

Parametrelerin etkinlik de erleri, Matlab bilgisayar program, yard,m,yla %95 güven düzeyinde 2^3 tam faktöriyel deney tasar,m, yöntemi kullan,larak varyans analiziyle tespit edilmi tir. Bu parametre de erlerine göre çözünme üzerinde etki de eri yüksek de i kenler; Ca(OH)_2 miktar,, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ miktar, ve s,k, t,rma bas,nc,d,r.

Briketleme i lemi yap,l,rken, gerekti inden fazla miktarda Ca(OH)_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ katmamak gerekir. Çünkü, bunlar,n miktar, artt,kça haz,rılanan briketlerdeki demir oran, azal,r.

Parametrelerin etkinlik de erleri, 2^3 faktöriyel deney tasar,m, için yap,lan varyans analiz tablosundan, %95 güven düzeyinde ikinci mertebe terimleri içine alan LOF_e im terimi etkin oldu u için, bu terimleri de içine alan yeni bir modelin uygulanmas, uygun görülmü tür. Bu nedenle; 2. mertebeden deney matrisi olu turulmu ve parametrelerin seviyeleri yeniden tespit edilerek y,ld,z noktal, deneyler ilave edilmi tir. Y,ld,z noktal, deneyler için, parametre seviyeleri yeniden düzenlenmi tir. Yap,lan ek deneyler sonucunda, sistem için komple model ve etkin model a a ,da verilmi tir:

$$E_k = 187,24 + 12,27X_1 + 10,79X_2 + 53,27X_3 + 4,33X_1^2 + 4,03X_2^2 + 2,45X_3^2 + 3,36X_1X_2 + 10,71X_1X_3 - 0,81X_2X_3 \quad (4.13)$$

$$E_e = 187,24 + 12,27X_1 + 10,79X_2 + 53,27X_3 + 10,71X_1X_3 \quad (4.14)$$

Bu denklemler yard,m,yla briketlerin dayan,m,nda, parametrelerin etkinlik s,ras,; s,k, t,rma bas,nc,, Ca(OH)_2 yüzdesi ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ yüzdesi olarak tespit edilmi tir.

Liç i lemne tabi tutulmu pirit külüne a ,rl,kça %9 Ca(OH)_2 , %3 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve %8 H_2O kat,larak haz,rılanan kar, ,mdan, 500 kg/cm^2 s,k, t,rma bas,nc,nda s,k, t,r,larak elde edilen briketlerin ezilme dayan,m,lar, 278 kg/cm^2 olarak ölçülmü tür.

Dünya nüfusunun durmadan artması; çevre probleminin giderek büyümesine ve sanayinin hammadde ihtiyacının sürekli artması,na neden olmaktadır. Bu bakımdan, son yıllarda at,ks,z teknolojilerin kullanılması, hem çevre ve hemde hammadde bakımından büyük önem taşımaktadır. Demir-çelik sektöründe yüksek tenörlü demir cevherlerine duyulan ihtiyaç her geçen gün artması,na rağmen, ülkemizdeki mevcut demir cevheri yatakları,ni yetersizliği, demir çelik sektörünün yeni hammaddelere ihtiyaç, oldu unu ortaya koymaktadır. Ayrıca; yurdumuzdaki demir, r üretiminin, demir, r tüketiminin çok alt,nda kaldığı, ve söz konusu pirit küllerinin küçümsenemeyecek oranda demir, r içerdiği göz önüne alınması; at, r, n de değerlendirilmesine, bu de erli metali kazanmak ve demir-çelik üretiminde yararlanabilmek açısından,ndan bakmak gerekmektedir. Bu durum, pirit külü at,kları,ndan elde edilecek uygun demir hammaddesinin demir çelik sektöründe tüketilebileceğini göstermektedir.

Bir üretim teknolojisinin at,kları,ni bir başka üretim teknolojisi için hammadde olabileceği perspektifinden bakıldığında, bu çalışmanın çevrenin korunması,na ve ülke ekonomisine katkı sağlayabilecek özelliklere sahip olduğu görülecektir.

KAYNAKLAR

- Abouzeid, A. Z. M., Seddik, A. A., El - Sinbawy, H. A., 1979. Pelletization kinetics of an earthy iron ore and the physical properties of the pellets produced. *Powder Technology*, v 4, n 2, Nov-Dec, p 229-236
- Aketa, K., Uehara, T., Sugiyama, T., Igawa, Y., 1988. General Review of Fluxed Pellet Development at Kobe Steel. Mineral Resources Research Center and Center for Professional Department, Duluth, U.S.A.
- Albayrak G., Geveci A., 1986. Pirit külünden sünger demir üretilmesi. Yayın Kimlik No: OK-004, 4. Kongre bildirileri, cilt no:1, Ekim.
- Anonim, 1996. Yedinci beş yıllık kalkınma planı, bakır ve pirit özel ihtisas komisyonu raporu. 93, Ankara.
- Anonim, 2001. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, bakır ve pirit özel ihtisas komisyonu raporu. 94, Ankara.
- Arç, H., 1998. *Statistik Yöntemler ve Uygulamalar*, Meteaksan A.Ş. Yayınevi, 281, Ankara.
- Assarsson, G. O., 1958. Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica. The reactions between 120 and 160°, *The Journal of Physical Chemistry*, 62 (2), 223-228.
- Aydın S., Dikeç F., 1986. Pirit küllerinin klorlayıcı buharla tırma yöntemi ile demir d, , empüritelere dönüştürülmesi. 4. Kongre Bildirileri, Ekim Yayın Kimlik No: OK-004.
- Aytekin, V., 1981. Cumhuriyet döneminde Türkiye'de metalurji sanayinin gelişmesine toplu bakış. TÜYAP Yayınları, 87, İstanbul.
- Balç, A.O., 2003. Etken eleme deneylerinde aktif etkenlerin belirlenmesi ve bilgisayar destekli deney tasarımı. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Ana Bilim Dalı.
- Bari, N., Alam, Z., Muyibi, S. A., Jamal, P. and Mamun, A. A., Improvement of production of citric acid from oil palm empty fruit bunches: Optimization of media by statistical experimental designs. *Bioresource Technology*, 2009.
- Biswas, A. K. and Davenport, W. G., 1980. *Extrative metallurgy of copper*. Beccles Ltd., 387, London.
- Bursalı, N., Ertunç, S. and Akay, B., 2006. Process improvement approach to the saponification reaction. *Chemical Engineering and Processing* 45, 980-989
- Chelland, Mc. G. E., 1986. Agglomerated and unagglomerated heap leaching behaviour is compared in production heaps. *Mining Eng.*, 3 (7), 500-503.
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeilyurt, M., 2005. Optimization of leaching of copper from oxidized copper ore in $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ medium. *Chemical Engineering Communications*, Volume 192, pp. 1515-1524 (10).
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeilyurt, M., 2006. Statistical modeling of Chevreul salt recovery from leach solutions containing copper. *Chemical Engineering and Processing*, 45, 168-174.
- Çavuşoğlu, E., 1970. Doktora Tezi, T.Ü. Maden Fak.
- Çolak, S., Demir Ü., Saraç H., Ceyhan, 1992. Pirit kalsinelerinin basınç altındaki amonyakla liçimi. *Çevre Dergisi*.

- Çolak, S., Kayadeniz ., Ceyhun ., Bayramo lu M., 1993. Optimization of sulphur removal and Cu, Co extraction from Turk,sh Küre pyrite cinder by aqueous chlorination. *Chimica Acta Turcica* 21 Printed in Turkey.
- Demir, L., Mutlu Ö., 2004. Boyahanedede kuma rengine etki eden faktörlerin deney tasar,m, yöntemi ile belirlenmesi. YA/EM'2004 ó Yöneylem Ara t,rmas, / Endüstri Mühendisli i - XXIV Ulusal Kongresi, Gaziantep ó Adana.
- Dennis, W. H., 1987. Demirden gayr, metallere metalurjisi (bak,r ó çinko ó kur un ó alüminyum). TÜ Kimya Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, TÜ Kütüphanesi No. 842, 492, stanbul.
- Do an, M. Z., Gökçay C. F., Atabey C. E., 1977. MTA Teknoloji Dairesi Metalurji Ara t,rma Raporu 1
- DPT, 2001. Sekizinci be y, ll, k kalk, nma plan,. Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu. Metal madenler alt komisyonu, Bak,r-Pirit çal, ma grubu raporu, DPT: 2627; Ö K: 638, Ankara.
- Draper, N. R. and Harry, S., 1998. Applied regression analysis. A Wiley - interscience publication, 706, New York.
- Ekinci, Z., 1988. Narman yöresine ait karbonatlı, bak,r cevherlerinde asit liçingi ile bak,r, çözmenin optimum artlar, n, n belirlenmesi ve bak,r eldesi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Eren, N., 1974. Bat, Anadolu karbonatlı, bak,r cevherlerinin ekstratif metotla bak,r ihtisali. Doktora tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, zmir.
- Ertem, M. E., Gürgen, S., 2006. Energy balance analysis for Erdemir blast furnace number one, *Applied Thermal Engineering* 26, 1139-1148.
- Göksel, M.A., 1969. *Transactions of the Society of Mining Engineers. A ME. Dec.*
- Gücer, D., Buyuran S., 1975. Coçkuner S., Y, ld, r, m G., Güleç . Kalsine Pirit At, klar, n, De erlendirme. TÜB TAK proje No: M2-361A.
- Haas, Larry A., 1989. (U.S. Bureau of Mines); Aldinger, Jeffrey A.; Zahl, Robert K. Effectiveness of organic binders for iron ore pelletization. Report of Investigations -United States, Bureau of Mines, n 9230, 25p
- Hiskey, J. B., 1986. Technical Developments in Hydrometallurgy. *Met. Journal*, 38(7). <http://www.jmo.org.tr>
- <http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/.html>
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/pirit>.
- pek, H., Ankara, H. and Özda , H., 1999. The application of statistical process control. *Min. Eng.*, 12 (7), 827-835.
- zgiz, S., 1972. *Demir ve çelik* vol.9 s. 23-38.
- Jackson, E., 1986. Hydrometallurgical extraction and reclamation. John Wiley and Sons, Ellis Horwood Ltd., 252, New York.
- Kal, ps, z, A., 1973. Bilimsel Ara t,rma, . Ü. Orman Has, lat, ve ktisadi Kürsüsü, stanbul, 63-65.
- Karabük Demir Çelik Fabrikas., 2006.
- Karahan, S., 1978. Bak,r Hidrometalurjisi ve Flotasyonu. TMMOD Maden Müh. Odas., Metalurji Müh. Odas., 277, Ankara.
- Kayadeniz, .; 1974. öHidrotermal Reaksiyonlardan Yararlanarak Yeni Tür n aat Malzemesi Üretimiö. .Ü. Kimya Fak.

- Kayadeniz, ., Çolak S.,1986. Production of br,quettes by hydrothermal agglomeration method from the calc,nated pyrites. Ch,m., Acta Turc., vol.,10, No:159-68.
Yay,n Kimlik No: OK-004, 4.Kongre bildirileri, cilt no:1.
- Kihlstedt, Per. G., 1980. Purifying and Agglomeration Pyrite slag.Fr. Demande 2. 026, 754 (cl.c.21b), 23.Oct.
- Kiper, M., 1994. Metalurji TMMOB Metalurji Mühendisleri Odas,, 75, Ankara.
- Kalousek, G. L., 1952. Intern. Symposium on Chemistry of Cement, London, p. 334.
- Lee, I. H., Yu-Chung Kuan, Y. C. and Jia-Ming Chern, J. M., 2006. Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin. Journal of Hazardous Materials, Volume 138, Issue 3, Pages 549-559.
- Margavio, G. W., Margavio, T. M., 1993. Quality Improvement Technology Using The Taguchi Method, Cpa Journal, Vol. 63, p. 72
- Merklin, K.E., De vaney F.D., 1963. Development of fluxed pellets, Trans.SME.AIME vol 226, pp. 179-183.
- Meyer, K.,1980. Pelletizing of Iron Ores, Springerô Verlag Berlin Heiedelberg New York Verlag Stohleisen GmbH, Dusseldorf.
- Mijangos, F., Varona F., Lombrana J.I. and Diaz M., 2001. Pressure drop changes during dissolution of pyrite cinder in a fixed bed, Powder Technology 11, 575-83.
- Montgomery, D. C., 1996. Design and Analysis of Experiments. John Wiley and Sons, 538, USA. 89-96
- Orii, S. 1990. (Dowa Minig Co. Ltd.) 70,28.092 (cl. 10, J. 1 11). Chemistry 14.
- Özgör, F. N., 1985. statistiksel (Faktöriyel) deney tasar,m, metodlar,n,n kimyasal ara t,rmalarda kullan,lmas, ve uygulanmas, üzerine çal, malar. Yüksek Lisans Tezi, stanbul Üniversitesi, 106,. stanbul.
- Özkan, G. and Ürkmez, G., 2002. ki seviyeli deneysel tasar,m matrisi kullan,larak kaynama-çekme için regresyon e itil inin türetlmesi. J. Fac.Eng. Arch., Gazi Üniversitesi, Vol. 17, No:4, 15-22.
- Peterson, W., Wawroschek, S., 1959. Brikkettierung von eiseneretz unter verwendung bas,scher zuschlage, Stahl und Eisen, vol. 79, pp. 34-44.
- Ren, J.,Lin, W-T., Shen, Y-J., Wang, J-F., Luo, X-C., Xie, M-Q., 2008. Optimization of fermentation media for nitrite oxidizing bacteria using sequential statistical design. Bioresource Technology 99, 792367927
- Reynolds, J. O. and Flavelle, I. V., 1985. Scientific and Tecnological Developments in Extractive Metallurgy Copper and Nickel Extraction. Sump. Ser. (Australian Min.), 43, 35-65.
- Robinson, A. W., 1950. Swedish sintering practice- The Holmberg System Proceedings, Blast furnace, coke oven and raw materials proceedings, AIME, vol.9 pp.246258.
- Schlitt, W. J. And Jackson, J. S., 1981. In Situ generation of acit during dump leach production of copper. Insitu, 5 (2), 103-131.
- Souza, R.P., Mendonca, C. F., Kater T., 1984. Reduction of acid iron ore pellet for direct reduction using organic binder, Mining Eng., s. 1437-1441.
- ayan, E., 1998. At,k k,rm,z, çamurdan sülfürik asit liçingi ile TiO₂ geri kazan,lmas,n,n istatistiksel deney tasar,m, yöntemleri ile incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- ayan, E. and Bayramolu, M., 2004. Statistical modeling and optimization of ultrasound - assisted sulfuric acid leaching of TiO_2 from red mud. *Hydrometallurgy*, 71, 397-401.
- Tokkan, Dilara., 2008. Hidrometalurjik yöntemlerle anod çamurundaki kurun ve gümüşün ekstraksiyonu. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Turul, N., Moroydor M.E., Piskin M., Piskin S., 2003. Evaluation of pyrite ash wastes obtained by the sulfuric acid production industry. Proceedings of the 8th, International Conference on Environmental Science and Technology Lemnos Island, Greece 8-10 September.
- Turul, N., Moroydor M.E., Piskin M., Piskin S., 2005. Pelletization of pyrite ash wastes for utilization in iron production industry. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2005/3.
- Turul, N., Moroydor M.E., Piskin M., 2006. Effects of calcium hydroxide and calcium chloride addition to bentonite in iron ore pelletization, *Waste Management and Research*, v.24, no:5, October, pp 446-455.
- Turul, N., Moroydor M.E., Piskin M., 2007. Utilization of pyrite ash wastes by Pelletization process. *Powder Technology*, v 176, n 2-3, Jul 20, pp 72-76.
- Tuncer, E., Özcan, E., Bağcı, A., Yıldız, N., Arol, A.I., 1987. Türkiye'nin pik demir cevheri konsantrasyon ve peletleme tesislerinin işletmeye alınması. *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 10. Kongresi*, s. 415-432.
- Peterson, W. and Wawroschek S., 1959. Brikettierung von Eisenerz unter Verwendung basischer Zuschläge, *Stahl und Eisen* vol.79. (No.19. pp.1334-44).
- Yıldız, N., 1987. Türkiye'nin Pik Demir Cevheri Konsantrasyon ve Peletleme Tesislerinin işletmeye Alınması, *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 10. Kongresi*, 11-15 Mayıs, s. 415-432.
- Yüksel, F., 1977. Ekstraktif metalurji prensipleri. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

ÖZGEÇM

1976 y,l,nda Erzurumda do du. lk, orta ve lise ö renimini Erzurumda tamamlad,.
1994 y,l,nda girdi i Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisli i
Bölümünden 1998 y,l,nda mezun oldu. 1998-2002 y,llar, aras,nda. Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisli i Ana Bilim Dal,ında yüksek lisans
ö renimini tamamlad, ve ayn, y,l içinde Doktora ö renimine ba lad,.