

**HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE  
ANOD ÇAMURUNDAKİ  
KURŞUN VE GÜMÜŞÜN EKSTRAKSİYONU**

**Dilara TOKKAN**

**Doktora Tezi  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Prof. Dr. Sabri ÇOLAK  
2008  
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE ANOD ÇAMURUNDAKİ  
KURŞUN VE GÜMÜŞÜN EKSTRAKSİYONU**

Dilara TOKKAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI


ERZURUM  
2008


Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Sabri ÇOLAK danışmanlığında, Dilara TOKKAN tarafından hazırlanan bu çalışma 30.06.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sabri ÇOLAK İmza : 

Üye : Prof. Dr. Hücrup ERSAHAN İmza : 

Üye : Doç. Dr. Binyamin DOĞRUEZ İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sener KUSLU İmza : 

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

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

(imza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Doktora Tezi

### HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE ANOD ÇAMURUNDAKİ KURŞUN VE GÜMÜŞÜN EKSTRAKSİYONU

Dilara TOKKAN

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Gelişen teknolojiyle birlikte yenilenemez olan birincil kaynaklar giderek azalmaktadır. Bunun neticesinde, geleceği de göz önüne alarak hurda gibi ikincil kaynakların bilim ve teknolojinin gereksinimine uygun bir şekilde ekonomiye kazandırılması oldukça önemli bir olgudur. Günümüzde, kurşun ve gümüş üretimi, primer kaynakların yanı sıra eski hurda ve anod çamuru gibi kurşun ve gümüş içerikli atıklardan da önemli bir miktarda gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla; Sarkuysan Elektrolitik Bakır Rafineri'sinden temin edilen anod çamurundaki kurşun ve gümüşün kazanılması üzerine bir çalışma yapılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında anod çamurundaki kurşun ve gümüşün ekstraksiyonu için liç reaktifi olarak sırasıyla trietanolamin ve amonyum tiyosülfat seçilmiştir. Kurşunun ekstraksiyon verimi üzerine trietanolamin konsantrasyonu, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve liçing süresinin etkileri incelenmiştir. Benzer şekilde, gümüşün ekstraksiyon verimi üzerine de amonyum tiyosülfat konsantrasyonu, sıcaklık, katı-sıvı oranı, liçing süresi ve karıştırma hızının etkileri incelenmiştir. Kurşun için 2<sup>4</sup> faktöriyel deney tasarımı metodu ve gümüş içinde 1/2 2<sup>5</sup> fraksiyonel faktöriyel deney tasarım metodu kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, klasik ısıtma tekniklerine göre birçok avantaja sahip olan mikrodalga enerjisinin etkisi, aynı istatistiksel deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Klasik ve mikrodalga sistemlerinde elde edilen sonuçlardan sırasıyla aşağıdaki modeller bulunmuştur.

$$Y_{Pb,k,e} = 57,75 + 7,25X_1 + 5,49X_2 - 3,63X_3 + 3,32X_4 - 1,00X_1^2 - 3,02X_3^2 - 0,65X_4^2 + 1,46X_1X_2$$

$$Y_{Pb,m,e} = 64,84 + 8,09X_1 + 5,78X_2 - 4,19X_3 + 3,28X_4 - 3,43X_3^2 - 1,91X_4^2 + 1,65X_1X_2 - 1,07X_1X_3$$

$$Y_{Ag,k,e} = 58,38 + 6,68X_1 + 9,04X_2 - 3,51X_3 + 1,86X_4 + 1,48X_1^2 + 1,54X_4^2 + 1,52X_5^2$$

$$Y_{Ag,m,e} = 66,56 + 6,51X_1 + 9,56X_2 - 3,90X_3 + 2,51X_4 + 1,49X_2^2 + 1,32X_5^2$$

**2008, sayfa 159**

**Anahtar Kelimeler:** Amonyum tiyosülfat, bakırı giderilmiş anod çamuru, faktöriyel deney tasarımı, mikrodalga, trietanolamin.

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### EXTRACTION OF LEAD AND SILVER IN ANODE SLIME WITH HYDROMETALLURGICAL METHODS

Dilara TOKKAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

Together with technological progress, non-renewable primary sources are gradually decreased. Therefore, it is important fact that the secondary sources as waste are economically upgraded to meet the requirements of science and technology by considering the future, too. At the present day, it has been significantly performed production of lead and silver from wastes such as scrap and anode slime in addition to primary sources. In this aim, the study is carried on the recovery of valuable metals such as lead and silver from anode slime obtained from Sarkuysan Electrolytic Copper Refinery.

In first step of the work, triethanolamine and ammonium thiosulphate have been selected as leaching reagent for the extraction of lead and silver in the anode slime, respectively. On the extraction yield of lead, effects of parameters such as triethanolamine concentration, temperature, solid to liquid ratio and leaching time have been investigated. Similarly, on the extraction yield of silver, effects of parameters such as ammonium thiosulphate concentration, temperature, solid to liquid ratio, leaching time and stirring speed have been investigated.  $2^4$  factorial experimental design method for lead and  $1/2 2^5$  fractional factorial experimental design method for silver have been used.

In the second section, the effect of microwave energy that has many advantages over the conventional heating techniques has been examined by using the same statistical experimental design methods. The following models have been found from obtained results for classic and microwave systems, respectively.

$$Y_{Pb,c.a} = 57,75 + 7,25X_1 + 5,49X_2 - 3,63X_3 + 3,32X_4 - 1,00X_1^2 - 3,02X_3^2 - 0,65X_4^2 + 1,46X_1X_2$$

$$Y_{Pb,m.a} = 64,84 + 8,09X_1 + 5,78X_2 - 4,19X_3 + 3,28X_4 - 3,43X_3^2 - 1,91X_4^2 + 1,65X_1X_2 - 1,07X_1X_3$$

$$Y_{Ag,c.a} = 58,38 + 6,68X_1 + 9,04X_2 - 3,51X_3 + 1,86X_4 + 1,48X_1^2 + 1,54X_4^2 + 1,52X_5^2$$

$$\hat{Y}_{Ag,m.a} = 66,56 + 6,51X_1 + 9,56X_2 - 3,90X_3 + 2,51X_4 + 1,49X_2^2 + 1,32X_5^2$$

**2008, 159 pages**

**Keywords:** Ammonium thiosulphate, decopperized anode slime, factorial experiment design, microwave, triethanolamine.

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımı yöneten ve çalışmam süresince ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez hocam Sayın Prof. Dr. Sabri ÇOLAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin oluşmasında her konuda bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yardımlarıyla bana destek olan Sayın Doç. Dr. Bünyamin DÖNMEZ'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Turan ÇALBAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Soner KUŞLU'ya ve tez izleme jürimde bulunan Sayın Doç. Dr. Sezer TURALIOĞLU'na sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, bu araştırmanın yürütülüşü sırasında, değerli katkılarını esirgemeyen DSİ VIII Bölge Müdürlüğü Kalite Kontrol ve Laboratuvar Şube Müdürü Sayın Nuri KALİ'ye, Sayın Yüksek Kimya Mühendisi Nurcan BORULU'ya ve Sayın Arş Gör. Tuba YETİM'e teşekkür ederim.

Bu çalışmamız Üniversitemiz Araştırma Fonu tarafından 2003/260 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir. Araştırma Fonu Yönetim Kurulu Üyelerine, çalışmalarım boyunca her türlü imkanı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, deneylerim esnasında her zaman yardımını esirgemeyen Sayın Teknisyen Mehmet SEZER'e teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmemde büyük emekleri olan sevgili aileme ve özellikle kardeşim Fikret TOKKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Dilara TOKKAN

**Ağustos 2008**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>26</b>
2.1. İstatistiksel deney tasarımı.....	26
2.1.1. İstatistiksel yöntemlerin önemi ve kullanım amaçları.....	26
2.1.2. Deney tasarımının uygulama süreci.....	28
2.1.3. İstatistiksel kavramlar.....	32
2.1.3.a. Hata kavramı.....	32
2.1.3.b. Temel kavramlar.....	35
2.1.3.c. Ortalama, varyans, standart sapma, serbestlik derecesi.....	36
2.1.3.d. İstatistiksel dağılım kavramları.....	39
2.1.3.e. Normal dağılım.....	40
2.1.3.f. F-dağılımı.....	43
2.1.4. Güven aralığı.....	44
2.1.5. Varyans analizi.....	45
2.1.6. Anova tabloları.....	49
2.1.6.a. Anova tablosuna ait açıklamalar.....	50
2.1.7. Faktöriyel deney tasarımı.....	56
2.1.8. Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı.....	59
2.1.9. Regresyon denkleminin oluşturulması.....	60
2.1.10. İkinci merteye terimleri için deney tasarımı.....	63
2.1.11. Anova tablosunun oluşturulması.....	66
2.1.12. İstatistiksel modelleme ile ilgili yapılan çalışmalar.....	69
2.2. Elektromanyetik dalgalar ve teorisi.....	71

2.2.1. Tarihçe.....	71
2.2.2. Elektromanyetik dalganın tanımı.....	72
2.2.3. Mikrodalga enerjisinin kullanım alanları.....	80
2.2.4. Mikrodalgalarla ısıtma.....	81
2.2.5. Mikrodalga ile ilgili yapılan çalışmalar.....	89
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>92</b>
3.1. Materyallerin temini ve hazırlanması.....	92
3.2. Trietanolaminin özellikleri.....	93
3.3. Amonyum tiyosülfatın özellikleri.....	94
3.4. Klasik deney sistemi.....	95
3.5. Mikrodalga deney sistemi.....	96
3.6. Deneyin yapılışı .....	97
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>100</b>
4.1. Kurşunun çözündürülmesinde birinci mertebe model tasarımı.....	100
4.2. Kurşunun çözündürülmesinde ikinci mertebe model için faktöriyel deney tasarımı.....	109
4.3. Gümüşün çözündürülmesinde birinci mertebe model tasarımı.....	123
4.4. Gümüşün çözündürülmesinde İkinci mertebe model için faktöriyel deney tasarımı .....	131
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....</b>	<b>146</b>
5.1. Çözünme reaksiyonları.....	146
5.2. Parametrelerin değerlendirilmesi.....	147
KAYNAKLAR.....	151
EKLER.....	156
EK 1.....	156
EK 2.....	158
ÖZGEÇMİŞ.....	160



## SİMGELER DİZİNİ

Anova	Analysis of variance (Varyans analizi)
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
$b_i$	Model parametre değerleri
B	Manyetik alan ( $W/m^2$ )
c	2. Mertebe deney tasarımında ortogonal matris değeri
D	Penetrasyon derinliği (m)
$e_i$	Deney ile model arasındaki kalıntı değerleri(fark değeri)
E	Elektrik alan ( $W/m^2$ )
f	Frekans
F	Faktöriyel deney tasarımı
Hz	Hertz (1 dönüş/s)
$LOF_{\text{eğim}}$	Lack of fitting (Uyum eksikliği)
$m_o$	Merkez noktalı deney sayısı
n	Değişken parametre sayısı
N	Toplam deney sayısı
P	Isıya dönüşen güç yoğunluğu ( $W/m^3$ )
$SS_E$	Saf hata
$\tan\delta$	Kayıp açısı
$X_{11}$	1. parametreye ait kuadratik (2. mertebe) terim
$X_x X_y$	x ve y parametreleri arasındaki iç etkileşim değeri
$Y_i$	Kıymetli metalin çözünme yüzdesi
Y	Genel regresyon denklemi
$\alpha$	Yıldız noktalı deneylerde parametre seviyeleri
$\lambda$	Dalga boyu (m)
$\lambda_o$	Boşluktaki dalga boyu (m)
$\epsilon_o$	Boş alan geçirgenliği
$\epsilon'$	Dielektrik sabiti
$\epsilon''$	Kayıp faktörü
$\sigma$	Elektriksel iletkenlik

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Galen minerali .....	2
Şekil 1.2. Seruzit minerali .....	2
Şekil 1.3. Anglezit minerali .....	3
Şekil 1.4. Arjantit minerali .....	12
Şekil 1.5. Serarjirit minerali.....	12
Şekil 1.6. Stefanit minerali.....	13
Şekil 2.1. Deney tasarımının uygulama süreci.....	29
Şekil 2.2. Rastlantı hatalarının değerlendirilmesi.....	34
Şekil 2.3. Standart normal dağılım eğrisi.....	42
Şekil 2.4. Normal dağılım eğrisi.....	42
Şekil 2.2.1. Elektromanyetik dalgalar.....	73
Şekil 2.2.2. Elektromanyetik dalganın sızması.....	73
Şekil 2.2.3. Elektromanyetik spektrum.....	74
Şekil 2.2.4. Materyaller ile mikrodalgaların etkileşimi .....	78
Şekil 2.2.5. Mikrodalga ve klasik ısıtmada ısı yayılımı.....	82
Şekil 2.2.6. Mikrodalga radyasyonu ile ısıtma mekanizmaları.....	86
Şekil 2.2.7. Elektrik alanında dipolar moleküllerin düzenlenmeye çalışmaları.....	87
Şekil 2.2.8. Alternatif elektrik alanında su.....	87
Şekil 2.2.9. Bir çözeltideki yüklü parçacıkların elektrik alanını takip etmesi.....	88
Şekil 3.1. Klasik deney sistemi.....	96
Şekil 3.2. Mikrodalga deney sistemi .....	99
Şekil 4.2.1.a. Kurşun için klasik sisteme ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	118
Şekil 4.2.1.b. Kurşun için klasik sisteme ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi.....	118
Şekil 4.2.1.c. Kurşun için klasik deney sistemine ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi.....	119
Şekil 4.2.1.d. Kurşun için klasik deney sistemine ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım.....	119

Şekil 4.2.2.a. Deneş sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	120
Şekil 4.2.2.b. Kurşun için mikrodalga sistemine ait deneş sonuçları ile normalize kalıntı değeriinin uygunluk eğrisi.....	120
Şekil 4.2.2.c. Kurşun için mikrodalga deneş sistemine ait model ile deneşsel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi.....	121
Şekil 4.2.2.d. Kurşun için mikrodalga deneş sistemine ait kalıntı değeri ve deneşsel değeri arasındaki dağılım.....	121
Şekil 4.4.1.a. Gümüş için klasik sisteme ait deneş sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	141
Şekil 4.4.1.b. Gümüş için klasik sisteme ait deneş sonuçları ile normalize kalıntı değeriinin uygunluk eğrisi.....	141
Şekil 4.4.1.c. Gümüş için klasik deneş sistemine ait model ile deneşsel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi.....	142
Şekil 4.4.1.d. Gümüş için klasik deneş sistemine ait kalıntı değeri ve deneşsel değeri arasındaki dağılım.....	142
Şekil 4.4.2.a. Gümüş için mikrodalga sistemine ait deneş sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	143
Şekil 4.4.2.b. Gümüş için mikrodalga sistemine ait deneş sonuçları ile normalize kalıntı değeriinin uygunluk eğrisi.....	143
Şekil 4.4.2.c. Gümüş için mikrodalga sistemine ait model ile deneşsel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi.....	144
Şekil 4.4.2.d. Gümüş için mikrodalga deneş sistemine ait kalıntı değeri ve deneşsel değeri arasındaki dağılım.....	144

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	Kurşun kullanım alanları.....	4
Çizelge 1.2	Dünya kurşun rezervleri .....	6
Çizelge 1.3	Gümüşün en büyük tüketim alanları .....	14
Çizelge 1.4.	Türkiye gümüş rezervleri .....	15
Çizelge 1.5.	Dünya gümüş rezervleri.....	16
Çizelge 1.6.	Gümüş arz-talep dengesi.....	18
Çizelge 1.7.	Türkiye gümüş ithalatı.....	19
Çizelge 1.8.	Anod çamurunun içerdiği kıymetli soy metaller.....	20
Çizelge 2.1.	Varyans analiz tablosu-1.....	49
Çizelge 2.2.	Varyans analiz tablosu-2.....	49
Çizelge 2.3.	Varyans analiz tablosu-3.....	52
Çizelge 2.4.	Varyans analiz tablosu-4.....	53
Çizelge 2.5.	Faktöriyel tasarım metoduna uygun anova tablosu.....	67
Çizelge3.1.	Orijinal ve bakırı giderilmiş anod çamurunun kimyasal analizi.....	92
Çizelge 4.1.1.	Kurşunun ekstraksiyon deneylerine ait değişkenler ve değerleri	100
Çizelge 4.1.2.	Kurşunun ekstraksiyonuna ait 2 <sup>4</sup> faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları.....	102
Çizelge 4.1.3.	Klasik ve mikrodalga sistemleri için 1. mertebe model parametre değerleri.....	103
Çizelge 4.1.4.	Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu .....	103
Çizelge 4.1.5.	Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu.....	104
Çizelge 4.1.6.	Kurşuna ait iç etkileşimleri ihtiva eden genişletilmiş tasarım matrisi.....	105
Çizelge 4.1.7.	Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi.....	106

Çizelge 4.1.8. Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi.....	107
Çizelge 4.1.9. Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri.....	107
Çizelge4.1.10 Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri.....	108
Çizelge 4.2.1. Kurşunun ekstraksiyonuna ait 2. mertebe model için ek denemelerde faktör düzeyleri.....	110
Çizelge 4.2.2. Kurşunun ekstraksiyonuna ait 2. mertebe deney tasarımı ve sonuçları.....	110
Çizelge 4.2.3. Kurşunun ekstraksiyonuna ait 2. mertebe model için genişletilmiş deney matrisi.....	111
Çizelge 4.2.4. Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu.....	113
Çizelge 4.2.5. Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu.....	114
Çizelge 4.2.6. Kurşunun klasik deney sistemine ait 2. mertebe model parametre değerleri.....	114
Çizelge 4.2.7. Kurşunun mikrodalga sistemine ait 2. mertebe model parametre değerleri.....	115
Çizelge 4.2.8. Kurşunun klasik deney sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.....	116
Çizelge 4.2.9 Kurşunun mikrodalga sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.....	117
Çizelge 4.3.1. Gümüşün ekstraksiyon deneylerine ait değişkenler ve değerleri...	123
Çizelge 4.3.2. Gümüşün ekstraksiyonuna ait $\frac{1}{2} 2^5$ faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları.....	124
Çizelge 4.3.3. Gümüşün klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu.....	125
Çizelge 4.3.4. Gümüşün mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu.....	125

Çizelge 4.3.5. Gümüşe ait iç etkileşimleri ihtiva eden genişletilmiş tasarım matrisi.....	127
Çizelge 4.3.6. Gümüşün klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi.....	128
Çizelge 4.3.7. Gümüşün mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi.....	129
Çizelge 4.3.8. Gümüşün klasik sistemde ekstraksiyon verimini etkileyen model parametre değerleri.....	130
Çizelge 4.3.9. Gümüşün mikrodalga sisteminde ekstraksiyon verimini etkileyen model parametre değerleri.....	130
Çizelge 4.4.1. Gümüşün ekstraksiyonuna ait 2. mertebe model için ek deneme seviyeleri.....	132
Çizelge 4.4.2. Gümüşün ekstraksiyonuna ait 2. mertebe model için ek deney tasarımı ve sonuçları .....	132
Çizelge 4.4.3. Gümüşün ekstraksiyonuna ait 2. mertebe model için genişletilmiş deney matrisi.....	134
Çizelge 4.4.4. Gümüşün klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu.....	136
Çizelge 4.4.5. Gümüşün mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu.....	137
Çizelge 4.4.6. Gümüşün klasik deney sistemine ait 2. mertebe etkin model parametre değerleri.....	137
Çizelge 4.4.7. Gümüşün mikrodalga sistemine ait 2. mertebe etkin model parametre değerleri.....	138
Çizelge 4.4.8. Gümüş için klasik deney sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.....	139
Çizelge 4.4.9. Gümüş için mikrodalga sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.....	140

## 1. GİRİŞ

Kurşun kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Çanakkale yöresindeki tarihi “Abydos” şehrinde bulunan kurşundan yapılmış bir figür M.Ö. 300 yılına aittir. Mısır’da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli alanlarda kullanıldığı saptanmıştır. Finikeliler, Kıbrıs, Sardunya ve İspanya’da kurşun madenleri işletmişlerdir.

Türkiye’de külçe kurşun üretimi milattan öncesine uzanmaktadır. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni Balıkesir’de Balya-Karaaydın madenidir. Bir çok yörede bulunan kurşun yatakları tarih boyunca kurşun ve gümüş üretimi için işletilmiştir. Kurşun, yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34. sırada bulunan, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21 olan halen günümüzde kullanılmakta olan metallere biridir. Kübik, gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Erime noktası 327°C ve kaynama noktası 1525°C’dir. Korozyona karşı dayanıklı, tel çekme özelliğine sahip kolayca şekillendirilebilen, enerji absorpsiyonu, kısa dalga boylu ışınları geçirmeme özellikleri ve yüksek özgül ağırlığı ile kurşun, değişik alaşımlar şeklinde kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük çekme mukavemetine sahip olması nedeniyle, gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım alanı sınırlıdır.

Ekonomik olarak işletilmekte olan yataklarda en çok bulunan kurşun minerali galen olup, genellikle çinko, bakır, gümüş, altın ve demir mineralleriyle birlikte bulunur. Doğada izlenen başlıca kurşun mineralleri olan galen (PbS); serüzit (PbCO<sub>3</sub>); anglezitin (PbSO<sub>4</sub>) genel özellikleri aşağıda özetlenmektedir (DPT 2000).

**Galen (PbS):** %86,6 Pb ve %13,4 S içerir. Az miktarda demir, çinko, selenyum, gümüş ve altın içerebilir. Gümüş içeriği genellikle %0,01-2,0 arasında değişir. Bu nedenle simli kurşun adını alır. Sertliği 2,3; özgül ağırlığı 7,4-7,6; gümüş grisi renginde olan galen minerali Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.1.** Galen minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/galen.html>)

**Serüzit ( $PbCO_3$ ):** Tek veya gruplar halinde kristalleri izlenen serüzit, rombik kristal yapısındadır. Gevrek yapılı, sertliği 3-3,5, özgül ağırlığı 6,5'dir. Sarı, gri esmer ve beyaz renklerde olan minerallerden en saf olanı beyaz renkli olandır (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2.** Seruzit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/seruzit.html>)

**Anglesit ( $PbSO_4$ ):** %68,3 Pb içerir. Yapısı gevrek, özgül ağırlığı 6,3'dür. Rombik sistemde kristallenen anglesit, renksiz olmasına karşın çeşitli renklerde olabilir. Yüksek özgül ağırlığı, parlaklığı, galenit ile birlikte bulunması, ısıtılmış nitrik asitte reaksiyon vermemesi ile seruzit'den ayrılır. İkincil bir kurşun minerali olan anglesit Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Çoğunlukla kurşun yataklarının oksidasyon zonunda oluşur. Genellikle, galenit çekirdeğini çevrelemiş olarak bulunur.





**Şekil 1.3.** Anglesit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/anglesit.html>)

Bilinen diğer kurşun mineralleri de şunlardır (DPT 2001):

Linarit	$(\text{H}_2(\text{PbCu})_2\text{SO}_6)$	Embroit	Antimuanlı Pb sülfür
Arsenomelan	$2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	Osinkit	Pb Vanadat
Kalodenit	$(\text{PbCu})\text{CO}_3 \cdot \text{PbSO}_4$	Hidroalüminli pb	Sulu Pb alüminat
Serasin	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$	Kurşun okru	Pb oksit (massiko)
Kotunit	$\text{PbCl}_2$	Melanokromat	Pb kromat
Klostalit	$\text{PbSc}$	Fosgenit	Pb kloro-karbonat
Kuproplumbit	$2\text{PbS} \cdot \text{CuS}$	Lilianit	$\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$
Dekenit	$\text{PbV}_2\text{O}_6$	Patrinit	$\text{PbCuBiS}_3$
Matlokit	$\text{Pb}_2\text{OCl}_2$	Tealit	$\text{PbSnS}_2$
Fonisit	$\text{PbCrO}_4$	Düfrenozit	$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$

Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatı olup, yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu, diğer önemli tüketim alanıdır. Korozyonu önleyen kurşun oksit boya yapımında, kabloların kaplanmasında, radyasyonu çok az geçirmesi özelliği ile X-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve patlayıcı madde üretimi ve plastik katkı maddelerinin yapımında önemli kullanım alanları bulmuştur. Dünya kurşun tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı Çizelge 1.1.'de verilmektedir.

**Çizelge 1.1.** Kurşun kullanım alanları (Yüce 1998)

Kullanım Alanı	Tüketim oranı (%)
Akü imali	60,5
Kablo izolasyonu	5,50
Hadde ve diğer ürünler	8,00
Mühimmat	2,50
Alaşımalar	4,00
Kimyasal maddeler ve pigmentler	13,0
Diğer	7,00

**Akü imalatı:** Kurşun aküleri yalnız otomobillerde değil, ışıklandırma, haberleşme sistemleri ve elektrik enerjisi depo edilecek bir çok endüstriyel ve askeri alanlarda kullanılmaktadır. Kurşun-asit akülerinin plakaları kurşun alaşımından dökülmüş levhalardır. Bu alaşım; %6-12 antimon, ve az miktarda arsenik, kalay ve diğer elementleri içermektedir. Antimon levhaya sertlik vererek aşınmaya karşı direnci artırır. Kalay eriyiğin düzgün kalıp haline gelmesini sağlar.

#### **Kurşun Boyaları:**

- Beyaz kurşun (Üstübeç): Kaba formülü  $2PbCO_3.Pb(OH)_2$  dir. Bazik kurşun karbonat veya beyaz kurşun uzun yıllardır kullanılan beyaz bir boyadır. Ayrıca; çömlek sırası, cila ve camcı macunu yapımında da kullanılır.
- Kırmızı kurşun (Sülüğen): Boya endüstrisinde önemli yer tutar. Demir köprüler, çelik yapılar, gemi tekneleri, su ve yakıt tanklarında aşınma ve pasa engel olmak üzere kullanılan standart bir boya cinsidir. Boya filminin direncini artırarak esneklik kazandırır.
- Oranj mineral: Parlak kırmızı bir kayaç olup renk vermede ve baskı mürekkebi yapımında kullanılır. Kimyasal bileşimi ve yapımı kırmızı kurşuna benzer.
- Kurşun kromat ( $PbCrO_4$ ): Parlak sarı olup kurşun asetat (veya nitrat) çözeltisine potasyum veya sodyum bikromat ilavesiyle oluşturulur. Eğer çözelti bikromat ilave edilmeden önce sodyum hidroksitle tamponlanırsa sarı-portakal çökelek oluşur.

- Bazik kurşun sülfat: Bazik kurşun karbonatla aynı özelliklere sahip beyaz, opak bir boyadır. Galen konsantrelerinin yakılması veya püskürtülen kurşunun sıcak havada kükürtdioksitle muamelesi ile elde edilir. Bazı plastikleri stabilize edici olarak kullanılır.
- Mavi kurşun: Bazik kurşun sülfatla az miktarlarda kurşun sülfür, çinko oksit ve karbon içeren mavimsi-gri renkli olup pas önleyici olarak kullanılır (DPT 2001; Anonymous 1979).

Günümüzde, Dünya kurşun üretiminde, primer kaynaklardan üretimin yanı sıra hurda kaynaklardan da önemli bir oranda kurşun üretimi (ikincil kaynaklar) gerçekleştirilmektedir. 1994 yılında birincil üretimlerde hafif bir azalmaya karşın ikincil kaynaklardan kurşun üretimi bir önceki yıla göre %4,1 oranında artmıştır. 1995 yılı toplam kurşun üretiminin %53,5'lik bölümü ikincil kaynaklardan elde edilmiştir. Amerika'daki üretimin %70'lik bölümü, ikincil kaynaklardan sağlanmaktadır. İkincil üretimdeki bu artışın nedenlerinden biri, konsantreden kurşun üretiminin azaltılması yönündeki talepler olmaktadır.

Asitli kurşun akülerin kullanıldığı kurşun, toplam kurşun tüketiminin yaklaşık 2/3'üdür. Bu miktarın 2/3'ü ikincil kurşun malzemesi olarak geri döner. Bu nedenle, akü hurdaları, kurşun cevherlerinden sonra en büyük ve önemli kurşun kaynağıdır.

Kurşun madenciliği ve metalürjisi, dünya çapında önemli bir sanayi kolu olup, 1970'li yıllarda toplam kurşun metal üretimi; çelik, alüminyum, bakır ve çinkodan sonra beşinci sırada yer almaktadır.

Dünyada mevcut kurşun ocaklarının hemen hepsi yer altı işletmesi (kapalı işletme) olarak çalışmaktadır. Buna neden olarak mevcut kurşun yataklarının açık işletmeye elverişli derinliklerde olmayışı gösterilmektedir. Dünya kurşun potansiyeli Çizelge 1.2.'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.2.** Dünya Kurşun Rezervleri (Yüce 1998)

ÜLKELER	Metal Kurşun (x10 <sup>6</sup> ton)			
	Görünür Rezerv		Toplam Rezerv	
	ton	%	ton	%
K.Amerika	36.55	36.2	48.5	35.1
ABD	21	20.8	27	19.5
Kanada	12	11.9	17	12.3
Meksika	3	3.0	4	2.9
Orta Amerika	5	0.5	0.5	0.4
G.Amerika	2.5	2.5	4	2.9
Peru	2	2.1	3	2.2
Diğer	0.5	0.5	1	0.7
Avrupa	22.385	22.1	29.75	21.5
İrlanda	1	1.0	1.5	1.1
Polonya	1.5	1.4	2	1.5
İspanya	2	2.0	2.5	1.8
Rusya	5	4.9	5	3.6
Bulgaristan	3	3.0	4	2.9
Portekiz	1.5	1.5	2	1.4
İsveç	1.5	1.5	2	1.4
Yugoslavya	4	4.0	5	3.6
Türkiye	0.885	0.9	3.25	2.4
Diğer	2	2.0	2.5	1.8
Afrika	6	5.9	8	5.8
G.Afrika Cumhuriyeti	4	4.0	5	3.6
Fas	1.5	1.5	2	1.5
Diğer	0.5	0.4	1	0.7
Asya	17.5	17.3	20	14.5
Kazakistan	12	11.9	12	8.7
Çin	2	2.1	3	2.2
Hindistan	2	2	3	2.2
Diğer	1.5	1.4	2	1.4
Okyanusya Avustralya	16	15.9	28	20.2
Dünya Toplamı	100.885	100.0	138.25	100.0

Türkiye' deki kurşun yataklarının coğrafik dağılımı ise şu şekildedir:

- Güneydoğu Anadolu Bölgesi Cu±(Zn, Pb) yatakları
- Doğu Karadeniz Bölgesi Cu-Pb-Zn yatakları
- Toros Karbonat Kuşağı Pb-Zn yatakları
- Batı Anadolu Bölgesi Pb-Zn ±Cu yatakları
- İç ve Doğu Anadolu Bölgeleri Cu-Pb-Zn yatakları

### **Güneydoğu Anadolu Bölgesi Cu±(Zn, Pb) Yatakları**

Elazığ-Maden, Siirt-Madenköy yatakları bölgedeki önemli cevherleşmeler arasındadır. Yöredeki yataklar Kıbrıs tipi yatakların tipik örnekleri olarak bilinmektedir. Elazığ-Maden yöresindeki ana cevherleşmenin epijenetik karakterli olduğunu, kırık ve fay zonlarında remplasmanlar şeklinde olduğu düşünülmektedir. Bu bölgedeki yataklar, Türkiye rezervinin %16'sını içermektedir.

### **Doğu Karadeniz Bölgesi Cu-Pb-Zn Yatakları**

Doğu Karadeniz Bölgesi 400'den fazla Cu-Pb-Zn yatağının bulunduğu büyük bir metalojenik provens niteliğindedir. Bölgenin kuzeydoğu kesiminde stokvork, masif ve stratiform cevherleşmeler, batı ve güney kesiminde ise, damar tipi cevherleşmeler yaygındır.

Bölgedeki stokvork, masif ve stratiform yataklar Japonya'daki Kuroko yataklarına benzediklerinden Kuroko tipi yataklar olarak adlandırılmaktadırlar. Murgul Yöresi'ndeki Anayatak ve Çakmakkaya, Çayeli (Rize) Yöresi'ndeki Madenköy, Sürmene (Trabzon) Yöresi'ndeki Kutlular, Tirebolu (Giresun) Yöresi'ndeki Köprübaşı, Espiye (Giresun) Yöresi'ndeki Lahanos, Killik, Kızılkya, Karılar ve Karaoluk yatakları, bu yatakların tipik örnekleridir. Bu yatakların sualtı volkanik faaliyetlerinin durakladığı dönemlerde gelişen hidrotermal faaliyetlerin ürünü olarak eksalatif sedimanter yataklar şeklinde oluştukları büyük bir araştırmacı grubu tarafından kabul edilmektedir.

Damar Tipi yatakların en önemli örnekleri ise, Bulancak (Ordu), Koyulhisar (Sivas), Şebinkarahisar (Giresun) ve Torul (Gümüşhane) civarlarında gözlenmektedir. Bu bölgedeki yataklar, Türkiye kurşun rezervinin %17,6'sını içermektedirler.

### **Toros Karbonat Kuşığı Pb-Zn Yatakları**

Genellikle kireçtaşları içinde boşluk dolgusu (stratabound) tipi yataklar şeklinde gözlenmektedirler. Bu yatakların önemli örnekleri Hadim-Bozkır, Ulukışla-Bolkardağı ve Yahyalı (Aladağlar-Zamantı) bölgelerinde ve Gazipaşa-Karalar yöresinde gözlenmektedirler. Bu bölgedeki yataklar, Türkiye kurşun rezervinin %5,8'ini içermektedirler.

### **Batı Anadolu Bölgesi Pb-Zn ±Cu Yatakları**

Batı Anadolu bölgesindeki Pb-Zn ±Cu yatakları, bölgede yaygın bir şekilde yüzeyleyen metamorfik, volkanik ve granitoyitik kayalarla ilişkilidirler. Balıkesir-Çanakkale Bölgesindeki Balya, Handeresi, Bağırkaç, Tozlu, Küserlik, Yenice, Dursunbey yatakları, Manisa-Selendi Yöresindeki Rahmanlar yatağı ve İzmir-Bayındır Yöresindeki Sarıyurt yatağı Batı Anadolu Bölgesindeki en önemli yataklardır. Bu bölgedeki yataklar, Türkiye kurşun rezervinin %62'sini içermektedir.

### **İç ve Doğu Anadolu Bölgeleri Cu-Pb-Zn Yatakları**

Akdağmadeni ve Keban Pb-Zn yatakları uzun zamandır, Türkiye kurşun rezervinin %8,8'ini içermektedir. Akdağmadeni bölgesinde granitoyitler çevresindeki skarn zonlarında gelişmiş düzensiz şekilli kütleler ve damarlar şeklindedir. Keban yatağında Pb-Zn cevherleşmesi, kalkşist, grafit şist, kristalize kireçtaşı ve mermerlerden oluşan Paleozoyik yaşlı metamorfiklere içine sokulum yapan siyenitik kayaların masif kireçtaşı-serisitli şist dokunağını kestiği yerde kısmen metasomatik kısmen ise, çatlak dolgusu tipi oluşumlar ve/veya şist-kireçtaşı dokunaklarında mercerler şeklindedir (Özpeker 1984; Yüce 1998).

Üretilen kurşun cevherlerinin doğrudan izabe edilmesi ekonomik olmadığından, bunların önce çeşitli cevher zenginleştirme yöntemleriyle zenginleştirilmeleri gerekir. Kurşun zenginleştirilmesinde başlıca 2 yöntem uygulanmaktadır.

**Gravite Yöntemleri:** Minerallerin serbestleşme tane boyutunun büyüklüğüne bağlı olarak jig, ağır ortam ayırıcıları, spiral ve sarsıntılı masalar gibi yöntemler tek başına veya ikili, üçlü kombinasyonlar şeklinde kullanılır. Gravite yöntemlerinin diğer zenginleştirme yöntemlerine göre, gerek işletme, gerekse yatırım maliyetleri açısından oldukça ucuz olmasına karşılık, metal kazanma verimlerinin düşüklüğü, kaçakların önlenememesi ve seçimli ayırmaya tam uyum sağlayamaması gibi dezavantajları vardır. Bu yöntem daha çok ön zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, son yıllarda gravite ayırmasında küçük taneli cevherlerin (-0,5mm) zenginleştirilmesinde geliştirilmiş Multi Gravite (Multi-Gravity Separator-MGS) ayırıcısı, sarsıntılı masalara bir alternatif olarak görülmektedir.

**Flotasyon:** Günümüzde düşük tenörlü kurşun cevherlerinin seçimli olarak zenginleştirilmesinde kullanılan ve bütün Dünya'da başarıyla uygulanan en yaygın yöntemdir. Bu yöntem, gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesi mümkün olmayan, kıymetsiz kabul edilen pek çok düşük tenörlü veya kompleks yapıli cevher yatağının işletilmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca, işletilebilir rezervlerin artmasına ve madencilik endüstrisinin gelişmesine yol açmıştır. Bunun yanı sıra, diğer metodlara oranla daha pahalı ve fazla enerji gerektiren bir yöntemdir. Endüstride flotasyon uygulamalarında günümüze kadar, yüzlerce değişik flotasyon hücresi tipi tasarlanmış olup bunların ancak %10'u uygulamada kullanılmaktadır. Uygulamada kullanılan makineler pnömatik (basınçlı hava ile çalışan) ve subaerasyon (mekanik karıştırma sonucu hava emen) tiptedir. Flotasyon proseslerinde, cevher tenörü ve mineralojik özellikler en etkili iki faktördür.

**Sülfürlü Pb-Zn Minerallerinin Flotasyonu:** Kurşun cevherleri sülfür halinde buldukları zaman flotasyona uygundur. Cevherde bulunan kurşun ve çinkonun seçimli olarak birbirlerinden ayrılması ve altın, gümüş, bakır gibi yan elementlerin

kurşun konsantresi içinde toplanması, maksimum gelir sağlamaktadır. Pirit içeren sülfürlü kurşun-çinko cevherlerinin flotasyonunda genellikle önce kurşun yüzdürülür. Sonra çinko; gerekli ise, üçüncü kademede pirit alınır. Galeni yüzdürmek için önce çinko ve demir minerallerinin bastırılması gerekir. Demir mineralleri (özellikle pirit), flotasyon ortamının alkali hale getirilmesi ile (pH=8-10) bastırılır. Burada, pH ayarlayıcısı olarak kireç kullanılmaktadır.

Çinko minerali genel olarak ksantat tipi bir kollektörle yüzmez durumda olup (çinko ksantatın çözünürlüğü oldukça yüksektir), pulpte bulunan  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının çinkoyu aktifleştirmesi ile yüzmesi sağlanabilir. Bu durumda, çinko mineralini bastırmak amacıyla alkali siyanürler (NaCN veya KCN) ve  $ZnSO_4$  kullanılmaktadır. Diğer yandan, cevherde mevcut olabilecek bakır minerallerinin kurşun konsantresi ile birlikte alınması istendiğinden alkali siyanür miktarının bakırı bastırmayacak şekilde çok dikkatli olarak ayarlanması gerekmektedir.  $Na_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$  veya  $SO_2$  gazı da çinko minerallerini bastırmada kullanılır. Sfalerit ve piritin bastırılmasından sonra pulp pH'sı ayarlanarak, galenin yüzdürülmesi için zayıf fakat seçici bir kollektör olan etil ksantat veya dithiofosfatlar kullanılabilir. Köpürtücü reaktif olarak ise çamyacı, alkol veya suda çözünme özelliğine sahip eter kullanılabilir.

**Oksitli Pb-Zn Minerallerinin Flotasyonu:** Bu tip cevherlerde oksitli mineraller ya sülfürlerle birlikte veya sülfür flotasyonundan sonra oksit flotasyonu yapılarak ayrı bir konsantre halinde elde edilirler. Burada önce  $Na_2S$  kullanılarak serüzit, anglezit ve simitsonit gibi oksitli minerallerin yüzeyinde metal-sülfür tabakası oluşturulur. Daha sonra ksantat tipi bir kollektörle kurşun yüzdürülür. Ayrıca smitsonit (eğer gang mineralleri karbonat içermiyorsa)  $Na_2S$  ile aktifleştirilmesinden sonra yağ asitleriyle flotasyonu mümkün kılınabilir.

Çeşitli yöntemlerle cevher, konsantre ve diğer hammaddelerden üretilen ham kurşunda, düşük veya yüksek konsantrasyonlarda çeşitli safsızlıklar bulunabilir. Bu safsızlıkların önemlileri Cu, As+Sb+Sn, Ag+Au, Zn ve Bi metalleri'dir. Ham kurşundan bu safsızlıkların giderilmesi ancak oksidasyon ile mümkün olabilmektedir. Öte yandan,



safsızlıkların kurşundan ayrılması; bakır giderme, yumuşatma (As, Sb, Sn giderilmesi), gümüşün ayrılması, çinkonun uzaklaştırılması ve son olarak da (yeterli konsantrasyonda ise) bizmutun ayrılması kademelerini içerir.

Bu safsızlıkların uzaklaştırılması, konsantrasyonlarının artırıldığı bir fazda toplanması ve “yan ürün” olarak kazanılmaları anlamına gelmektedir. Kurşun rafinasyonu ile rafine kurşun üretimi sırasında, çinko, bakır, arsenik, antimuan, kalay, altın, gümüş, kobalt ve bizmutun rafinasyonu prosesinde birbirini izleyen kademelerde yan ürün olarak kazanılmaktadır (Tolun *et al.*1984; Atak 1982).

Kıymetli bir metal olan gümüş, çok eski çağlardan beri insanoğlunun tanıdığı ve kullandığı metaldir. Bugün bir çok alanda alaşım veya saf halde kullanılan gümüşün ilk bulunuşu Yunan Tarihçisi Diodore (M.Ö.I.yy) tarafından, İber Yarımadası’nda, Pireneler’deki bir ormanda ısınmak için yaktıkları ateşi gözleyen çobanlar tarafından bulunduğu rivayet edilmektedir. Ateşin ısısı ile alttaki damarda bulunan nabit gümüş damlacıklar halinde erimiş ve çobanlar da bunu fark etmişlerdir.

Peryodik tabloda I B grubunda yer alan ve +1 değerlikli olan gümüş elementinin atom numarası 47, atom kütlesi 107,87; özgül kütlesi 10,5 g/cm, erime sıcaklığı 960°C, buharlaşma sıcaklığı 1950°C’dir. Gümüş, tüm metallerin en beyazıdır. Altından sonra kolayca yassılaştırılabilen en yumuşak metaldir. Atmosfer basıncında oksijenle yükseltgenmez; ancak, havadaki eser miktarda hidrojen sülfürle donuklaşır ve yavaş yavaş kararır.

Gümüş, pirit ve galen damarlarında çok düşük oranlarda bulunmasına rağmen işletme giderlerini karşılayabilecek değerdedir. Damarların özellikle üst bölümleri yüzeysel ya da doğal yer altı etkenleriyle sık sık değişime uğrar. Daha az yükseltgenen, daha ağır olan gümüş ve altın, bu değişim artıkları arasında derişir. Gümüş; yüzeyde klörür, bromür, iyodür hatta doğal gümüş halinde bulunur. Ancak, bu zengin yataklar hemen hemen tükenmek üzeredir. Günümüzde gümüşün büyük bir bölümü pirit, galen

damarlarından elde edilir. Önemli bir takım gümüş mineralleri ve özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

**Arjantit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ):** Çoğunlukla paralel dizilmiş kübik ve oktahedral kristaller şeklinde, dallanmış ve ağ şekilli, ince taneli ve tabakalar halinde bulunan mineralin sertliği 2.0-2.5 olup, kurşun grisi, siyahımsı gri renklerinde bulunur (Şekil 1.4).



**Şekil 1.4.** Arjantit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/arjantit.html>)

**Serarjirit ( $\text{AgCl}$ ):** İzometrik, kübik ve hegzotahedral kristaller şeklinde olup, sertliği 1.0-1.5, yeşil, beyaz-renksiz veya sarı renklerinde bulunur. Daha çok yer kabuğuna dağılmış bileşikler halinde bulunan, gümüş filizi (serarjirit) Şekil 1.5’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.5.** Serarjirit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/serarjirit.html>)

**Stefanit ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ):** Ortorombik kristal yapıda olan stefanit mineralinin setliği 2-2,5'dur. Doğada kurşun grisi veya siyah renklerde bulunur (Şekil 1.6).



**Şekil 1.6.** Stefanit minerali (<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/stafanit.html>)

Ülkemizde halen kıymetli metallerin büyük bir kısmı kuyumculuk sektöründe tüketilmektedir. Gelişen endüstriyel faaliyetlerimiz içerisindeki elektrik, elektronik, bilgisayar, tıp, diş hekimliği, otomotiv endüstrilerinde meydana gelen gelişmelere paralel olarak, kıymetli metal girişide giderek önemini ve çeşitliliğini artıracaktır. Gümüş diğer bazı metallerden farklı olarak hem yatırım aracı ve hem de endüstriyel hammadde olarak talep görmektedir. Gümüşün çoğunlukla kullanıldığı alanlar şunlardır:

- Ayna camlarının kaplanmasında: Kaplanacak yüzey, gümüş nitrat ve amonyum hidroksit karışımına batırılmakta; uygun bir indirgeyici ayıraç katılmasıyla, gümüşün cam üzerine çökmesi ve bu sayede gümüşün ışığa olan hassasiyeti ve ışığı yansıtıcı özelliğinden faydalanılması sağlanmaktadır.
- Mühendislik alanında: Gümüş lehim, bakır ve çinko içeren bir alaşımdır. Lehim olarak, erime noktası yüksek, kuvveti de fazladır. Bu alaşım, yüksek nitelikli mühendislik çalışmalarında kullanılmaktadır.
- Kuyumculuk sektöründe: Türkiye'de altın gibi tasarruf amacı tasımayan gümüş, ev esyası ve özellikle turistik amaçlı olmak üzere takı yapımında kullanılmaktadır. Türkiye'de gümüşün yaklaşık % 90'ının bu alanlarda değerlendirildiği tahmin

edilmektedir. Ayrıca; gümüşün kuyumculuk sektöründe kullanıldığı diğer bir alan ise, altının istenen ayarlara getirilmesidir. Örneğin, 100 ton'luk bir altında ortalama 20-25 ton gümüş, alayım amaçlı olarak kullanılmaktadır.

- Fotoğrafçılık alanında: Fotoğrafçılık işlemlerinde gümüş klorür ve gümüş bromür tuzları biçiminde gümüş tüketilir.
- Sanayide gümüşün kullanıldığı diğer alanlar: Son yıllarda gümüşün ısı ve elektrik iletkenliğinin gerekli olduğu elektrik-elektronik sektörün de çok hızlı ilerlemeler kaydedilmesi sonucu bu alanlarda gümüşe duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Buna göre; gümüş, otomobillerin kontaklarının imalatında, elektrik kondensatörlerinde, soğutma ekipmanları ve pil yapımında, röntgen alanında, cep telefonu ve bilgisayar parçalarının imalatı gibi çok çeşitli alanlarda gün geçtikçe artan miktarlarda kullanılmaktadır.

Bu kullanım alanlarının yüzde olarak sektörde aldıkları pay Çizelge 1.3.'de verilmiştir.

**Çizelge 1.3.** Gümüşün En Büyük Tüketim Alanları (DPT 2000)

Sektör adı	Oran (%)
Fotoğraf Sanayinde	40-50
Elektronik	20-30
Süs Eşyası ve Takılarda	10
Para imalinde	3-5
Alayımlarda	5
Dişçilikte	5

Ülkemizdeki Doğu Karadeniz ve Kuzey Batı Anadolu yöreleri altın ve gümüş cevherleşmeleri açısından potansiyel içerebilecek önde gelen bölgelerdir. Özellikle, kurşun-çinko yataklarının büyük bir kısmında; gümüş içeriği yüksek olup, yan ürün olarak kazanılabilecek durumdadır. Örneğin; Artvin-Borçka Cu yatağında 28 g/t, Balıkesir-Edremit Pb-Zn yatağında 25 g/t, Niğde-Ulukışla-Bolkardağ Bölgesi Pb-Zn yataklarında 140-335 g/t gümüş içeriği bilinmektedir. Günümüzde işletilmekte olan Kütahya-Gümüşköy gümüş yatağı 178 g/t Ag tenörlü olup, yaklaşık 22 milyon ton rezerve sahiptir. Bu da, 3827 ton metal gümüş rezervine eşdeğerdir. Türkiyede bulunan diğer gümüş rezervleri Çizelge 1.4.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.4.** Türkiye Gümüş Rezervleri (MTA 1993)

Rezervin bulunduğu yer	Rezerv miktarı (1000 ton)	Tenör (gr/ton)	Metal (ton)
Artvin-Borçka-Akarsen	662	28,0	18
Artvin-Cerattepe (demir şapka)	7,300	145	Toplam: 1245
“ “ (masif sülfid)	4,100	21	
Balıkesir-Edremit-Altınoluk	242	25,0	6
Elazığ-Baskil-Nazaruşağı	49	4,2	(önemsiz)
İzmir-Karşıyaka-Arapdağı	125	48,0	6
İzmir-Ödemiş-Küre	96	1,0-3,0	(önemsiz)
İzmir-Karşıyaka-Altıntepe	357	42,8	15
Kütahya-Merkez-Gümüşköy	21,500	178	3827
Niğde Ulukışla-Bolkardağı	152	140,0	21
Niğde-Ulukışla-Bolkardağı	284	335,0	95
Ordu-Ulubey-Akoluk	659	12,4	8
Sivas-İrmanlı-Aktepe	500	103,0	51
<b>Toplam</b>			<b>5290</b>

Yukarıda sözü geçen, ülkemizdeki mevcut yataklar bulunuşlarına göre genelde şöyle sınıflandırılabilirler:

#### **Arsenopiritli Kuvars Damar Yada Damarcıkları**

Çoğunlukla Batı Anadolu'da metamorfik kayalar içinde yaygın olarak görülürler. Metamorfizma koşulları ve sonraki tektonik hareketlerle konsantre olarak zayıflık zonlarına yerleşmişlerdir. İzmir, Ödemiş, Küre ve Zeytinlik gibi zuhurlar bu tip cevherleşmeye örnektir.

#### **Au ve Ag İçeren Baz Metal Cevherleşmeleri (Sülfürlü Cevherleşmeler)**

Bu tür cevherleşmeler, altın ve gümüşün yan ürün olarak elde edildiği cevherleşmelerdir. Kastamonu-Küre, Elazığ-Maden-Anayatak gibi cevherleşmeleri örnek olarak verilebilir. Ülkemizde halen direkt altın yada gümüş için işletilen yatak olarak, yalnızca Kütahya-Gümüşköy'deki gümüş yatağı vardır. Bunun dışında baz metal cevherlerden yan ürün olarak, altın ve gümüş elde edilmektedir.

Dünya gümüş rezervlerinin en yoğun olduğu ülkeler ise Amerika, Avustralya, Meksika ve Peru'dur. Dünya gümüş üretiminin neredeyse %30'u Avustralya'da gerçekleştirilmektedir. Meksika da primer gümüş madenlerince oldukça zengin ve uzun zamandır gümüş üreten ülkelerin başını çekmektedir. Gümüş, birincil kaynaklardan veya hurda gümüşün yeniden kazanılmasıyla ikincil kaynaklardan elde edilebilmektedir. Günümüzde dünya gümüş üretiminin çoğu sekonder tip yataklardan altın, çinko, bakır ve diğer madenlerden yan ürün olarak elde edilmektedir. Peru, gümüş üretiminin üçte birini, ABD ise, gümüş üretiminin yarısını primer kaynaklardan gerçekleştirmektedir (DPT 2000).

**Çizelge 1.5.** Dünya Gümüş Rezervleri (Milyon troy ons) (DPT 2001)

ÜLKE	Görünür Rezerv	Görünür+Muhtemel+Mümkün
ABD	920	1800
Kanada	1160	1400
Meksika	1370	1400
Peru	680	950
BDT	1400	1600
Afrika Topl.	300	450
Japonya	70	75
Avustralya	840	1280
Diğer	1090	1760
<b>Dünya Rezervi</b>	<b>7830</b>	<b>10715</b>

Günümüz madenciliğinde cevherlerden gümüş üretimi, fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre gerçekleştirilmekte olup, uygulanacak yöntemin belirlenmesinde başlıca, cevher yatağının türü, tenörü ve yapısal özellikleri dikkate alınmaktadır. Gümüş üretiminde yaklaşık 100 yıldan beri siyanür metodu kullanılmaktadır. Son yıllarda işlevi daha ekonomik ve verimli kılan yeni proseslerin de geliştirilmesi sonucu bu yöntem, günümüz madenciliğinde özellikle, düşük tenörlü yatakların değerlendirilmesinde tek seçenek olmuştur.

Genel olarak, cevherdeki gümüş, anyonik siyanür kompleksleri halinde çözündürülerek sulu faza geçirilmesi (liç) ve sulu fazdan kazanılması proseslerini kapsamaktadır. Çözünen gümüşün sulu faza özütlenmesi için uygulanacak proseslerin belirlenmesinde,

cevherin rezerv ve tenörü ile mineralojik, geçirgenlik ve difüzyon gibi yapısal özellikleri dikkate alınmaktadır.

Başlıca iki liçing yöntemi uygulanmaktadır:

- Yığın liçing
- Karıştırmalı liçing

Geçirgenlik ve difüzyon yönünden sorun yaratmayan cevherlere, doğrudan **yığın liçing** (Heap Leaching), daha yüksek tenörlerdeki cevherlere ise kırma-öğütme gibi cevher hazırlama ön işlemlerini takiben tank içerisinde **karıştırmalı liçing** uygulanmaktadır. Yatak oluşum yapısının uygun olması koşuluyla, çok düşük tenörlü cevherlerin düşük verimlilikle de olsa değerlendirilmesinde yerinde liçing (In Situ Leaching) prosesi çözüm sağlamaktadır. Siyanürleme sonucu katı fazdan sıvı faza geçen gümüşün sıvı fazdan geri kazanımı, gümüş derişimlerine ve çözünme kinetiklerine bağlı olarak, CİP (Carbon In Pulp), CIL (Carbon In Leach) ve CIC (Carbon In Column) gibi aktif karbona adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleriyle ön zenginleştirmeden sonra veya doğrudan çinko tozu ile çöktürme, elektroliz (electrowinning) ve ergitme yoluyla gerçekleştirilmektedir.

Siyanürleme yöntemine dayanan üretim proseslerinde toksik bir madde olan siyanür kullanıldığından, üretim sonucunda açığa çıkan katı-sıvı atıkların zararlı çevresel etkilerinin önlenmesi için, genellikle, doğal bozunma (atık barajı) ve kimyasal bozundurma yöntemleri uygulanmakta, siyanür geri kazanımında; kompleksleştirme, çöktürme, biyolojik bozundurma, iyon değiştirme gibi alternatif yöntemlerden de yararlanılmaktadır. Uygulanacak yöntemin belirlenmesinde, artığın özellikleri ile tesisin bulunduğu bölgenin jeolojik ve coğrafik özellikleri (sıcaklık, yağış oranı ve yağış rejimi v.b.) dikkate alınmakta, gerekli durumlarda birden fazla yöntem birlikte kullanılarak standartlarda öngörülen zararsız koşullar sağlanmaktadır (DPT 2001).

Gümüş arz-talep dengesine bakıldığında, 1990 yılından bu yana arz lehine bir açık söz konusudur. Ancak bu açık, ülkelerin resmi veya özel kuruluşlarının rezervlerinde tuttuğu külçe gümüşün piyasaya sürülmesiyle karşılanmaktadır. 1990-1997 yılları arasında yılda ortalama 4000 ton gümüş stoklardan karşılanmıştır.

**Çizelge 1.6. Gümüş Arz-Talep Dengesi (DPT 2001)**

	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
<b>Arz (ton)</b>										
Cevher üretimi	2063	2133	2159	2234	2287	2279	2274	2357	2480	2555
Resmi satışlar	434	198	111	622	464	81	173	275	376	412
Hurda altın	400	531	482	488	576	617	625	641	629	1098
İleri dönük satışlar	178	234	66	174	116	163	535	125	472	58
Yatırımdan ayrılma	1	-	310	-	-	165	-	119	271	-
<b>TOPLAM ARZ</b>	<b>3076</b>	<b>3096</b>	<b>3128</b>	<b>3518</b>	<b>3442</b>	<b>3305</b>	<b>3606</b>	<b>3518</b>	<b>4228</b>	<b>4123</b>
<b>Talep (ton)</b>										
<b>İmalat</b>										
Mücevher	2048	2188	2358	2760	2553	2618	2791	2850	3342	3145
Diğer	499	495	518	446	488	457	503	486	563	564
<b>Toplam imalat</b>	<b>2547</b>	<b>2684</b>	<b>2876</b>	<b>3206</b>	<b>3041</b>	<b>3074</b>	<b>3294</b>	<b>3336</b>	<b>3905</b>	<b>3709</b>
Külçe	530	224	252	282	162	231	306	182	323	155
Yatırım	-	189	-	30	239	-	6	-	-	260
<b>TOPLAM TALEP</b>	<b>3076</b>	<b>3096</b>	<b>3128</b>	<b>3518</b>	<b>3442</b>	<b>3305</b>	<b>3606</b>	<b>3518</b>	<b>4228</b>	<b>4123</b>

Türkiye’de kullanılan yıllık gümüş miktarının (200 ton) yaklaşık %30’u Etibank Gümüş İşletmesinde üretilmektedir. Ayrıca, tamamı ithal edilen röntgen filmlerindeki gümüşün değerlendirilmesi, hurda gümüş dönüşü, gümüş ithalatı ve gayri resmi gümüş girişi yıllık gümüş arzını oluşturmaktadır. İç piyasa ihtiyacına yönelik olarak üretilen granül gümüşün tamamı yurt içinde satılmaktadır.

Ülkemizde ikincil kaynakları kullanarak üretim yapan (Sarkuysan A.S. gibi) bir takım kuruluşlar bulunmaktadır. Bakır ve çinko anod çamurları, yurt dışına geçici ihracatla rafinasyon işlemine gönderilir ve rafinasyona giren bu çamurlardan gümüş, tekrar kazanılır. Ancak, elde edilen gümüş miktarı yıllık olarak yaklaşık 3-5 ton civarında olup, genel arz tutarı olan 200 ton içerisinde önemli bir orana sahip değildir. Dolayısıyla Türkiye kullandığı gümüşün büyük bir kısmını yurt dışından ithal etmektedir. Aşağıdaki ithalat tablosuna bakıldığında, gümüş ithalatının %87’sini İsviçre’den yapmaktadır.



İngiltere'den yapılan ithalat ise, %8 olmaktadır. Böylelikle, bu iki ülkeden yapılan ithalat, toplam ithalatın %95'ini oluşturmaktadır (MTA 1993; Kont *et al.* 2000).

**Çizelge 1.7.** Türkiye Gümüş İthalatı (kg) (DPT 2000)

Ülke/Yıl	1989	1990	1991	1992	Toplam
ABD	-	68	-	-	68
Fransa	-	50	-	-	50
İngiltere	3,273	2,000	2,400	-	7,673
İsviçre	8,073	55,150	19,605	1,000	83,828
Peru	-	474	-	-	474
Romanya	-	500	-	-	500
Almanya	1,003	-	1	40	1,044
Yugoslavya	-	-	817	-	817
Belçika	-	-	-	225	225
Dubai	-	-	-	37	37
<b>Toplam</b>	<b>12,349</b>	<b>58,242</b>	<b>22,823</b>	<b>1,302</b>	<b>94,716</b>

Gelişen teknolojiyle birlikte yenilenemez olan birincil kaynaklar giderek azalmaktadır. Bunun neticesinde, geleceği de gözönüne alarak hurda gibi ikincil kaynakların bilim ve teknolojinin gereksinimine uygun bir şekilde ekonomiye kazandırılması oldukça önemli bir olgudur.

Günümüzde, kurşun ve gümüş üretiminde, primer kaynakların yanı sıra eski hurda ve anod çamuru gibi kurşun ve gümüş içerikli atıklardan da önemli bir miktarda kurşun ve gümüş üretimi gerçekleştirilmektedir. Ülkemizdeki toplam anod çamuru üretiminin yılda yaklaşık 1000 ton civarında olduğu söylenebilir. Bakır anod çamurları ülkemizde henüz değerlendirilememektedir. Oysa günümüz teknolojisinde anod çamurundaki Cu, Ag, Pb, Ni, Te, Se gibi metaller ekonomik olarak elde edilmektedir. Genellikle, yurtdışına işlenmek üzere ihraç edilen anod çamurundan döviz geliri elde edilmesine rağmen, içerisindeki değerli elementler de o ülkeye transfer edilmiş olmaktadır.

Yer altındaki bakır cevherlerinin bir dizi işlemlerden geçirilmesi neticesinde %98 oranında bakır ve %2-3 oranında safsızlıklar ihtiva eden blister bakır, içerdiği altın, kurşun, gümüş, selen, tellür, nikel gibi safsızlıklardan dolayı iyi bir iletken değildir. Bu

nedenle rafinasyon işlemine tabii tutulması gerekir. Blister bakırın bünyesinde olupta çözünmeyen bileşikler ve diğer maddeler elektroliz kabının dibine birikirler. Anod ünitesinin dibine çöken çamur görünümündeki atıklara **anod çamuru** adı verilir. Anod çamurunun içerdiği bazı kıymetli soy metaller ve oranları Çizelge 1.8.' de gösterilmiştir (Dönmez 1996).

**Çizelge 1.8.** Anod Çamurunun İçerdiği Kıymetli Soy Metaller

Metaller	Anod Kalıntısındaki Oran (%)	Elektrolitteki Oran (%)
Au	99	< 1
Ag	98	2
Se ve Te	98	2
Pb	98	2
Sb	60	40
As	25	75
Ni	5	95
Bi	0	~100
Fe	0	~100

Banyonun dibindeki kanallar vasıtasıyla alınan çamur asit ihtiva etmektedir. Bu asidin temizlenmesi gerekir. Bu amaçla çamur polyester tankta bir süre dinlendirildikten sonra bünyesindeki asidli sudan kısmen ayrılır ve nuçe adı verilen vakumlu filitrede su ile yıkanarak süzülür. Asidi giderilmiş ancak ıslak olan çamur, kurutma fırınlarında kurutulur ve içerisindeki kıymetli metallerin değerlendirilmesi için depolanır.

Anod Çamurlarının Değerlendirilme Yöntemleri Şunlardır:

- Kupelasyon yöntemi
- Malgama yöntemi
- Siyanürasyon yöntemi

Günümüzde malgama yönteminin geçerliliği azalmıştır. Siyanürasyon yöntemi ise, büyük yatırımlar gerektirdiğinden anod çamurunun değerlendirilmesinde en çok kupelasyon yöntemi kullanılmaktadır.

Elektroliz ünitesinden elde edilen anod çamuru, içerdiği ağır metal tuzlarının temizlenmesi için birkaç kez su ile yıkanır ve kurutulur. Anod çamuru, % 2-3 oranında soy metal içeriyorsa seyreltik  $H_2SO_4$  ile yıkamaya gerek yoktur. Bunun yerine anod çamuru ocaklarda bol oksijen ile yavaş yavaş kavrulur. Kavrurma işlemi ortalama  $1000^\circ C$  civarında yapılmaktadır. Şiddetli kavrurma, gümüşün oksitlenmesine ve soy metallerin kaybolmasına neden olur. Baca gazı ile birlikte önemli miktarda soy metal dışarı atılır. Bunların geri kazanılması için, baca gazı dolgulu kolondan geçirilir. Kolonda tutulan soy metalik parçacıklar üzerine su püskürtülerek kolonun dibinden alınır ve dinlendirme tanklarına aktarılır. Tankın altında oldukça zengin soy metal çamuru birikir. Su ise, tekrar püskürtülerek kolona gönderilir. Kavrulan anod çamuru ağırlığınca  $Na_2CO_3$ , Boraks,  $Pb_3O_4$ ,  $NaCl$  ile karıştırılır. Manyezit potalarda  $1200^\circ C$ 'ye kadar ısıtılır. İki saat bekletilir. Kurşun indirgenerek metalik hale dönüşür. Açığa çıkan  $O_2$  oksitlenmeden kalan metalleri oksitleyerek curufa geçmesini sağlar.  $NaCl$  ile boraks ortamı gözenekli yapar. Bu gözenekler arasındaki kurşun potanın dibine inerken soy metalleri de sürükler. Pota kendi haline soğumaya bırakılır.

Kurşun-soy metal alaşımı donar ve potadan alınır. Kurşunun soy metalden arındırılması, kupelasyon yönteminde uygulanan oksitleme yerine, şamot tuğladan yapılmış fırınlarda kemik külünden yapılmış yatak üzerine soy metal konur ve ısıtılır. Isıtma  $1100-1200^\circ C$  yapılır. Kurşun olduğu gibi kemik külüne geçerek oksitlenir. Kemik külü üstünde sadece soy metaller ( $Au$ ,  $Ag$ ...) kalır. Altın-gümüş alaşımı nitrik asitle muamele edilir. Gümüş çözünür, altın dibe çöker. Çökelti halindeki altın kahverengindedir, ısıtılırsa kendi rengini alır. Gümüş ise, gümüş nitratın elektrolizi ile saf olarak elde edilir. Altın azda olsa gümüş içerir bunun giderilmesi için çözeltiden klor gazı geçirilir ve %99.99 saflıkta  $Au$  elde edilir (Erturan 1990; Dönmez 1996).

Kurşun ve gümüşün farklı ortamlardan çözeltilmeye alınması veya kazanılmasına yönelik literatürde bir çok araştırma mevcuttur. Bunlardan önemli olan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

Acarkan (1984), Bolkardağ altın-gümüş-kurşun-çinko cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması konulu çalışmasında, gümüşçe zengin cevher ve altın-gümüşçe zengin cevher olmak üzere iki farklı cevher türü üzerinde; mineralojik etüdüler, boyut küçültme, gravite ve manyetik ayırma ile ön zenginleştirme sonrası siyanürle çözüldürme deneyleri yapmıştır. Araştırması sonucunda, en yüksek metal kazanma verimine, ön zenginleştirmeye ilaveten siyanürle çözüldürme uygulaması ile ulaşılabileceğini belirlemiştir.

Kunda (1981), gümüş içerikli materyallerden gümüşün geri kazanımı için hidrometalurjik proses konulu çalışmasında, konsantre sülfürik asitle gümüşün çözüldürülmesi, sulu gümüş sülfat tuzlarından gümüşün çöktürülmesi ve gümüş sülfatın çözüldürülmesi, hidrojenle gümüşün indirgenmesi gibi yöntemleri incelemiş ve bu sayede gümüşün yaklaşık % 99'unun geri kazanılabileceği sonucuna varmıştır.

Gong *et al.* (1992) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, sodyum karbonat çözeltilerinde anglesit ( $PbSO_4$ ) kristallerinin reaksiyonu bir dönen disk tekniği kullanılarak incelenmiştir. Hızın,  $Na_2CO_3$  konsantrasyonunun 0,7 M'a artmasıyla azaldığı, fakat daha yüksek  $Na_2CO_3$  konsantrasyonlarında arttığı bulunmuştur. Ayrıca hızın; düzenli olarak sıcaklık artışıyla arttığı, diskin dönme hızından bağımsız olduğu ve benzer hızların  $(NH_4)_2CO_3$  ve  $K_2CO_3$  çözeltileri kullanıldığında da elde edildiği tespit edilmiştir.

Başka bir çalışmada, kurşun konsantresi ve kurşun metali gibi kurşun ile gümüşün geri kazanımı için, kurşun ihtiva eden maddelerin hidrometalurjik olarak işlenmesi incelenmiş ve maddelerin karmaşıklığı karşısında iki yaklaşım sunulmuştur. Birinci yaklaşımda, basit ikili bozunma tekniği, yüksek nitelikli kurşun konsantresi üretmek

amacıyla asitte çözünen değerli metaller uzaklaştırıldıktan sonra sodyum sülfürle reaksiyona sokularak kurşun sülfat atıklarının işlenmesi yapılmıştır. İkinci yaklaşımda, kurşun sülfat atıkları tuzlu çözeltiler ile muamele edilerek, meydana gelen filtrat kurşun konsantrasi elde etmek için, sodyum sülfür çözeltisi ile reaksiyona sokulmuştur. Geliştirilen bu proseslerin çok basit, temiz ve maliyetinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır (Raghavan *et al.* 2000).

Mevcut literatür bilgilerimize ek olarak anod çamurundaki farklı metallerin değişik reaktifler kullanılarak kazanılması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bu konuda yapılan dikkate değer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Tsukahara-Tanaka (1980) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, atomik absorpsiyon spektrometresi ile anod çamurundaki gümüş, bakır, kurşun ve selenyumun tayini incelenmiştir. Çözücü ekstraksiyonla birleştirilmiş basit bir yöntemle (hidroklorik ve nitrik asit çözeltileriyle) örnekler ayrıştırılarak altın, trioctylmethylammonium-altın bromür kompleksi halinde ekstrakte edilmiştir. Daha sonra, çözeltilerde gümüş, bakır, kurşun ve selenyumun varlığı araştırılmıştır.

Tan *et al.* (1989), yüksek oranda kurşun ve düşük oranda nikel içeren bakır rafineri anod çamurlarının amonyak liçinginde, kısa kalma süreleri (yaklaşık 10 dk) ve ılımlı şartlar altında (75°C ve 350 kPa O<sub>2</sub> kısmi basıncında) seçimli olarak bakırın tümünü ve selenyumun önemli bir kısmını çözüdüremişlerdir. Yüksek basınç ve sıcaklıklarda, gümüşün liçinginin mümkün olduğunu ve amonyaklı çözeltilerde PbSO<sub>4</sub>'ın, bazik kurşun anyonu şeklinde çözünebileceğini belirtmişlerdir.

Diğer bir çalışmada, selenyum ve tellür bakımından zengin bakır anod çamuru, derişik sülfürik asitte çözündürülmüştür. Bu işlemde asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametre olarak seçilmiş olup sıcaklık, 210°C; katı-sıvı oranı, 1/2 ve reaksiyon süresinde 2 saat olduğunda gümüşün %97 ve tellürün ise, %17'sinin çözüdüğü tespit edilmiştir (Yıldırım 1986).

Dönmez vd. (2001), bakırı giderilmiş anod çamurundan altının geri kazanılması konulu bir araştırmalarında, anod çamurunu ilk olarak sulu ortamda klor gazı ile çözüp, daha sonra çözünmüş olan altın dönen bakır disk kullanılarak çöktürülmüşlerdir. Altının çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, Cl<sub>2</sub> gazı akış hızı gibi parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Altının yaklaşık %90 geri kazanılabileceği ve aktivasyon enerjisinin 19.51 kJ.mol<sup>-1</sup> olduğu tespit etmişlerdir.

Sodyum klorür ihtiva eden nitrik asit çözeltilerinde bakır anod çamurunun oksitleyici liçing davranışının incelendiği çalışmada, anod çamuru seyreltik asit liçingine tabii tutulmuş ve sonrasında liç kalıntısı NaCl içeren HNO<sub>3</sub> çözeltilinde çözündürülmüştür. Asit liçinginde Au, Ag, Pt gibi kıymetli metallerin çamurda kaldığı, NaCl içeren HNO<sub>3</sub> çözeltilinde ise Au, Pt ve Pd gibi kıymetli metallerin liç çözeltilisine geçtiği ve Ag'ün AgCl olarak kaldığı belirtilmiştir (Sanuki *et al.* 1990).

Chen *et al.* (1991), anod çamurlarında Cu, Sb ve As bileşiklerinin yanısıra gümüş klorürün oksitli matriks-faz şeklinde meydana geldiğini ve çoğu gümüşün Ag<sub>2</sub>Se veya (Ag,Cu)<sub>2</sub>Se şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, altının, Ag<sub>2</sub>Se parçacıkları üzerinde Au veya Au'ca zengin Au-Ag-Se' ün üzerinde 1 mm den küçük bir film oluşturduğunu bulmuşlardır.

Başka bir çalışmada, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> basınç liçingi ile anod çamurundaki bakırın hepsi ve tellürün büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Çözeltiden, bakır tuzlarının sementasyonu ile tellür elde edilmiştir. Keza, bu proste Se, Ag, Au ve platin grubu metallerin de elde edildiği bir akım şeması önerilmiştir (Hoffman 1990).

Dönmez vd. (2001), oksijenli/oksijensiz ortamda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileriyle ham anod çamurundan, bakır geri kazanımının optimum şartlarını belirlenmeye ve nikelin çözünmesi üzerine çeşitli parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Taguchi optimizasyon tekniğini kullanarak maksimum nikel çözünmesi ile ilgili aşağıdaki

optimum değerleri tespit etmişlerdir: kavurma sıcaklığı 20°C, katı-sıvı oranı 0,125 g.ml<sup>-1</sup>, reaksiyon sıcaklığı 70°C, reaksiyon süresi 1800 s, karıştırma hızı 62,8 s<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> akış hızı 5,03 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, asit konsantrasyonu 10,86 (wt%). %84'lük maksimum nikel çözünlmesine bağlı olarak, bakırın çözünlme yüzdesini de %87 olarak bulmuşlardır.

Bakır rafinerisi anod çamurlarından selenyum, tellür, gümüş ve altının geri kazanımının incelendiği bir çalışmada, anod çamuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında 600°C'de alkali kavurma işlemine tabii tutularak selenyumun %99, arseniğin %2 ve antimonun %0,1'i çözümlürülmüştür. Selenyum liğinginden sonra CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde olduğu gibi 25°C'de 1,2 M HCl çözeltilerinde de Cu ve Te'ün çözümlendiği, kalan atıktaki Ag, Au, PbSO<sub>4</sub>'ın klasik elektrorafınasyon geri kazanım prosesinde olduğu gibi, eritilebileceği tespit edilmiştir (Fernandez *et al.* 1996).

Bu konu üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, anod çamurlarının işlenmesine yönelik dünyada çok farklı yaklaşım ve proseslerin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Bu çamurların işlenmesinde ana hedef, içerisinde bulunan soy metalleri en az kayıpla kazanmaktır (Acarkan 1984; Amer 2002). Ancak ölkemizdeki toplam anod çamuru miktarı yılda yaklaşık 1000 ton civarında olmasına rağmen henüz değerlendirilememektedir. Genellikle yurtdışına işlenmek üzere ihraç edilen anod çamurundan döviz geliri elde edilmesine rağmen içerisindeki değerli elementler de o öлкеye transfer edilmiş olmaktadır (Yavuz and Ziyadanoğulları 2000; Antipov and Tarasov 2002). Bu nedenle, ekonomik olarak kıymetli olan kurşun ve gümüş metallerinin, klasik ve mikrodalga sistemleri kullanılarak uygun liç reaktifleriyle anod çamurundan ekstrakte edilmesi amaçlanmıştır. Faktoriyel deney tasarımı yöntemleri kullanılarak kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (reaksiyon sıcaklığı, konsantrasyon, katı/sıvı oranı vs.) değerleri optimal seçilerek en iyi ekstraksiyon verimi hedeflenmiştir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. İstatistiksel Deney Tasarımı**

#### **2.1.1. İstatistiksel yöntemlerin önemi ve kullanım amaçları**

Her bilim dalının olduğu gibi, istatistik biliminin de kendine özgü bir tarihsel gelişimi vardır. İstatistiğin ilk uygulama çalışmaları, muhtemelen ailelerin, kabilelerin ve devletlerin insan, asker, ekonomik vb. güçlerine ilişkin bilgilerin derlenip kaydedilmesi ile başlamıştır.

Toplanan bilgilerin istatistiksel teknikler kullanılarak çözümlenmesine ilk kez ne zaman ve kimin tarafından başlandığı tam olarak bilinmemektedir. Bu konuda farklı görüşler olmakla beraber pek çok istatistikçi bu işin bir İngiliz olan Graunt (1620-1674) ile başladığı görüşüne inanırlar. Daha sonra 18. y.y başlarında İsviçreli matematikçi Bernoulli (1654-1705) tarafından düzenlenerek matematik yönünden güçlü bir temele oturtulmuştur. Bernoulli'nin bu yöndeki çalışmaları bir başlangıç niteliği taşımıştır. Daha sonraları Moivre (1667-1754), Laplace (1749-1827), Poisson (1781-1840) ve Gauss (1774-1855) tarafından daha da geliştirilerek bu gelişmelerin bir kısmı Laplace tarafından yayımlanmıştır.

İstatistik alanında son y.y içinde sağlanan hızlı gelişmede daha önce yaşamış bilim adamlarının katkısı büyük olmuştur. Bugün ulaştığımız düzeye erişmede istatistiğe duyulan ilgi ve ihtiyaç kadar, bu bilim adamlarının bu ihtiyaçlara cevap olabilecek teknik ve yöntemleri geliştirip hizmete sokmalarının da katkısı vardır.

İstatistik, günümüzde, bütün çalışma alanlarında kullanılmaktadır. Gerek günlük hayatımızda gerekse bilimsel araştırmalarda karşılaştığımız sorunların çoğunluğu iki (veya daha çok) değişken arasında bir ilişki olup olmadığının saptanması ile ilgilidir.



İşte değişkenler arasındaki ilişkiyi incelemekle uğraşan bilim dalına **istatistik** denir. İstatistik, bilimsel yöntemin en güçlü ve temel araçlarından biridir. Çünkü bilimsel yöntemin gereğince uygulanması, ilgilendiğimiz sorulara cevap ararken, düzenli gözlemler yapmayı, gözlemlerden elde edilen tasnif ve çözümlerden geçirerek sonuçlar çıkarmaya ve bu sonuçların ilgilendiğimiz sorulara cevap oluşturup oluşturmadığını karara bağlamayı gerektirir. İstatistik ise, gözlemlerin düzenli bir şekilde düzenlenip yürütülmesi, gözlemlerden elde edilen bilgilerin tasnif ve çözümlenmesi ile bunlardan sonuçlar çıkarmada yararlı olacak teknik ve yöntemler geliştirir. Bu nedenle istatistik, hem teknik hemde yöntemler geliştiren bir bilim, hem de yöntemler topluluğu sayılabilir.

İstatistik biliminin yerine getirmesi beklenen temel işlevleri şöyle özetlenebilir:

- İnceleme alanına giren objeleri, ilişkileri ve oluşumları betimlemek
- İnceleme konusu yapılan durumları, oluşumları, süreçleri ve ilişkileri açıklayarak ilgili ilke genelleme ve yasalara temel oluşturmak
- Gözlenen durumlardan yararlanarak gözlenmeyen ya da gözlenemeyen durumlar hakkında geleceğe yönelik tahminlerde bulunmak
- İstenen sonuçları elde edebilmek için gerekli koşulları kontrol olanakları geliştirip uygulamaya koymak

Günümüzde istatistik çalışmaya başvurulmayan herhangi bir alan yok gibidir. Gerçekten de tarım, tıp, endüstri, kimya, ekonomi, çevre bilimlerinden kalite kontrolüne kadar hemen her alanda ortaya çıkan sorunların çözümünde istatistikten geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Bugün, endüstriyel ve ticari faaliyetler ve hatta hükümetlerin karar verme süreçlerinde toplanan ve gözlenen verilerden anlamlı bilginin üretilmesi veya çıkarılması istatistik yöntemlerin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. İstatistik yöntemlerin kullanımının genişlemesiyle, uygulamalı istatistiğin, çeşitli alan için özelleşmiş alt disiplinleri ortaya çıkmıştır. Örneğin, biyoloji, tıp 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 başlıcalarıdır.

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.

### **2.1.2. Deney Tasarımının Uygulama Süreci**

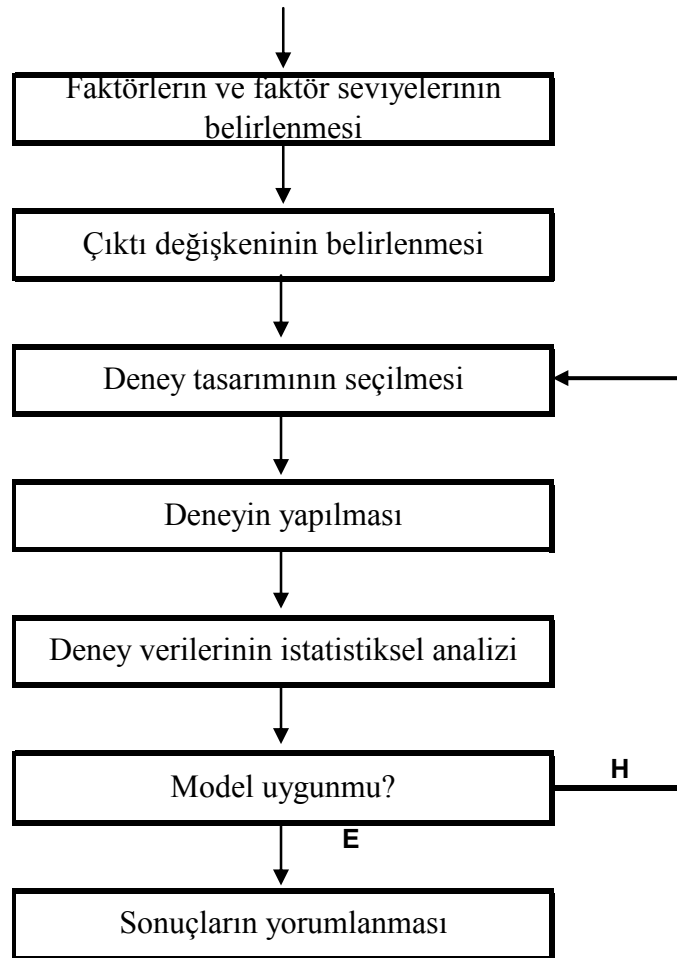
Deney tasarımının uygulama aşamasının ilk adımı problemin tanımlanması adımıdır. Bu aşamada deneyin amacı ile ilgili tüm bilgiler toplanarak, deneyin amacı açık bir şekilde tanımlanır. İncelenecek süreçle ilgili tüm birimlerden gerekli bilgilerin alınması bu aşamada çok önemlidir. Problemin açık bir şekilde ortaya konması, sorunun en iyi şekilde anlaşılmasına ve problemin çözümüne katkıda bulunur.

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

Faktörler ve bu faktörlere ait seviyeler belirlendikten sonra süreç hakkında bilgi verecek çıktı değişkeni tespit edilmelidir. Çıktı değişkeni belirlenirken, çıktı değişkeninin ilgililenen süreç hakkında gerekli bilgiler verdiğinden emin olunmalıdır.

Daha sonraki aşama olan deney tasarımının seçilmesindeki en önemli kriter deneyin amacıdır. Bağımlı değişken ile bu bağımlı değişkenin değişimi üzerinde etkide

bulunduğu varsayılan bağımsız (açıklayıcı, faktör) değişkenlerin sebep-sonuç ilişkilerini ortaya koymak amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda deney grupları oluşturulurken deneyin amacına göre hangi deney tasarımı tekniğinin uygulanacağına karar verilir. Bu tasarımda deney süresinin belirlenmesi, deneysel çalışmayı yapan uygulayıcıya bağlı olarak değiştirilebilir. Ancak deneysel çalışmaların yanlı sonuçlar ortaya koyabileceği düşüncesiyle deney düzenleme mantığına uygun olarak yürütülmesi gerekmektedir. Deney tasarımının uygulama süreci şematik olarak Şekil 2.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Deney tasarımının uygulama süreci (Demir 2004)

Deneysel tasarımlarda toplanan verilerde yapılabilecek hatalar nedeniyle değişkenlerin gerçek değişimlerini saptamak mümkün olmayabilir. Özel koşullar altında yapılan deneysel çalışmalarda da hata kontrol altına alınamaz ise varsayımların doğru olarak

sınanması yapılamaz. Olaya ilişkin parametre tahminlerinde ve verilen kararlarda tutarlılık azalır. Gerçek parametre ile tahmin edilen parametrenin farklılaşmasına yol açan veriler hata olarak adlandırılır.

Kimya endüstrisinde yapılan araştırmaların sonuçları da, birtakım hata kavramlarının etkisi altındadır. Çalışmalar sonucunda meydana gelebilecek hataların tümü, ya deneylerin gerçekleştirilmesi esnasında, ya da kurulacak sistemlerin çeşitli şartlarda çalıştırılması sırasında ortaya çıkar. Bu hataların çok iyi bir şekilde analiz edilip, ortaya çıkarılması önem arz etmektedir. Bu şekilde ortaya çıkan hataları şu şekilde sıralayabiliriz.

- Araştırmacıdan kaynaklanan deneysel hatalar
- Deney düzeneğinden kaynaklanan sübjektif ve sistematik hatalar
- Araştırmacı tarafından yapılan hesap hataları
- Denetleme ve dikkatten kaçan, hatta denetlenemeyen faktörlerden meydana gelen rastlantı hataları

Bu tip hatalar istatistik biliminin uygulanmasıyla tahmin edilmekte ve deneyler esnasında verilen yanlış kararlar en az seviyelere indirilmektedir. Burada araştırmacıya düşen görev; en kısa zamanda, en az giderle güvenilirlik derecesi yüksek olan sonuçları elde etmesidir. Bu hataların giderilmesi de ancak istatistiksel yöntemlerin kullanılması ile mümkün olabilmektedir.

Bu hataları en aza indirmek amacıyla deney düzenlerken incelenen değişken üzerinde etkide bulunan faktör değişkenlerin rollerini ve etkinliklerini doğru olarak ortaya koymak için planlama ve uygulamasında istatistiksel kurallara uymak gerekir. Bu kurallar aşağıda özetlenmiştir.

- Araştırmaya başlamadan önce, sistem üzerinde etkili olacağına inanılan parametreler tespit edilir.
- Mümkün olduğu derecede en çok parametrenin kullanıldığı ve en az sayıda deneme yapılarak en iyi sonuçların alındığı istatistik metodu tayin edilir.
- Seçilen istatistik metodu kullanıldığı alan ile ilgili bütün çalışmalarda kolay bir şekilde kullanılmasını sağlamak için etkin parametrelerden oluşturulmuş etkin model veya sistemde kullanılan bütün parametreleri içine alan komple model oluşturulur.

Deneyler tasarlanırken, bağımlı ve bağımsız değişkenler tespit edilir. Denemeler veya matematiksel denklemlerle elde edilen sonuçlara “bağımlı değişken” adı verilmektedir. Cevap değişkeni de diyebileceğimiz bu büyüklükler, bir deneyde kontrol edilebilen parametreler gibi bağımsız değişkenlerin aksine ancak deneyler sonucunda elde edilebilirler. Cevap değişkenleri doğrudan rakamlar kullanılarak kantitatif olarak ifade edilebilirler.

Deneyler esnasında kontrol edilebilen ve istenen değerlere ayarlanabilen değişkenlere “bağımsız değişkenler (parametreler)” denir. Bu değişkenlere ait seviyeler oluşturulur ve yapılacak deney sayısı tayin edilir. Deneyler belli bir sistem dahilinde düzenli bir sırayla yapılabileceği gibi, gelişigüzel seçilerek de yürütülebilir. Şayet deneyler sonucunda, matematiksel model geliştirilecekse o zaman, modelin tipine karar vermek lazımdır. Kullanım alanı fazla olan model türleri, mekanistik ve ampiriktir. Bilhassa optimum şartların tayininde, özellikle de ortogonal (faktöriyel) deney tasarımında ampirik, regresyon ve varyans analizlerinin kullanımı oldukça kolaydır (Montgomery 1984).

Yukarıda bahsedildiği gibi deney tasarım metotları, büyük ilgi alanı oluşturmaktadır. Deney tasarımında istatistiğin kullanılmasını önemli hale getiren pek çok neden bulunmaktadır. Bunlar aşağıda verilmiştir (Aslan 1974; İpek vd 1999).

- Tasarım metotları uygulanarak, elde edilen ürünlerin kısa zamanda, düşük maliyetle ve yüksek kalitede olması sağlanabilir.
- Bir çok alanda uygulanan bu metotlarla bir konu hakkında karar verme, karşılaştırma ve tahmin yapma olasılıkları son derece kolaylaşır.
- Deney tasarımı yapılan proseslerde parametreler arasındaki ilişkinin derecesi, basit bir şekilde tahmin edilebilir.
- Tasarım aynı zamanda bir test aracıdır. Yani yapılan bir araştırmanın o alanda ne derece etkili olacağına karar vermemize yarar.
- Endüstride tasarımın metotlarının kullanılması, istenen türden ürünlerin oluşması ve üretimin sürekli kontrol altında tutulmasına yardımcı olur.

Bütün alanlarda deney tasarımının kullanılmasının önemi saymakla bitmeyecek derecededir. Bu nedenle, yukarıda bu özelliklerden önemli olan sadece birkaç tanesi verilmiştir.

Faktöriyel deney tasarım metotlarının kolay bir şekilde uygulanabilmesi için çok iyi anlaşılması gereken, istatistikteğe özgü bazı temel kavramlar, semboller ve işlemler aşağıda açıklanmıştır.

### **2.1.3. İstatistiksel Kavramlar**

#### **2.1.3.a. Hata kavramı**

Sistemik hatalar: analiz sonucunu sabit ve belirli düzeyde değiştiren, nedeni bilinen ve ölçülebilen kesin değerlere sahip hatalardır. Deney yönteminin, deney düzeninin, bu düzende kullanılan alet ve malzemenin ve bu düzenin yanlış seçilmesinden veya deney düzeninin yapımında gösterilen dikkat ve titizliğin yetersizliğinden ve aletin yaşlanma, aşınma ve sürtünmesinden, bulunduğu ortamın sıcaklığı, nemi ve elektriksel alanından kaynaklanan, her ölçüm ve gözlem sonucunda ortaya çıkan aynı karakterli hatalardır.

Bu hataların telafi edilmesi aletlerin ve yöntemin değiştirilmesi ile giderilebilir. (Şayan 1998; Arıcı 1998).

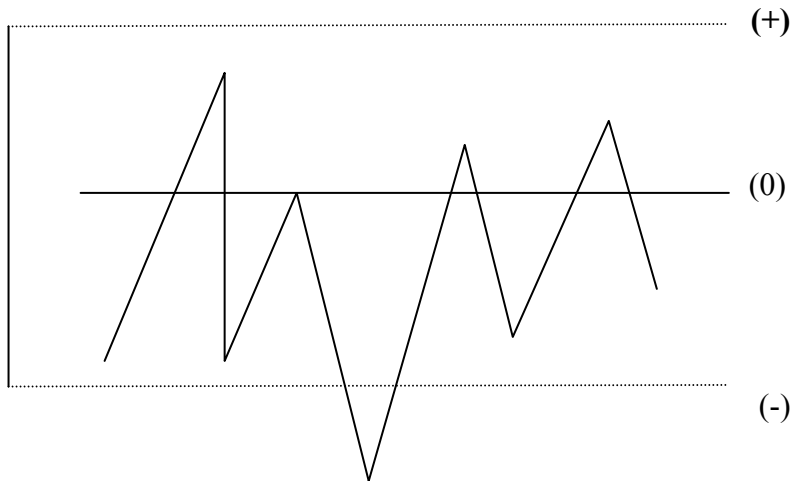
Araştırmacıdan kaynaklanan kişisel hatalar: Deneyi yapan veya bir cihazı kullanan araştırmacı, kullanmış olduğu ölçüm aletleri üzerinde iyi derecede tecrübeye sahip olmalıdır. Şayet, araştırmacı kullandığı sistemi veya aletlerinin çalışma prensiplerini anlamamışsa, o zaman hataların ortaya çıkması kaçınılmaz olur. Örneğin araştırmacı skala üzerinde okunan değerlerin neyi ifade ettiği ve hangi aralıkla alınması gerektiğini bilmiyorsa, okuduğu değerleri yanlış değerlendirecektir. Ayrıca deneyi yapan kişinin kişisel etkinliğinin yetersizliğinden kaynaklanan veya deney verilerini almada kullanılan ibre-skala çizgilerinin kalınlık ve inceliğinden dolayı okunan değerlerin tam olarak belirtilmemesinden kaynaklanan hatalardır. Bundan başka, deney süresinin iyi ayarlanamaması, ortam şartlarının deney üzerindeki etkisine dikkat edilmemesi veya deneyin dikkatli bir şekilde takip edilmemesi gibi daha birçok nedenden ötürü hataların artması mümkündür. Dolayısıyla bu hataların giderilmesi mümkün olabilmektedir. Ancak, dikkatsiz yapılan araştırmalar hatalı sonuçlara sebebiyet verdiği gibi, ekonomik, maddi ve zaman yönünden de arzu edilmeyen neticelerin ortaya çıkmasına neden olacaktır.

Yanlışlar: Sistem üzerinde araştırmacının yapabileceği herhangi bir yanlışlık, çalışmaları olumsuz derecede etkileyecektir. Bunlar; ölçüm değerlerinin okunmasında, ölçümlerin değerlendirilmesinde, sayı kesirlerinin alınmasında, grafik çizimlerinde, işaretlerin konmasında, cihazın skalasında yer alan değerlerin hatalı okunmasında ortaya çıkmaktadır. Bu tip hatalar, yapılan ardışık deneyler sonucunda ortaya çıkabileceği için kolayca giderilebilir.

Rastlantı Hataları (DeneySEL Hata): düzeltilemeyen ve kontrol edilemeyen birçok değişkene bağlı olan hatalardır. Endüstrinin en çok karşılaştığı ve giderilmesi zaman ve paraya dayalı olan rastlantı hatalarına örnek olarak ölçü aletinin, ölçülecek cismin, dış çevrenin ve gözlemcinin ölçme sırasında önlenemeyen değişimi verilebilir. Bu değişimler beklenmedik bir anda kendini göstererek, istenmeyen hatalara sebebiyet

verebilmektedir. Değişken adı verilen bu etkenler; denetlenebilir, denetlenemez veya rastlantı değişkenleri şeklinde 3 grupta toplanabilir. Araştırmacı yalnızca denetlenebilir değişkenleri kontrol edebilir. Bunun dışında kalan hatalar tamamen araştırmacının dikkatinden kaçan türdendir. Önemli olduğu halde bilinmeyen veya denetlenemediği için serbest bırakılan değişkenlere “serbest değişkenler” adı verilir. Bu değişkenler, eşit olmayan miktarlarda ve ( $\pm$ ) ön işaretlerle değişirler ve analizin kesinliğine etki ederler. Tespit edilemedikleri veya denetlenemedikleri sürece, standart sapmanın büyük olmasına ve sonuçların güvenilirlik düzeyinin daima şüpheli olmasına neden olurlar (Özgör 1985).

İstatistikte serbest değişkenlerin neden olduğu hataları anlayabilmek için, birtakım kontrol mekanizmaları geliştirilmiştir. Örneğin; ölçüm sonuçları bir koordinat eksenine yerleştirilir. Koordinat ekseninde (+) ve (-) değerlerinin yer aldığı iki seviye seçilir. Bu seviyelerin arasında kalan kısımlarda hata oranı ya düşük, ya da yok denecek kadar azdır. Oysa, dışta kalan sonuçlar hatalı alınmış sonuçlar olarak değerlendirilir. Değerlendirmenin yapılabileceği koordinat eksenini Şekil 2.2.’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.2.** Rastlantı hatalarının değerlendirilmesi (Çalban 2002).

Yukarıdaki şekilde (+) ve (-) işaretleri dışında kalan nokta, aritmetik ortalamadan sapma gösterdiği için, sonuçlar üzerinde denetlenemeyen değişkenlerin etkili olduğu kolaylıkla



görülebilmektedir. Bu tip sapmalar, cihazların eskimesinden, deneyde kullanılan maddelerin bozulmasından, gözlemcilerin yorulmasından ve her zaman dikkate alınmayan ortam şartlarından dolayı meydana gelir. Sistem üzerinde etkili olabilecek sonsuz sayıdaki değişkenin neden olduğu bu tip hatalara “Rastlantı hatası” veya “Deneysel hata” denir.

### **2.1.3.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 değişik değerler alabilen bir analizin sonuçları veya değişik 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 sonuçlarının her birine denenen denir. Popülasyonu oluşturan cisimlerin her biri şeklinde de ifade edilebilir.

**Rastlantı örneği:** Bir popülasyonu oluşturan cisimlerin seçiliş durumuna rastlantı örneği denir. Örneğin; bir grup deney gerçekleştirilirken, bu grubu oluşturan deneyler ya rast gele seçilerek (bir torbadan çekilecek kura sonucu elde edilen sıra sonucu) veya önceden oluşturulmuş deney sırasını değiştirmeden yapılır.

### 2.1.3.c. Ortalama, varyans, standart sapma, serbestlik derecesi

Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı yapılırken faydalanılan bir çok faktör vardır. Bu faktörlerin iyi tahlil edilebilmesi için aşağıdaki kavramların tam anlaşılması gerekir.

Popülasyon Ortalaması: Yapılan denemelerde elde edilen ölçüm değerlerinin ( $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ ) toplam deney sayısına 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) değeri: Bir istatistik serinin en büyük frekansa sahip olan değeri olarak tanımlanır. En fazla tekrar eden değeridir. Özellikle verilerin simetrik olarak dağılmadığı durumlarda bilgi aktarıcı olarak kullanılır.

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

$L_1$  = Mod sınıfı alt sınır

$c$  = Sınıf Aralığı

$D_1$  = Mod sınıfı frekansı ile bir önceki arasındaki fark

$D_2$  = Mod sınıfı frekansı ile bir sonraki arasındaki fark

Medyan (ortanca): Bir serideki bütün değerleri küçükten büyüğe doğru sıralayarak bir dizi oluşturulursa, denenenlerin sayısı tek olması durumunda tam ortada yer alan ve seriyi iki eşit parçaya ayıran değer medyan olarak tanımlanır. Bu dizinde, sayıların yarısı orta değerden büyük, yarısı küçüktür. Eğer denenenlerin sayısı çiftse, ortanca iki orta değerlerin ortalamasıdır.

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

$L_1$  = Medyan sınıfı alt sınırı

$c$  = Sınıf Aralığı

$bf-1$  = Bir önceki birikimli frekans

$fm$  = Medyan sınıfı frekansı

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: İstatistiksel analizde büyük önemi olan bir dağılım ölçüsüdür. Standart sapmanın temelinde sapma kavramı yatmaktadır. Sapma, değerlerin ortalama değerden

(ortalama) ne kadar uzaklaştığının ölçümüdür. Sonuç olarak, standart sapma da, varyansın pozitif kareköküdür.

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

Aritmetik Ortalamanın Standart Sapması: Aritmetik ortalama da oluşan hatanın belirlenmesi için bulunur.

$$S_{\bar{X}} = \frac{SS}{\sqrt{n}} \quad (n = \text{tekrar sayısı}) \quad (2.8)$$

Serbestlik Derecesi: Bir örnekte elde edilen sonuçlar değerlendirilirken, “varyans analizi” yapılmak 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 değişkenlerin serbestlik derecesi bulunurken dikkat edilmesi gereken hususlar şu şekilde açıklanabilir. Örneğin, bir örnekte yapılan denemelerin sayısı “n” ile ifade ediliyorsa, o zaman, serbestlik derecesi “n” dir. Ortalama varyans hesaplanırken “n” yerine “n-1” kullanılmaktadır. Bunun sebebi; ortalama varyans hesabında diğer bir istatistik değer olan, aritmetik ortalamanın yer almasından dolayıdır. Bu yüzden; aritmetik ortalama değeri aynı zamanda, elde veriler üzerinde bir sınırlama teşkil edeceğinden “n-1” alınmıştır. O halde, serbestlik derecesi “n-1” alınmalıdır. Başka bir ifadeyle; bağımsız veri sayısı “n”, aritmetik ortalamadan dolayı bir tane bağımlı değişkenden dolayı “n-1” olmaktadır. n adet veri ile k tane grup oluşturulmuşsa serbestlik derecesi şu şekilde genelleştirilebilir.

Genel serbestlik derecesi; n gruplardaki deney sayısını gösterdiği için, genel serbestlik derecesi n-1'e eşit olacaktır.

$$G_nSD = G_{İSD} + GASD \quad (2.9)$$

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

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

$$GASD = k - 1$$

Burada; k, grup sayısı;  $m_j$ , gruptaki denenenlerin sayısıdır.

#### 2.1.3.d. İstatistiksel dağılım kavramları

İstatistiki metotların temelinde, değişken parametrelerin bir analiz üzerindeki etkisinin kısa yoldan ve etkin derecede tayin edilmesi yatmaktadır. Bunu yaparken, deneylerde belli bir sıra takip edilmeli veya rast gele seçim yapılmalıdır. Herhangi bir deneyin sonucu önceden bilinmiyorsa ve herhangi bir sonucun meydana gelmesinde tamamen şans faktörü varsa, bu sonuçlar matematiksel olarak "rastlantı değişkeni" ile ifade edilir. Bir rastlantı değişkeninin belirli bir değeri alma (süreksiz değişken) ihtimalinin olduğu matematiksel denkleme "istatistiksel dağılım" denir.

Sadece; belirli bir değer alabilen süreksiz rastlantı değişkenleri için örnek olarak, Binom, Poisson dağılımı verilebilir.  $+\infty$  ile  $-\infty$  arasındaki tüm değerleri alabilen sürekli değişkenlere örnek olarak da, Normal dağılım, Exponansiyel ve Gamma dağılımları verilebilir. Bu teorik dağılımlar, pratik uygulamalar esnasında çok az sapma

göstermektedir. Bu dağılımların, teknoloji alanında, uygulama alanları oldukça geniş durumdadır (Çalban 2002).

### 2.1.3.e. Normal dağılım

Normal dağılım, ilk uygulamalarında doğal olaylara oldukça başarılı bir biçimde uyum göstermiştir. Dağılımda uygun anlamındaki "normal" adı da buradan kaynaklanmaktadır. Ancak zaman içinde uygulama alanı genişledikçe deney ya da gözlemlere konu olan olayların dağılımın matematik yapısında görülen simetriyi göstermemesi, ilginin simetrik olmayan dağılımlara kaymasına sebep olmuştur. Rastlantı değişkenleri ile elde edilen sonuçların değişim değerlerinin göz önüne alınmasıyla meydana gelen ihtimaliyet dereceleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$P(X \leq X_1)$  ifadesi;  $X$  rastlantı değişkeninin  $X_1$ 'e eşit veya küçük olma ihtimaliyetini gösterdiğini düşünürsek,

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

şeklinde verilir.

Rastlantı değişkeninin, herhangi iki değer arasına düşmesi durumunda, dağılım aşağıdaki şekilde ifade edilir:

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

Pratik uygulamalarda Standart Normal dağılım kullanılmaktadır. Standart Normal dağılım değeri aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (2.13)$$

Standart Normal dağılımın kullanılmasıyla, rastlantı değişkeni aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

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

Standart Normal dağılım, Şekil 2.3.'de gösterilmiştir. X eksenini ile eğri arasında kalan bölgenin toplam alanı 1'dir. Sonsuz sayıda denenen değişkenlerin ortalama değerleri, ( $\mu$ ) popülasyon ortalamasını vermektedir. Sonlu sayıda denenen değişkenlerinin değeri olan aritmetik ortalama ( $\bar{X}$ ), aynı zamanda popülasyon ortalamasına yaklaşık değerdedir. Aynı şekilde; popülasyon varyansı ( $\sigma$ ) da, örnek varyansı (S) ile yaklaşık değere sahip olmaktadır.

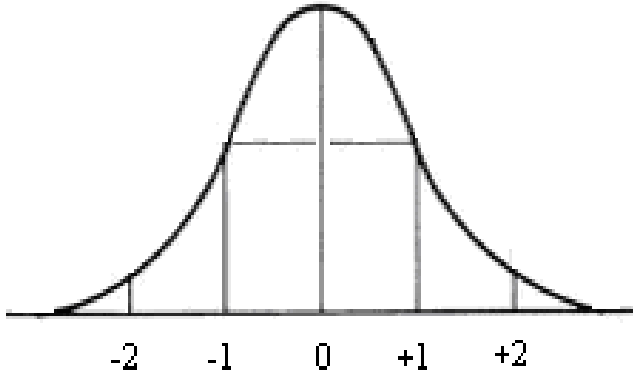
Rastlantı hataları aslında birçok küçük hatanın birikimi olduğu için, bu küçük hatalar normal dağılıma uymasalar da, rastlantı hatalarının toplamı olan deneysel hata "Central limit" teorisine göre Normal dağılıma uyarlar (Özgör 1985).

Aşağıda verilen standart normal dağılım ve normal dağılım eğrileri incelendiği zaman deneme değerlerinin düştüğü sınırlar aşağıda gösterilmiştir.

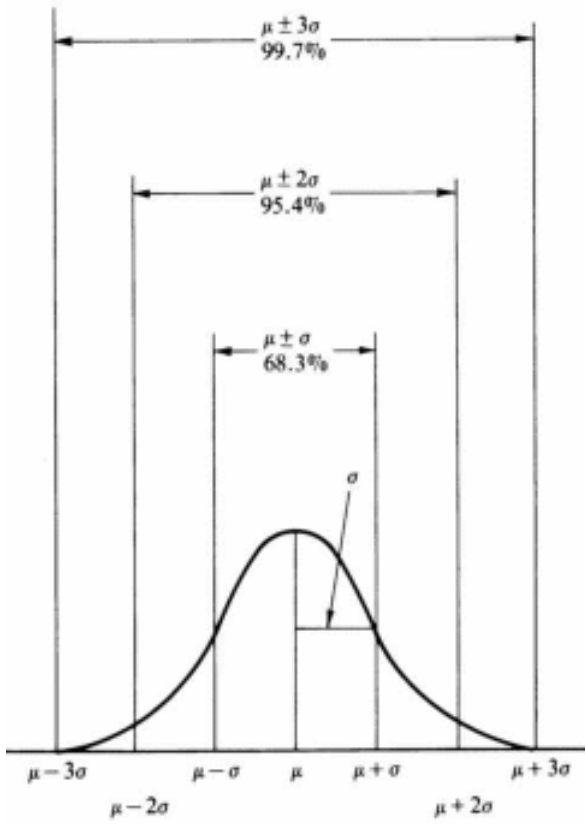
%68'i  $\mu - \sigma$  ile  $\mu + \sigma$  arasında

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

%99,7'i  $\mu - 3\sigma$  ile  $\mu + 3\sigma$  arasında olduğu görülür. Şekil 2.4.'de  $\mu - 2\sigma$  ile  $\mu + 2\sigma$  sınırları dışına düşen bir deneme değeri bulma ihtimali hemen hemen yok gibidir.



Şekil 2.3. Standart normal dağılım eğrisi (Özgör 1985)



Şekil 2.4. Normal dağılım eğrisi (Özgör 1985)



### 2.1.3.f. F-dağılımı

Normal dağılım gösteren iki popülasyon için, parametre değerleri  $\mu_1, \sigma_1$  ve  $\mu_2, \sigma_2$  olsun. Her popülasyondan bir örnek alındığını varsayalım, o zaman denemesi yapılan  $n_1$  ve  $n_2$  değerlerine tekabül eden varsyanslar  $S_1$  (serbestlik derecesi  $\nu_1 = n_1 - 1$ ),  $S_2$  (serbestlik derecesi  $\nu_2 = n_2 - 1$ ) ve F değeri (rastlantı değişkeni);

$$F(\nu_1, \nu_2) = \frac{S_1^2 / \sigma_1^2}{S_2^2 / \sigma_2^2} \quad (2.15)$$

olarak tanımlanır.

Eğer  $\sigma_1 = \sigma_2$  ise, F değeri,  $F = S_1^2 / S_2^2$  olacaktır. Denemeler sonucunda varyans analizi için, F dağılımı yukarıdaki formül kullanılarak hesaplanır.

Bu iki varyansın aynı popülasyon varyansı  $\sigma$ 'nın iki ayrı tahmin değeri olup olmadıklarını denemek için aşağıdaki denklemlerden faydalanılmaktadır.

- 1)  $S_1^2 / S_2^2 \geq F$ ,  $\alpha$  değeri ise %100  $\alpha$  yanılma ihtimaline karşılık  $S_1$  ve  $S_2$  aynı bir  $\sigma$  varyansının iki ayrı tahmini değerini gösterir.
- 2)  $S_1^2 / S_2^2 \geq F$ ,  $\alpha$  değeri ise %100  $(1-\alpha)$  doğrulama ihtimaline karşılık  $S_1$  ve  $S_2$  aynı bir  $\sigma$  varyansının iki ayrı tahmini değeridir (Özgör 1985; Çalban 2002).

Diğer bilim dallarında olduğu gibi özellikle kimya mühendisliğinde de, güven sınırına karşılık gelen  $\alpha$  değeri, deneylerde belli bir hata değerini gösterecek şekilde seçilebilir. Bütün deneylerin hassas yapılabileceği ortamlarda, bu sınır değeri oldukça küçük

seçilebilir. Fakat, farklı  $\alpha$  değerleri için parametrelerin etkinlik değerleri değişeceğinden,  $\alpha$  değerini seçerken oldukça dikkatli davranılmalıdır. Buna rağmen kimya endüstrisinde en çok kullanılan hata değerleri %1 ile %5 aralığındadır. Parametrelerin etkinlik derecelerinin düşmesi halinde ise %10 hata sınırı kullanılabilir.

Denemelerde istatistiki metotlar kullanılacağı zaman, ortam şartlarının deney üzerindeki etkisini dikkate almak gereklidir. Bu bilhassa yapılacak denemelerin hassasiyeti açısından önemlidir. Şayet, araştırmacı elde ettiği sonuçların hassasiyetine güveniyorsa hata derecesini %1 olarak seçebilir. %1 hata ile yapılacak deneyler üzerinde etkin parametre sayısı azalacağından, sistemin çalışma durumu göz önüne alınarak bu oran %2,5, %5 ve %10 seviyelerine kadar çıkarılabilir. Ayrıca konu ile ilgili uygulanan bilgisayar programlarında, bilgisayarın verebileceği karar sayesinde hata oranını tespit etmek mümkün olabilmektedir (Çalban 2002).

#### **2.1.4. Güven aralığı**

Bir sistemde yapılan denemeler üzerine, denetlenebilen ve denetlenemeyen değişkenlerin etkileri devamlı mevcuttur. Denetlenebilen değişkenlerin etkinlikleri test edilerek karar verilebilir. Bir parametrenin sistem üzerinde etkinlik derecesini kontrol etmek için, göze alınabilecek hata riski (=güven sınırı) önceden tayin edilmelidir.

Güven sınırı araştırmacının gerçekte doğru olsa bile, yeter güvenlikte bulmadığı için hata riskini reddetmediğini gösterir. Örneğin, güven sınırı % 1 alındığı zaman, denetim altındaki değişkenlerin popülasyon üzerinde hiçbir etkisi olmadığı halde de %5 olasılıkla etkili olduğu ortaya çıkarılabilir. Fakat, üzerinde hiçbir etkisi olmadığı halde %5 olasılıkla hata yapılarak etkili olduğu sonucuna varılabilir. Hata riski üzerine meydana gelebilecek yanılma olayını iki şekilde açıklayabiliriz (Özgör 1985).

- 1) 1. tip hata,  $\alpha$  riski; %5 olasılıkla denetlenen değişkenler, popülasyonu gerçekten etkilediği halde de, aynı şekilde araştırmacı aldığı örneğe dayanarak etkili olmadığı yolunda yanlış kararı %5 olasılıkla vermiş olacaktır.
- 2) 2. tip hata,  $\beta$  riski; 1. tip hata riski küçük tutulduğu zaman, denetim altındaki değişkenlerin gerçek etkisinin kaybolma riski ( $\beta$ ) büyük olacaktır.

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

### 2.1.5. Varyans Analizi

Normal dağılım gösteren 2 ya da daha çok örnek (grup) arasındaki farklılıkların önemli olup olmadığı veya bu farklılıkları oluşturan sebepleri kontrol etmeye yarayan analize “varyans analizi” denir.

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

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

Buradan, popülasyon genel varyansını hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılabilir.

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

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

Bu denklem üzerinde bazı düzenlemeler yapılarak aşağıdaki şekle dönüştürülebilir.

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

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

Popülasyon genel varyansı ( $G_nV$ );

$$G_nV = G_iV + GAV \quad (2.21)$$

Burada;  $G_nV$ , Popülasyona ait toplam varyans;  $G_iV$ , gruplar için varyans ve  $GAV$ , gruplar arası varyansı ifade etmektedir.

Toplam varyans değeri; grupların kendi içindeki varyans değerleri (buna kalan varyans veya hata varyansı da denir) ve gruplar arasındaki varyans değerlerinin toplamından meydana gelmektedir. Ortalama varyans ve serbestlik dereceleri ise, aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

Popülasyon için: ortalama varyans ( $\sigma^2$ ), serbestlik derecesi (N-1)

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

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

Yukarıdaki açıklamalardan toplam varyans değeri elde edilebilir.

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

Denklemden  $F = \frac{S_{ara}^2}{S_{iç}^2}$  terimi yazıldığında elde edilecek olan türetilmiş F değeri;

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

Normal bir popülasyonda  $\sigma^2$  ve  $S_{i\check{c}}^2$  terimleri birbirine eşit alınarak, denklem aşağıdaki şekle dönüştürülebilir.

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

Bir popülasyonu oluşturacak bireyler arasında farklılaşmalar varsa ve farklılaşma derecesi yorumlanamayacak türden ise, bundan etkilenen grupların  $(\bar{X} - \mu)$  değerleri çoğalacak, buna bağlı olarak da  $S_{ara}^2$  değerleri de büyüyecektir. Bu durumda popülasyon normal dağılım göstermez.

Grup içindeki bireyler arasında bu etken sabit olacağından sonsuz sayıdaki rast gele sebeplerden ortaya çıkan farklılaşma genellikle tesadüflere bağlıdır. Bu yüzden, bireyler normal dağılım göstereceklerdir. Bu durumda  $S_{i\check{c}}^2$  değerleri,  $\sigma^2$  ve  $S_{ara}^2$ 'dan daha küçük olacak ve F oranı da büyüyecektir. Bu düşünceye dayanılarak, bir ya da daha çok değişken etkenlere bağlı olan k tane grup ve m tane alt ve yan grup oluşturulmuş popülasyonların aynı popülasyondan mı sayılacağı veya bağımsız yani yeni popülasyonlar mı oluşturdukları bu şekilde yargılanabilir.

Bir popülasyon normal dağılım gösteriyorsa, popülasyonu oluşturan örnekler arasında meydana gelen farklılaşma sadece rastgele nedenlerden meydana geldiği söylenebilir. Bu amaçla kurulan sıfır varsayımı, oluşturulan yeni grupların aynı popülasyondan alınmış olduğunu göstermektedir. O halde, sıfır varsayımının kabul edildiği gruplarda esas alınan etkenlerin sonuç üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı ortaya çıkacaktır. Buna karşılık “alternatif hipotez” kabul edilirse yani sıfır varsayımı reddedilirse, bu etkenlerin sonuç üzerinde daha etkili olacakları yorumu yapılabilir.

İstatistikte varsayımların test edilmesi ancak varyans analizi ile mümkün olabilmektedir. Bu tip kararları alabilmek için, gruplardan alınan örnekler üzerinde aritmetik ortalamalar, genel ve ortalama varyans değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu işlemlerin ardından gruplara ait örnekler birleştirilir ve popülasyonu temsil eden bu örnek üzerinden aynı şekilde aritmetik ortalama, genel ve ortalama varyans değerleri bulunur.

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

GİV (gruplar içi varyans) ve GAV (gruplar arası varyans) değerleri de aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir.

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

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

Sonuçlar üzerinde herhangi bir hesap hatasının bulunup bulunmadığı ancak toplam varyansın hesaplanması ile elde edilebilir.

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

Bütün sonuçları değerlendirirken, varyans analiz tablosu (Çizelge 2.1.) oluşturulur. Her bir değişkenin serbestlik derecesi ve varyans hesaplamaları yapılır. Bu değerlere bağlı olarak, ortalama varyans değerleri elde edilir. Sonuçta, gruplar arası ve gruplar içi varyans değerleri kullanılarak, karar üzerinde etkin olan F değerleri hesap edilir. Belli bir güven düzeyindeki F değerleri, çizelgeler (EK-2) yardımıyla bulunur. Hesaplanmış F değerleri tablodan bulunan değerlerle karşılaştırılır. İki değer arasındaki kıyaslama ile parametrelerin etkinlikleri belirlenir. Daha sonra, varyans analiz tabloları yardımıyla matematiksel modeller türetilir. Model yetersiz görüldüğü takdirde değiştirilir ve yeni deneyler tasarlanır. Bu işlemler, 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	$S_{ara}^2$	$F = \frac{S_{ara}^2}{S_{iç}^2}$
GİV	k(n-1)	$S_{iç}^2$	
Toplam	N-1	$\sigma^2$	

**2.1.6. Anova Tabloları**

Anova tabloları; regresyon modelinde yer alan her bir terimin, tek başına etkinlikleri ve iç etkileşimlerinin etkinlikleri hakkında karar verebilmek, etkilerin negatif veya pozitif olup olmadığını görebilmek amacıyla oluşturulan tablolardır. Bir Anova tablosu (varyans analiz tablosu) örneği Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Varyans analiz tablosu-2

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması
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 Uyuşmazlığı	$m-m_0-n$	$SS_{LOF}$	$SS_{LOF}/ m-m_0-n$
Toplam	$m-1$	Düzeltilmiş kareler toplamı	

Model “ortogonal” ise, parametrelerin hesap edilmesi ve değerlendirilmesi de kolaylaşır ve ortogonal polinomların kullanılmasıyla model geliştirilmişse,  $X^T X$  matrisi diagonal olur.  $X^T X$  hesaplayabilmek için, matris işlemlerine ihtiyaç duyulur (EK-1).

### 2.1.6.a. Anova tablosuna ait açıklamalar

Deneyleerde kullanılan ve deney üzerinde etkisi olan parametreler ( $X_1, X_2, \dots, X_n$ ) için varyans analizi yapılır. Parametrelerin tümü, saf hata, model uyuşmazlığı ve toplam değer için kareler toplamı hesap edilir. Serbestlik derecesinden faydalanarak da kareler ortalaması tanımlanır.

Her bir parametre için bir (b) değeri tanımlanır. (b) değeri kullanılarak gerekli matris hesaplamalı yapılırsa;

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

(b) değerinde yer alan değerler, matris tablosu halinde aşağıda gösterilmiştir.

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

yazılır. (b) değeri (2.29) eşitliğindeki matrisler kullanılarak hesaplanır. Denklemdaki mevcut S değerleri için aşağıdaki eşitlikler kullanılır (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 esnasında yapılabilecek herhangi bir hata, deney sonuçlarının yanlış oluşmasına sebebiyet verecektir. Bu nedenle, deneylerde hata oranını test etmek için saf hata teriminden faydalanılır. Saf hata değerinin büyük çıkması deneylerdeki hata oranının yüksek olduğuna işaret eder. Hatta, hata değerlerinin anormal derecede olması, değişkenlerin deney üzerindeki etkinliğini ortadan kaldırabilir. Ayrıca, parametrelerin etkinliğinin azalması aynı zamanda daha yüksek hata riskleriyle çalışma gerektirir. Bu nedenle araştırmacı, deneyler sırasında gerekli hassasiyete sahip olmalıdır. Saf hataya ait kareler toplamını hesaplayabilmek için, en küçük kareler metodu kullanılır.

$$SS_E = \sum \varepsilon^2 = y^T Y - b^T X^T y \quad (2.31)$$

(2.31) denkleminde kullanılan  $y^T Y$  terimi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

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

(2.32) nolu denklem aynı zamanda kareler toplamını gösterir.

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

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

Uyum eksikliği (lack of fitting=LOF<sub>eğim</sub>): Regresyon analizinde kullanılan LOF<sub>eğim</sub> terimi, elde edilen deney sonuçları üzerinde kuadratik (ikinci mertebe) terimlerin etkin olup olmadığını gösterir. Şayet bir grup deneyde LOF<sub>eğim</sub> değeri etkin olursa, deney üzerinde ikinci mertebe terimlerinin de etkisinin olabileceği söylenebilir. Aksine, LOF<sub>eğim</sub> 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 eşitlik elde edilebilir.

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

Yukarıdaki denklemde yer alan  $\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy}$  ifade düzeltilmiş kareler toplamı olarak adlandırılır.

Düzeltilmiş kareler toplamı kullanılmasıyla oluşturulacak varyans analiz tablosu aşağıda gösterilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Varyans analiz tablosu-3

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi
Regresyon	$\sum_{i=1}^n b_i S_{iy}$	n
Hata	SS <sub>E</sub>	m-1-n
Düzeltilmiş Kareler Toplamı	$\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy}$	m-1

(2.33) nolu denklemde yer alan SS<sub>LOF</sub> teriminin ilave edilmesiyle elde edilen varyans analiz tablosu Çizelge 2.4.'deki gibi düzenlenir.

**Çizelge 2.4.** Varyans analiz tablosu-4

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi
Regresyon	$\sum_{i=1}^m b_i S_{iy}$	n
Saf Hata	SS <sub>PE</sub>	m-1-n
Model Uyuşmazlığı	SS <sub>LOF</sub>	m-m <sub>o</sub> -n
Düzeltilmiş Kareler Toplamı	$\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy}$	m-1

Regresyon Analizleri: Bir sistemde, kontrol elemanları tarafından ölçülebilen veya dolaylı olarak hesaplanan fiziksel değişkenler arasında daima bir matematiksel bağıntı mevcuttur. Bağımlı ve bağımsız değişkenler kullanılarak oluşturulan matematiksel denkleme “Regresyon modeli” denir.

Fizik ve kimyanın genel prensiplerinden (maddenin korunumu, enerji korunumu vs.) faydalanılarak ortaya çıkarılan modellere “Mekanistik model” denir.

Pratikte kullanılmayacak kadar kompleks olan ve mekanistik modellerin uygulanamadığı modellere “Ampirik model” denir. Ampirik modelleri lineer veya lineer olmayan model şeklinde iki kısma ayırılır. Lineer modeller geliştirilirken matematikte kullanılan “Taylor ve Mac Laurin serileri” gibi fonksiyonlardan faydalanılır.

Örneğin, n tane bağımsız değişkeni olan Mac Laurin serisi (0,0,.....) noktasında aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

Yukarıdaki denklemde iki veya daha yüksek mertebeli kısmi türevler sıfır alındığı 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 denemelerde 1. mertebe lineer modellerin oluşturulması basit ve bu tip modellerle yapılacak analizlerde kolaydır. Lineer olmayan modeller de, deneysel veriler yeterli derecede açıklanabildiği 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 aşağıda verilen formülle hesaplanabilir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (2.38)$$

Bu denklemde  $X^2$  terimleri kuadratik terimleri,  $X_i X_j$  terimleri ise iç etkileşim terimlerini ifade etmektedir. Yukarıdaki denklemler matris notasyonları ile de gösterilebilir.

Genel regresyon denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (2.39)$$

Denklemin birinci kısmı değişkenlerin model üzerindeki etkilerini göstermektedir. İkinci kısım ise, hata değerlerine tekabül etmektedir. Regresyon modelinin uygulanabilmesi için kullanılacak matrisler aşağıda oluşturulmuştur.

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_m \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_n \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

$$X_{m \times (n+1)} = \begin{bmatrix} 1 (X_{11} - \bar{X}) \dots (X_{n1} - \bar{X}_n) \\ \vdots \\ 1 (X_{1m} - \bar{X}_1) \dots (X_{nm} - \bar{X}_n) \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

Burada,  $Y=Xb$ ,  $\varepsilon = y-Y$  alınır.

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

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

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

Regresyon denklemleri oluşturulurken denklemdeki her bir değişkenin (b) değerleri ve hata ( $\varepsilon$ ) değerleri hesaplanıp (2.39) denkleminde yerleştirilmelidir. Oluşturulan matrislerle hesaplamanın kolay olabilmesi için, uygulanacak olan matris notasyonları aşağıda verilmiştir.

En küçük kareler metodu kullanıldığı zaman, hataların kareler toplamı değerini azaltan (b) değerleri, aşağıdaki notasyonlar kullanılarak matris tabloları yardımıyla hesaplanır.

$$L = \sum \varepsilon^2 = \varepsilon^T \varepsilon = (y - Y)^T (y - Y) = (y - Xb)^T (y - Xb) \quad (2.43)$$

(2.43) denklemi, daha basit bir şekilde yazılırsa;

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

denklemi elde edilir.  $b$ 'ye göre kısmi türev alıp, 0'a eşitlenirse;

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

sonucu çıkarılabilir. (2.45) nolu denklemden  $(b)$  çekilirse aşağıdaki genel denklem elde edilmiş olur.

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

(2.46) denklemindeki  $(b)$  değeri,  $X$  ve  $y$  matrislerinin çözülmesiyle hesap edilir.

Ortogonal polinomlarla model oluşturulmuşsa,  $X^T X$  matrisi diyagonal olacağından  $(b)$  nin kovaryans matrisi aşağıdaki gibi yazılır.

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

(2.47) denkleminde kovaryans değerleri sıfır olur ve buna bağlı olarak  $(b)$  değişken değerleri birbirlerinden bağımsız olarak hesaplanır (Çalban 2002).

### 2.1.7. Faktöriyel deney tasarımı

Endüstriyel proseslerin matematiksel modellenmesi günümüzde iki yöntemle yapılmaktadır. Bunlardan ilki kütle ve enerjinin korunum denklemleri, diğeri ise ampirik denklemlerdir (deneysel yöntemler). Kütle ve enerjinin korunumuna dayalı modeller, genellikle teknolojik proseslerin ortaya koyulması ve optimum tasarımının

yapılmasında kullanılırken; diğer yöntem, proses parametrelerinin belirlenmesinde daha çok kullanılır. Proses için deneysel olarak bir model tanımlamak istendiğinde öncelikle deneysel tasarım yapılmalıdır. Kabul edilen modele göre uygulanabilecek çok sayıda etkili deneyleme metotları vardır. Bunlar “faktöriyel deneysel tasarımlar” olarak adlandırılır. Faktöriyel deneysel tasarımlardan bazıları tam, iki seviyeli, kısmi, çok faktörlü ve karmaşık tasarımlar şeklinde sınıflandırılır. Bu deneysel metotlar seçilirken öncelikle belirlenen bağımlı değişken üzerinde etkili olan faktörlerin belirlenmesi gerekir. Daha sonra belirlenmiş olan modeli en iyi şekilde tanımlayacak olan deneysel tasarım matrisi oluşturulur (Özkan ve Ürkmez 2002).

Mühendislikte kullanılan istatistiki yöntemlerin başında yer alan,  $2^n$  faktöriyel deney tasarımında, birden fazla değişkenle ve yapılabilecek en az sayıda deneyle sonuca ulaşmak için yapılan bir tasarımdır. Deney tasarımı aynı zamanda daha önce yapılan deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serileri tasarımında kullanılmasını sağlar.  $2^n$  faktöriyel tasarımın kullanılmasında diğer önemli bir neden de, kısa bir hesaplama tekniği olan Yates Tekniği'nin bu tasarımda uygulanışdır. Her bir değişken yalnız iki farklı seviyede değerlendirildiğinden lineer veya parabolik olup olmadığı üzerinde bir sonuca gidilmesi imkansızdır. Bu zorluğun yenilmesi için, deney şartlarının uygun aralıklarla seçilmesi gereklidir. Bundan dolayı  $2^n$  faktöriyel deney tasarımının ilk adımı olarak her bir parametre için uygun aralıklar seçmek gerekir. Bunun için bazı ön denemelerin yapılması icap eder.  $2^n$  faktöriyel tasarımında,  $2^n$  sayıda deney gerektiği için, deney şartlarının 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, değişkenlerin mutlak değerleri yerine kodlanmış değerler kullanılır. İki düzeye ait kodlanmış değerlerin aritmetik ortalaması alındığı zaman, elde edilecek değerlere “orta nokta” veya “merkez noktası” denir.

Bu tasarım metodunda, değişkenlerin 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 metotları uygulanarak gerçekleştirilecek deneylerin, belli bir sistematığe göre değil tamamen rast gele seçilerek yapılması önemlidir. Deney seçme işleminde uygulanacak en iyi yol kur'a çekmedir. Burada asıl amaç, araştırmacıdan kaynaklanabilecek yanlılığı ortadan kaldırmaktır.

Faktöriyel tasarımda uygulanacak deneylerin sırası aşağıdaki örnek matriste gösterildiği 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 kodlanmış değere 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 oluşturulduğu için ortogondur. Yani her bir satırı oluşturan 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 tasarım matrisi ortogonal olduğu gibi, aynı zamanda diagonaldir. Yani; diagonal üzerindeki değerler sıfırdan farklı, diğer değerlerin tümü ise sıfırdır.

### 2.1.8. Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı

Çok sayıda faktörü içeren problemlerin çözümünde, tam faktöriyel tasarım ile çok fazla sayıda deney yapmak gerekmektedir. Bu durum, çoğu kere, deneysel çalışmanın başlamadan bitmesine neden olur. Deneysel çalışmanın yapılabilirliğini sağlayabilmek için, fraksiyonel faktöriyel tasarım da bir alternatiftir. Çok sayıda parametre aynı anda incelenecekse, faktöriyel deney tasarımında  $2^n$  değerinin  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ 'lük fraksiyonları alınarak, "Fraksiyonel Faktöriyel" deney tasarımı uygulanır.

Kesirli faktöriyel tasarım, tam faktöriyel tasarımdan dikkatlice seçilmiş deneyleri kullanarak bazı bileşik etki bilgilerinin kaybına karşın deney sayısında önemli

miktarlarda azalma sağlamaktadır. Örneğin; 2 seviyeli 7 faktörün tam faktöriyel tasarımıda  $2^7=128$  deney yerine, kesirli faktöriyel tasarımıda  $\frac{1}{2} 2^7=64$  deneyle incelenebilmesi kesirli faktöriyel tasarımı önemi ortaya koymaktadır. Deney sayısındaki gözardı edilemeyecek bu azalış, asıl etkilerin bileşik etkilerle karıştırılması ile sağlanabilmektedir. Ayrıca, bir olayı etkileyen çok sayıda faktör arasından önemli olanlarının kesirli faktöriyel tasarım ile belirlenmesinden sonra, istenirse önemli faktörlerin ayrıntılı incelenmesi tam faktöriyel tasarım ile yapılabilmektedir.

Fraksiyonel faktöriyel tasarım, 3 seviyeli faktörler arasındaki bileşik etkilerin çok karmaşık olması nedeniyle, genellikle 2 seviyeli kesirli faktöriyel tasarımlarla sınırlı olduğunu belirtilmektedir.

### 2.1.9. Regresyon denkleminin oluşturulması

Parametre değerlerinin (b) hesabı: Regresyon denkleminin çıkarılması için, regresyon'a ait genel denklem ve (b) değerlerinin hesaplanabileceği matrislerden faydalanılır. Yukarıdaki X matrisini örnek olarak alalım. Bu şekilde, (b) formülünde yer alan matris işlemlerinin yapılmasıyla, (b<sub>0</sub>) ve her bir parametreye karşılık gelen (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>,....., b<sub>n</sub>) değerleri ayrı ayrı hesap edilerek Matematiksel modeller ortaya çıkarılabilir. Bu modeller üzerine bilgisayar programları yapılabildiği gibi, deneylerle ilgili gelecekte yapılacak araştırmalar için de kolaylıklar 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 işlemleri yapılarak oluşturulan çarpım matrisleri aşağıda verilmiştir.

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

$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$  ve  $(\mathbf{X}^T \mathbf{y})$  matrislerinin çarpımından (b) değerleri elde edilir.

(b<sub>0</sub>) değeri sonuç vektörünü oluşturan deneylerde elde edilen sonuçlar toplamının, deney sayısına bölünmesiyle elde edilir. (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>,....., b<sub>n</sub>) değerleri ise, her bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin dikkate alınmasıyla hesap edilebilir.

$$b_0 = \sum_{j=1}^m \frac{y_j}{m} \quad b_i = \frac{S_{iy}}{m} \quad (2.53)$$

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

Yukarıda verilen formüller 2<sup>2</sup> Faktöriyel deney tasarımında uygulandığını düşünürsek, (b) değerleri aşağıdaki formüllerle hesap edilebilir.

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

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

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

(2.55) ve (2.56) nolu matrisler çarpılarak (b) değerleri oluşturulur. Çarpma işlemi sonuçlarına göre aşağıdaki formüller çıkarılabilir.

$$b_0 = \frac{1 + A + B + AB}{4} \quad b_1 = \frac{(A + AB) - (1 + B)}{4} \quad b_2 = \frac{(B + AB) - (1 + A)}{4} \quad (2.58)$$

Uyum eksikliği (lack of fitting=LOF<sub>eğim</sub>) hesabı: Kodlanmış değerler kullanılarak oluşturulan tasarım deneylerinde, yapılan çalışmaların daha iyi kontrolünü sağlamak veya kuadratik (2. mertebe) terimlerinin etkin olup olmadığına karar verebilmek için, merkez noktalı deneyler yapılır. Bu deneyler m<sub>0</sub> defa tekrar edilir. Bulunan sonuçlardan LOF<sub>eğim</sub> değeri aşağıdaki formül yardımıyla hesap edilir.

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

Burada; m<sub>0</sub>, merkez noktalı deney sayısı; m<sub>1</sub>, Faktöriyel tasarımdaki deney sayısı;  $\bar{y}_0$ , merkezi noktadaki deneylerin ortalaması;  $\bar{y}_1$ , Faktöriyel deneylerinin ortalamasıdır.

Varyans analizleri neticesinde LOF<sub>eğim</sub> değerinin etkin olması, modelin değiştirilmesine işaret eder. Yani, ikinci mertebe terimleri etkindir. Böylece 1. mertebe model değiştirilir, kuadratik terimlerin yer aldığı 2. mertebe model uygulanır.

Saf hata hesabı: Araştırmacının dikkatsizliği yüzünden veya deney üzerinde ön yargılı davranmasından, ölçü ve gözlem hatalarından dolayı birtakım hataların oluşması mümkündür. Kişisel hatalar dışında, ölçü aletlerinin yıpranmasından veya yanlış ölçüm

vermesinden ya da ortam şartlarından kaynaklanan birtakım hatalarda mevcuttur. Bu tip hataların deney üzerindeki etkisi saf hata hesabı yapılarak bulunabilir. Hata oranının yüksek olması, deneyin araştırmacıdan veya birtakım sistematik hatalardan kaynaklandığını gösterir (Özgör 1985; Draper *et al.* 1998).

### 2.1.10. İkinci merteye terimleri için deney tasarımı

İkinci merteye deneylerinin yapılabilmesi için araştırmacının öncelikle karar vermesi gereklidir. İkinci merteye tasarımıda iç etkileşimlerin yer alabileceği gibi, kare terimlerinin de etkisi vardır. Tasarımcı bu etkilerin tümünü ele almak zorundadır. Ek deneyler için yapılacak tasarım aşağıda tarif edilen yolla yapılır.

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

Araştırmacı ek deney tasarımı yapmadan önce  $\alpha$  (yıldız noktası) değeri tayin etmelidir. Bu değeri uygun seçilerek tasarım ortogonal yapılabilir. Bunun için aşağıdaki hesapların yapılması gereklidir.

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

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

Burada; n, değişken sayısı; F, birinci merteye faktöriyel deney sayısı;  $m_0$ , merkez noktalı deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı aşağıdaki formülle hesaplanır.

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

Ek deneyler için tasarım matrisi aşağıda verilmiştir.

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

İkinci mertebeye model için uygulanacak tasarım matrisi (ek deneylerle birlikte) aşağıda verilmiştir.

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

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

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

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

$$c = \overline{X^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2 = \frac{(F + 2\alpha^2)}{N} \quad (2.66)$$

Yukarıda verilen matris kullanılarak,  $(X^T X)$  matrisi oluşturulabilir.

$$X^T X = \begin{bmatrix} N & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & F+2\alpha^2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & F+2\alpha^2 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\alpha^4 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\alpha^4 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F \end{bmatrix} \quad (2.67)$$

İkinci mertebe model için, kullanılan denklem aşağıda verilmiştir (Çalban 2002).

$$y = b_o + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ij} (X_i^2 - \bar{X}_i^2) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (2.68)$$

### 2.1.11. Anova tablosunun oluşturulması

Faktöriyel tasarım kullanılarak elde edilen sonuçlar test edilir. Sistem üzerinde etkinliği olan parametreler tayin edilir ve etkinliği olmayan parametreler elenir. Parametreler arasında iç etkileşimler varsa veya 2. mertebe terimler etkiliyse o zaman oluşturulacak tablolarla çeşitli kararlar alınır ve deney üzerinde belli hata oranları test edilir.

Faktöriyel deney tasarımında yukarıda anlatılanların tamamının kontrol edilebildiği ve üzerinde çeşitli kararların verilebileceği tablolar olan Anova tabloları genel olarak Çizelge 2.5'deki gibi oluşturulur.



**Çizelge 2.5.** Faktöriyel tasarım metoduna uygun anova tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler ortalaması	F
Parametreler				
X <sub>1</sub>	$m_1 b_1^2$	1	$m_1 b_1^2$	$m_1 b_1^2 / S_E^2$
X <sub>2</sub>	$m_1 b_2^2$	1	$m_1 b_2^2$	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
X <sub>n</sub>	$m_1 b_n^2$	1	$m_1 b_n^2$	.
İkinci mertebe terimler				
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	$b_{11} S_{(n+1)y}$	1	$b_{11} S_{(n+1)y}$	.
.	.	.	$b_{22} S_{(n+2)y}$	.
.	.	.	.	.
X <sub>n</sub> <sup>2</sup>	$b_{nn} S_{(2n)y}$	1	$b_{nn} S_{(2n)y}$	.
İç Etkileşimler				
X <sub>11</sub>	$b_1 b_2 S_{(2n+1)y}$	1	$b_1 b_2 S_{(2n+1)y}$	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
X <sub>nn</sub>	$b_{n-1} b_n S_y$	1	$b_{n-1} b_n S_y$	.
Saf Hata	SS <sub>PE</sub>	m <sub>0</sub> -1	SS <sub>PE</sub> / m <sub>0</sub> -1	.
Model Uyuşmazlığı	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 değeri bulunur.
- 2) Kaynak kısmında yer alan değerler için hesaplanmış olan F değerleri, (1)'de bulunan değerle karşılaştırılır.

- 3) Hesap edilen F değeri büyük çıkarsa parametre etkindir. Küçük olduğu durumda ise etkisizdir.
- 4)  $LOF_{\text{eğim}}$  değeri etkin ise kuadratik terimler dikkate alınmalıdır.
- 5) Model uyumsuzluğu etkin değilse 1. mertebe model uygulanır. Aksine, etkin olduğu takdirde iç etkileşimler 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 çıkarsa, 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 çıkmalıdır. Şayet bu değerlerden sapmalar varsa, sistemin çalışmasında hata riskinin yüksek olduğu söylenebilir (Çalban 2002).

Faktöriyel deney tasarımında 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 sifira eşit ve varyansı sabit bir normal dağılım 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 oluşturuyorsa), sonuçlar doğrudur ve model uygundur. Sapmalar olduğu zaman model geçersizdir. Yeni bir model elde edilmelidir.

### 2.1.12. İstatistiksel Modelleme ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Şayan ve Bayramoğlu (2004), kırmızı çamurdan  $TiO_2$ 'nin ultrases destekli sülfürik asit liçinginin istatistiksel modellemesi ve optimizasyonu konulu bir araştırma yapmışlar ve ultrases kullanıldığında  $TiO_2$  veriminin %20 oranında arttığını gözlemişlerdir.  $2^{5-1}$  fraksiyonel faktoriyel design yöntemini kullanarak %90 güven sınırında uygun bir model geliştirmişlerdir.

Massumi *et al.* (2002), ortogonal merkezi tasarım, faktoriyel ve fraksiyonel faktoriyel metodlarını 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.

Çalban *et al.* (2006), bakır ihtiva eden liç çözeltilerinden Chevreul tuzunun geri kazanımının istatistiksel modellemesini incelemişlerdir. Sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin Chevreul tuzunun çöktürülmesi üzerine etkisini,  $2^n$  faktoriyel tasarım ve ortogonal merkezi tasarım yöntemlerini kullanılarak araştırmışlardır. Sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin en etkili parametreler olduğunu gözlemlemişlerdir.

Guervenou *et al.* (2002), deneysel dizayn metodunu ve data analiz tekniklerini kullanarak Michaelis–Becker dibromoalkane monophosphorylation reaksiyon ürününü maksimum yapmayı amaçlamışlardır. İlk olarak, düşük deney sayısı ile optimum şartları araştırmak için tam faktoriyel deney dizayn yöntemini kullanmışlardır. Daha sonrada, Principal Component Analysis (PCA) tekniği ile kontrol edilemeyen parametreleri

belirlemişlerdir. Son olarakta, maksimum ürün deney şartlarını belirten ve etkili faktörleri içine alan özel bir deneysel dizayn oluşturmuşlardır.

Sheridan *et al.* (2002), bakır cevherinin flotasyonunda *N*-allyl-*O*-alkyl thionocarbamate'ın kolektör özelliklerini incelemek amacıyla faktöriyel deneysel dizayn yöntemini kullanmışlardır. Üç faktörlü, üç seviyeli ve FCC deney yöntemini kullanarak; kolektör zincir uzunluğu, kolektör konsantrasyonu gibi önemli kimyasal özelliklerin etkisini incelemişlerdir. Ayrıca *N*-allyl-*O*-alkyl thionocarbamate'ın flotasyon verimliliği, en iyi bilinen *O*-alkyl-*N*-ethoxycarbonyl thionocarbamate ve *N*-alkyl-*N*-ethoxycarbonyl thioure iki kolektörle kıyaslamışlardır.

Hsien Lee *et al.* (2006), iyon değiştirici reçinelerle çamurlardan ağır metallerin geri kazanımında faktöriyel deney tasarımını kullanarak araştırmışlardır. Çamurdaki toplam metal konsantrasyonunu, reçine ve çözelti fazlarını, 30 dakikalık bir reaksiyon periyodunda değişik şartlarda ölçmüşlerdir (Liç reaktifleri: sitrik asit ve nitrik asit; iyon değiştirici reçineler: Amberlite IRC-718 ve IR-120; sıcaklıklar: 50 ve 70°C). Deneysel ve istatistiki analiz sonucunda, çamurdaki ağır metallerin geri kazanımında sıcaklık ve liç reaktif konsantrasyonu arttıkça çamurda kalan ağır metal miktarının azaldığını tespit etmişleridir. Ayrıca; reçine fazında ağır metal sorpsiyonu üzerine, ikili ve üçlü etkilerin ihmal edildiği deneysel bir model elde etmişlerdir.

Faktöriyel deney tasarımının kullanıldığı bir başka çalışmada, amonyak-amonyum sülfat çözeltisi kullanılarak oksitli bakır cevherinden seçimli bakır liçingi incelenirken 2<sup>n</sup> deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Liçing parametresi olarak; amonyak konsantrasyonu, amonyum sülfat konsantrasyonu, liçing süresi ve katı/sıvı oranı seçilmiştir. Amonyak konsantrasyonu ve liçing süresinin bakır liçingi üzerine en etkili parametreler olduğu gözlenmiştir. Maksimum bakır geri kazanımı için belirlenen optimum şartlar ise şu şekildedir: amonyak konsantrasyonu 2.824 mol.L<sup>-1</sup>, amonyum sülfat konsantrasyonu 0.236 mol.L<sup>-1</sup>, katı/sıvı oranı 0.167 g.mL<sup>-1</sup>, liçing süresi 2 saat (Çalban *et al.* 2005).

## 2.2. Elektromanyetik Dalgalar ve Teorisi

### 2.2.1. Tarihçe

Elektromagnetik dalgaların varlığını öne süren ilk bilim adamı İngiliz fizikçi James Clerk Maxwell olmuştur. İnsanoğlunun; elektrik, magnetizma ve optik ile ilgili olarak 19. yüzyılın ortalarına kadar, toplamış bulunduğu geniş bilgi yığını Maxwell tarafından, bir elektromagnetik kuram çerçevesinde birleştirilmiştir. 1887'de Alman fizikçi Heinrich Hertz tarafından elektromanyetik dalgalarla ilgili ilk deneyler yapılmış, Maxwell tarafından ortaya konan elektromanyetik ışık teorisi, genel olarak, bütün elektromanyetik dalgalara tatbik edilmiştir. Elektromanyetik dalgaların çeşitli özellikleri, aralarındaki ilişkiler incelenerek formüle edilmiştir.

Hertz'in giriştiği çabaların olumlu sonuca ulaşmasından sonra, Elektromagnetik Dalgalar; bir yandan matematikçilerin, bir yandan da fizikçilerin günden güne artan ilgi duydukları bir konu haline gelmiştir. Matematikçiler bu kuramdan çıkarılabilecek teorik sonuçları incelemeye koyulurken, fizikçiler radyo ulaşımını pratik hale getirmek için uygun düzenler araştırmaya girişmişlerdir. 1896'da Marconi ilk pratik radyo yayın sistemini düzenlemiş ve 30-40km uzağa telsiz telgraf işaretlerini göndermeyi başarmıştır. 1906 yılında, De Frost triyot lambasını bularak telsiz haberleşmesini sağlamak suretiyle, elektromanyetik dalgaları uygulama alanına koymuştur. 1921 yılında A.W.Hull magnetronu bulmuştur.

Daha sonra 1939 yılında Varian kardeşlerin klistronu yapmaları ile mikrodalganın üretilmesi konusunda büyük gelişme kaydedilmiştir. 1940'lı yıllardan sonra, çeşitli maddelerin yüksek frekanslı elektromanyetik alandaki davranışlarının ve dielektrik özelliklerinin araştırılmasına başlanmıştır. Böylece, elektromagnetik dalgaların, çok alışılmış olan haberleşmenin yanı sıra, yer altındaki maden yataklarının araştırılması, tahribatsız muayene, ısıtma (yemek pişirme, sebze kurutma ve madenlere sekil verme),

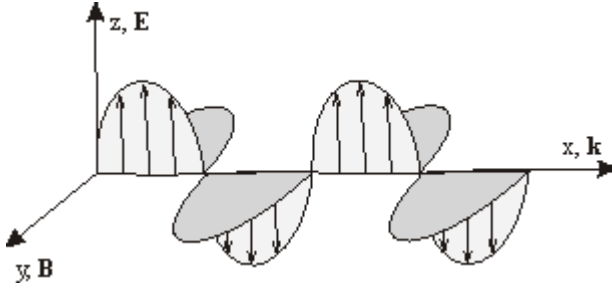
uzayın derinliklerindeki oluşumların incelenmesi, tip vb. konularda da yaygın bir şekilde kullanılabilceği ortaya çıkmıştır (İdemen 1995).

### 2.2.2. Elektromanyetik Dalganın Tanımı

Işın veya elektromagnetik dalga uzayda çok büyük bir hızla hareket eden (yayılan) bir enerji şeklidir. Öteki enerjilerde olduğu gibi, bu enerjinin de çeşitli şekilleri vardır. Bunlardan en çok bilinenleri, ışık, ısı, radyo dalgaları ve X-ışınlarıdır. Bu enerji şekillerinden göze görüneni sadece ışıktır. Işının uzaydaki hareketi dalgalar halinde olur. Uzayda dalgalar halinde hareket eden başka enerjiler de vardır. Örneğin, ses de uzayda dalgalar halinde yayıldığı halde ışıktan farklıdır. Işın boşlukta enerjisinden hiç bir şey kaybetmeden büyük bir hızla yayıldığı halde, ses yayılamaz. Örneğin, havası boşaltılmış bir fanustaki zilin sesi duyulmaz (Öztürk 1996).

Bir ışının elektrik ve magnetik olmak üzere iki alanı vardır. Elektromanyetik alanın kaynağı, elektrik alan ve manyetik alan olduğundan, elektromanyetik dalgaların yönü bunlar yardımıyla bulunabilir. Elektrik alan (E) ve manyetik alan (H) birbirine diktir. Elektromanyetik alan (P) ise, bu ikisinin meydana getirdiği düzleme diktir. Bir ışının maddeyle ilişkisi, bu iki alan vasıtasıyla olur. Hareketsiz bir elektrik yükü etrafında daima bir elektrik alan vardır. Bu alan civardaki başka herhangi bir elektrik yüküne itme veya çekme şeklinde bir kuvvet tatbik eder. Hareketsiz elektrik yükü, eğer hareket ederse etrafında manyetik alan meydana gelir ki, bu alan civardaki bir mıknatıs veya manyetik metal parçasına manyetik itme veya çekme kuvveti tatbik eder. Dolayısıyla manyetik alan değişimi bir elektrik alan oluşturur ve bir elektrik alan değişimi de bir manyetik alan oluşturur. Zamanla değişen elektrik ve magnetik alanlar, uzayda bir dalga yayırlar. Bu tür dalgalara “elektromagnetik dalgalar” denir (Şekil 2.2.1).

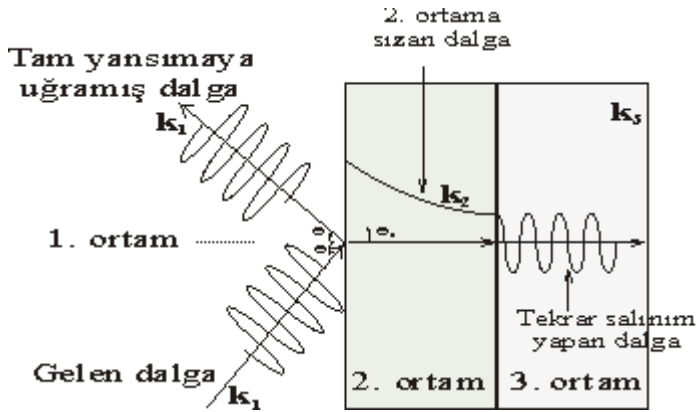
Bütün dalgaların uzaydaki hızı  $3.10^8$  m/s'ye çok yakındır (Işık da bir elektromanyetik dalga olduğundan ışık hızı bu değere eşittir) (Anonim 1983).



**Şekil 2.2.1.** Elektromanyetik dalgalar

([http://www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl\\_foy/10EM\\_waves.doc](http://www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl_foy/10EM_waves.doc))

Eğer elektromanyetik dalga, şiddeti sıfıra inmeden başka bir ortamla (uygun kırılma indisine sahip) karşılaşırsa bu ortam içinde salınımına tekrar devam edebilir. Bu durumu gösteren bir şekil aşağıda verilmiştir.



**Şekil 2.2.2.** Elektromanyetik dalganın sızması

([http://www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl\\_foy/10EM\\_waves.doc](http://www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl_foy/10EM_waves.doc))

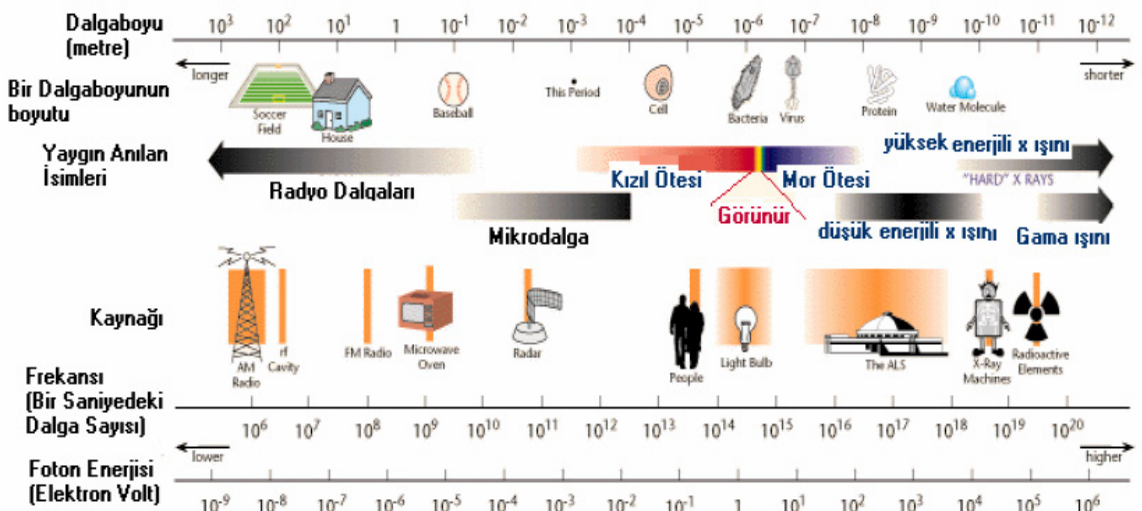
Elektromanyetik dalgalar, dalga boyu, frekans veya enerjisi ile karakterize edilir. Bu üç parametre birbiri ile bağlantılıdır.

**Dalga Boyu :** İki tepe noktası arası uzaklığa dalga boyu denir.

**Frekans:** Elektromanyetik dalganın bir saniyedeki ve belli noktadaki titreşim sayısıdır. Saniyede bir olan periyot ya da Hertz cinsinden ölçülür. Bir saniyedeki periyodu bir Hertz (Hz)'dir. Dalga boyu kısaltıldıkça frekans artmaktadır. Örneğin, AM radyo bandının frekansı bir milyon hertz (1 MHz)'dir ve dalga boyu yaklaşık olarak 300 metredir. Mikrodalga fırınlar 2,45 milyar Hertz (2,45 GHz) frekansında çalışmaktadır ve dalga boylan 12 cm'dir.

Elektromanyetik dalgalar, foton denilen küçük enerji paketlerinden oluşmaktadır. Fotondaki enerji, frekans ile doğru orantılıdır. Frekans arttıkça fotondaki enerji miktarı da artmaktadır.

Eğer dalgalar, dalgaboyu ve frekanslarına göre düzenlenirse, **elektromanyetik spektrum** (tayf) elde edilmiş olur (Şekil 2.2.3). Bu düzenleme, ışınının enerji cinsinden fiziksel özelliklerine bağlı olarak yapılmaktadır. Bu da, günlük hayatımızda kullandığımız radyo dalgası, mikro dalga, kızıl ötesi ışınlar, ultraviyole ışınları, X-ışınları gibi terimleri oluşturmaktadır. Bu bölgelerin her birinin oluşturduğu etki ve işlevleri farklı olmaktadır. En yüksek frekanslı dalgalar, en büyük enerjiye sahiptirler ve elektromanyetik spektrumu teşkil eden tüm dalgalar enine dalgalardır (Orhun ve Danışlı1998).



Şekil 2.2.3. Elektromanyetik spektrum (Anonymous 2006)



**Radyo dalgaları:** Birkaç km'den 0,3 m'ye kadar dalga boylarına ve birkaç Hz'den  $10^9$  Hz'e kadar frekanslara sahip olan radyo dalgaları, iletken tellerden geçen ivmeli yüklerin sonucudur. Elektromanyetik spektrumdaki en uzun dalga boylarına sahiptir. Radyo dalgası, amplitütü ve frekansı olan elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik dalgada frekans artırılırsa dalga uzunluğu azalır, buna karşın enerjisi artar. Radyo dalgası elektromanyetik dalgalar içinde düşük enerjilidir. Bu dalgalar elektronik cihazlar vasıtası ile oluşturulur. Radyo ve televizyon iletişim sistemlerinde kullanılırlar.

**Kızılötesi dalgalar:**  $10^{-3}$  m'den  $7,8 \cdot 10^{-7}$  m'ye kadar dalga boylarına ve  $3 \cdot 10^{11}$  Hz'den  $4 \cdot 10^{14}$  Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu bölge üçe ayrılır:  $10^{-3}$  m'den  $3 \cdot 10^{-5}$  m'ye (uzak kızılötesi),  $3 \cdot 10^{-5}$  m'den  $3 \cdot 10^{-6}$  m'ye (orta kızılötesi),  $3 \cdot 10^{-6}$  m'den  $7,8 \cdot 10^{-7}$  m'ye (yakın kızılötesi) adı verilir. Bu dalgalar, moleküller ve sıcak cisimler tarafından üretilir. IR ışıması da görünmez olup, görünür ışıktan daha büyük bir dalga boyuna sahiptir. Elektromanyetik tayfta, görünür ışık bandının kırmızı ucundan sonra yer alır. IR ışıması soğurulduğunda ısı yayar.

IR ışıması endüstride bilinmeyen maddelerin tayininde kullanılır. Bir madde IR ışınlarına maruz bırakılırsa, madde içindeki atomlar titreşmeye başlarlar. Maddedeki her bir bileşiğin titreşimleri bir makine tarafından kaydedilen bir spektrum (tayf) meydana getirir. Her bileşiğin, kendine has parmak izi gibi, bir IR tayfi vardır. Petroldeki bileşiklerden çoğu bu yolla belirlenmiştir. Ayrıca; endüstri, tıp, astronomi v.b. alanlarda çoğunlukla kullanılırlar.

**Morötesi dalgalar:**  $3,8 \cdot 10^{-7}$  m'den  $6 \cdot 10^{-10}$  m'ye kadar dalgaboylarına ve  $8 \cdot 10^{14}$  Hz'den  $3 \cdot 10^{17}$  Hz'e kadar frekanslara sahiptir. Bu dalgalar, elektrik deşarjda atomlar ve moleküller tarafından üretilir. Güneş, oldukça güçlü morötesi kaynağıdır. Güneşin morötesi ışınları atmosferin üst katmanlarındaki atomlarla etkileşir, çok sayıda iyon üretilir. Yaklaşık 80 km'den yukarıdaki iyonize haldeki katmana bu nedenle iyonosfer denir. Mikro organizmalar morötesi ışınları soğurduklarında, parçalanırlar. Bu nedenle, morötesi ışınlar tıpta sterilizasyon işleminde kullanılır.

**Görünür dalgalar:** Gözün retinasının duyarlı olduğu dalga boylarıyla sınırlanan oldukça dar aralıkta bulunurlar. Bu dalgalar,  $7,8 \cdot 10^{-7}$  m'den  $3,8 \cdot 10^{-7}$ 'ye kadar dalga boylarına ve  $4 \cdot 10^{14}$  Hz'den  $8 \cdot 10^{14}$  Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Işık, elektronların, atom ve moleküllerin içindeki hareketleri sonucu üretilir. Işığın gözde oluşturduğu, renk adı verilen çeşitli duyular, elektromagnetik dalganın frekans ve dalga boyuna bağlıdır.

Güneş, görünür ışık dalgalarının doğal bir kaynağıdır. Gözlerimiz, etrafımızdaki objelerden yansıyan güneş ışınlarını görür. Gördüğümüz bir objenin rengi yansımış ışığın rengidir. Gözün duyarlılığı, dalga boyunun bir fonksiyonudur. Duyarlılık  $5,6 \cdot 10^{-7}$  m (sarı-yeşil) civarındaki bir dalga boyunda maksimum olmaktadır.

**X-ışınları:**  $10^{-8}$  m (10 nm) ile  $10^{-13}$  m ( $10^{-4}$  nm) kadar dalga boylarına ve  $3 \cdot 10^{17}$  Hz'den  $5 \cdot 10^{19}$  Hz'e kadar frekanslara sahip elektromagnetik dalgalardır. Elektromagnetik spektrumun bu bölgesi 1895'de W. Roentgen tarafından, katot ışınlarını incelerken keşfedildi. Bir metal hedefi bombardımana tabi tutulan yüksek enerjili elektronların frenlenmesi sonucu X ışınları oluşur.

X-ışınları tıpta bir tanı aracı olarak belirli kanser türlerinin tedavisinde kullanılır. Ayrıca X-ışınları kristal yapı incelemelerinde kullanılır. Çünkü, X-ışınlarının dalgaboyları, kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ( $=1 \text{ \AA}$ ) boyutundadır. X-ışınlarının üretimi etmek için UV lambaları kullanılır. Elektromanyetik tayfta, görünür ışığa komşu olan UV, mor ışığın altında görünür bölgeye yakındır.

**Gama ışınları:** bu ışınların kaynağı atomun çekirdeğidir. Işınlar atom çekirdeğinin enerji seviyelerindeki farklılıklardan meydana gelir. Çekirdek bir alfa veya bir beta parçacığı çıkarttıktan sonra, genellikle, kararlı bir durumda olmaz. Fazla kalan çekirdek enerjisi bir elektromanyetik radyasyon halinde yayınlanır. Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimelerde yayılırlar.  $10^{-10}$  m'den  $10^{-14}$  m'ye kadar dalga boylarına ve  $3 \cdot 10^{18}$  Hz'den  $3 \cdot 10^{22}$  Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu ışınlar, çok girici olduklarından, canlı dokular tarafından soğurulunca zarar verirler.

**Mikrodalgalar:** Dalga boyları 1 mm ile 30 cm ve frekansları 300 MHz ile 300 GHz arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Elektromanyetik radyasyonun bir çeşidi olan mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda radar dalgaları ile radyo dalgaları arasında yer alırlar. Mikrodalgalar diğer elektromagnetik radyasyonla benzer özellik gösterirler yani absorbe edilebilirler, kırılabilirler, yansiyabilirler veya geğirilebilirler (Kinston and Haswell 1997; Haque 1999).

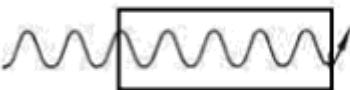
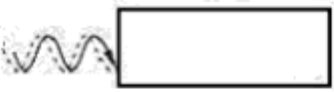
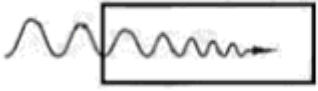
Buna bağlı olarak; elektromanyetik teori yönünden bütün maddeler iki sınıfta toplanırlar (iletkenler ve yalıtkanlar). Bir iletken (metal), yüksek frekanslı elektromanyetik alan içersine sokulduğu zaman, yüzeyinde bir akım hasıl olur ve elektromanyetik dalga, pratik olarak iletken içersine nüfuz edemez. Yüksek frekanslı elektromagnetik alanların iletkenler üzerindeki bu özelliğinden yararlanılarak, iletkenlerin yüzeyleri ısıtılarak endüstride demire su vermede, kaynakçılıkta ve lehimcilikte yararlanılır.

Yüksek frekanslı bir elektromanyetik alanın etkisinde kalan bir yalıtkanın davranışı, iletkeninkinden tamamen farklıdır.

Yalıtkanın iletkenliği sıfır değil ise, (yani, zayıf bir iletkenliğe sahip ise), sıcaklıkla bu iletkenlik belirli bir değere yükseldiği zaman, bu malzeme tam olarak ne bir iletken ne de bir yalıtkandır. Bu yüzdendir ki, elektronikte iletken ve yalıtkanların dışında üçüncü bir iletkenlik çeşidi olan yarı iletkenler (silisyum, germanyum) vardır.

Mükemmel bir yalıtkanda (hava, teflon, polietilen) elektromagnetik dalgalar zayıflamadan yayılırlar. Elektromagnetik alanın etkisine giren yalıtkan maddenin moleküllerinin elektrik yükleri, elektrik alanın etkisiyle yönelir ve (+ /-) yükleri iki ayrı uçta toplanarak bir elektrik alan oluőtururlar. Elektromagnetik alanın değişmesiyle, oluşan yeni elektrik alan bu değişme ayak uydurur. Dipollerin hareket miktarları maddenin iç kuvvetlerine bağlıdır. Dipol momentine zıt hareket eden iç sürtünme, ısınmaya sebep olur. Alternatif elektrik alanında; moleküllerin hareketi kolay ise, moleküller arasındaki sürtünme ve dolayısıyla ısı üretimi azdır. Eğer sürtünme fazla ise,

daha fazla ısı üretimi olur. Diğer bir deyişle; uyarılmış moleküllerin yükleri, bu iki uç arasında gidip gelirken salınım devam etmesi için gerekli enerjiyi elektromagnetik dalgalardan alırlar ve bu enerji ortamada ısı olarak açığa çıkar. Dolayısıyla ortamda ısıya dönüşen enerjinin, mikrodalga enerjisi olduğu söylenebilir (Oktay 1978).

	<u>Malzeme Tipi</u>	<u>Mikrodalganın Nüfuz Etmesi</u>
	Geçirgen	Toplam geçirim
	Yalıtkan	Geçirim yok
	Absorbe edici	Kısmen toplam geçirim

**Şekil 2.2.4.** Materyaller ile Mikrodalgaların Etkileşimi (Yıldız ve Alp 1999).

Mikrodalga teknolojisinde ve deney sisteminde kullanılan bazı terminolojik terim ve anlamları aşağıda sunulmuştur (Haque 1999, Thostenson ve Chou 1999).

**Aplikator veya Kavity:** Aplikator (fırın oyuğu); elektromanyetik enerjiyi dalga kılavuzundan işlem göreceğ maddeye geçirir. Yani maddenin veya reaksiyon karışımının bulunduğu reaktörün mikrodalgaya maruz bırakıldığı kapalı yer aplikator olarak tanımlanabilir.

**Karıştırıcı:** Genellikle fan biçiminde şekle sahip olup aplikatöre gönderilen mikrodalga enerjisini dağıtmak amacıyla kullanılırlar. Karıştırıcılar durağan dalga şablonlarını bozarlar ve böylelikle aplikator içinde daha düzgün bir enerji dağılımı sağlarlar (Schubert ve Reiger, 2005).

**Mikrodalga Jeneratör:** Elektrik enerjisinin mikrodalga enerjisine çevrilmesini sağlayan cihazdır.

**Dielektrik Kaybı veya Kayıp Faktörü:** Maddenin mikrodalga enerjisini dağıtma kabiliyetinin bir ölçüsüdür.

**Magnetron:** 60 Hz'lik elektriksel gerilimi 2450 MHz frekansındaki mikrodalga enerjisine çeviren elektronik bir tüptür.

**Dielektrik:** Mikrodalga madde içinden geçtiği zaman, mikrodalga enerjisinin geçmesine engel olma kabiliyetinin ölçüsü olarak tanımlanır.

**Tek Modlu Aplikatör:** Elektrik-magnetik alanların karışımı ile sabit dalga örnekleri oluşturabilen cihazdır. Aplikatör veya kavitenin boyutları mikrodalğanın dalga boyu ile orantılıdır. Numunenin, mikrodalga radyasyon yoğunluğunun en yüksek olduğu noktaya yerleştirilmesiyle de yüksek ısıtma sağlanır.

**Çok Modlu Aplikatör:** Çoklu mod cihazların en temel özelliği numuneye sabit dalga örneği gönderme uygulamasından kaçınılarak üretilmiş olmalarıdır. Amaç cihazın içinde olabildiğince mikrodalga radyasyonunu dağıtabilmektir. Ne kadar dağıtılsa mikrodalga radyasyonu o derece yayılır ve cihazda ısıtma daha etkili gerçekleşir. Bu aplikatör boyutu, giren mikrodalga ışımının dalga boyundan büyüktür.

**Tuner:** Mikrodalga enerjisine maruz bırakılan maddenin enerjiyi maksimum oranda alabilmesi için kullanılan bir alettir.

**Dalga Klavuzu:** Mikrodalga üretildikten sonra bu dalğanın fırına verilmesi ve ısıtılacak maddeye yönlendirilmesi gereklidir. Genelde iki tane iletim cihazı bu iş için kullanılmaktadır. Bunlar iki adet tel ve bir kablodan oluşan iletişim hatları ve dalga kılavuzlarıdır. İletim hatları ile yayma genelde düşük frekansta uygulanmaktadır. Yüksek güçte çalışıldığı durumlarda ise, akım yoğunluğu yüksek olduğu için iletim kayıpları meydana gelmektedir. Bunu önlemek için kesit alanlarının daha büyük olan içi

boş tüpler (dalga kılavuzları) kullanılır. Optik dalga kılavuzlarında olduğu gibi, mikrodalga dalga kılavuzlarında da mikrodalgaları yaymak için yüksek yansıtma özelliğine sahip duvarlar bulunmaktadır (Schubert ve Reiger, 2005) .

**Kuplor:** Madde veya karışım üzerine uygulanan güç ile absorbe olmadan geri gelen güç ölçümlerinin yapıldığı yere verilen isimdir.

**Sirkülatör:** Madde tarafından absorbe edilemeyen mikrodalgaların geri dönüp magnetrona zarar vermesini önleyen ekipman olarak tanımlanır.

**Termal Kaçaklar:** Mikrodalga ile ısıtılan madde kütlesinde sıcaklığın kontrolsüz olarak yükselmesidir.

### 2.2.3. Mikrodalga Enerjisinin Kullanım Alanları

İlk mikrodalga enerjiyi üreten elektrik tüplerinin, İngiltere'de Sir John Randall ve Dr. H. A. Boot tarafından 1940 yılında icat edilmesiyle birlikte, mikrodalgaların ısı kaynağı olarak kullanılması II. Dünya savaşından sonra, radar konusunda yapılan çalışmalar sırasında farkedilmiştir. Çok geçmeden, ilk mikrodalga ısıtma uygulamaları gıda sanayinde gerçekleştirilmiş ve ilk ev tipi mikrodalga fırın 1955 yılında Roytheon lisansı ile kullanıma sunulmuştur. Zaman ilerledikçe; bilimsel gelişmelerin hız kazanmasıyla, mikrodalganın alternatif enerji kaynağı olarak kullanımı endüstride giderek yaygınlaşmıştır. Mikrodalga enerjisinin özellikle günümüzde yaygın olarak kullanıldığı alanlar aşağıda sıralanmıştır (Oktay 1978; Karagöz vd 1997).

Gıda Alanında Kullanım Alanları;

- Gıda maddelerinin kurutulması ve unlu gıdaların pişirilmesi,
- Sterilizasyon (pastörizasyon)
- Donmuş gıdaların buzunun çözülmesi
- Kek ve reçellerin küf mantarlarının azaltılması

#### Metallurji Alanında Kullanım Alanları;

- Kereste içindeki kurtların yok edilmesi
- Orman ürünlerinin kurutulması
- Kömürün iyileştirilmesi
- Elyaf kurutulması

#### Kimya Alanında Kullanım Alanları;

Kimya alanında, özellikle, son 20 yıldır yapılan yoğun çalışmalar sonucunda, uluslararası alanda “**Mikrodalga Kimyası**” adı ile yeni bir bilimsel faaliyet ve çalışma alanı oluşmuş, yepyeni kimyasal sentezler gerçekleştirilmiş ve bu sentezlerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının zaman ve verim açısından üstünlükleri gözlenmiştir. Mikrodalga Kimyası alanında ele alınan temel konulara örnek olarak;

- Maddelerin dielektrik özelliklerinin tespiti
- Anorganik kimya, organik kimya ve çözünme reaksiyonlarının mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirilmesi
- Polimerler ve kompozitleri üzerine mikrodalga enerjisinin etkileri
- Tekstilde boyanmış çilelerin kurutulması
- Yağlı ısıtma sistemleri
- Kağıt ve karton üretiminde kurutma işlemleri
- Seramik ve porselen kurutma ve sinterleme işlemleri
- Ahşapta oluşan mantarların yok edilmesi

#### 2.2.4. Mikrodalga Isıtma

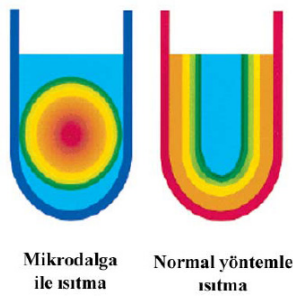
Mikrodalga enerjinin ısıya dönüşümü; materyal içindeki sadece polar moleküller ile mikrodalgaın elektrik saha komponentinin etkileşiminden kaynaklanır. Mikrodalgaın oluşturulduğu frekanslarda bir elektrik alan oluşur. Normal şartlar altında polar moleküllerde rasgele dağılmış olan (-) ve (+) yükler, elektrik alanının varlığında, alan

içerisinde dizilirler. Daha sonra elektrik alanın yönü değiştiği zaman moleküllerde zorlanarak tekrar yer değiştirirler. Saniyede milyonlarca kez oluşan bu hareket sonucu moleküller sürtünme ısısı açığa çıkar ve madde ısınır. Uygulanan akım kesildiği zaman, elektromagnetik enerjinin etkisi ortadan kalkar (Karagöz vd 1997).

Mikrodalgaların malzemeleri ısıtması, geleneksel ısıtma yöntemlerinden farklı olarak gelişmekte ve ürünün merkezinde termal enerjinin oluşumu, 10-20 kez daha hızlı olmaktadır. Klasik ısıtmada malzemenin dış yüzü ısıtma ortamı içerisindeki sıcak hava ile konveksiyon yoluyla ısıtılmakta; daha sonra ısı, ısıtılmış dış yüzeyden malzemenin iç kısmına kondüksiyon yoluyla iletilmektedir. Bu olay büyük bir sıcaklık gradyentine sebep olur.

Oysa mikrodalga işleminde, malzemenin iç kısmından mikrodalganın geçip etkileşmesiyle ısınma başlar. Mikrodalgaların etki edebildiği kalınlıktaki tüm moleküllerin aynı anda hareketi, ısınmanın ani ve homojen olmasını sağlar. Böylece, mikrodalga ısıtmada daha küçük sıcaklık gradyenti oluşur ve daha hızlı bir ısı artışı gözlenir (Şekil 2.2.5).

Ayrıca, bu enerjinin ısıya dönüşmesi, sadece, malzemenin kapladığı hacim içinde hasıl olur ve civarı soğuk kalır. Başka bir deyişle, ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmakta harcanmış olur. Böylece, klasik ısıtma işlemleri ile mukayese edildiğinde, elektromanyetik enerjinin kullanılması çoğu hallerde proses süresi ve proste harcanan enerji açısından avantaj sağlar (Kuşlu ve Bayramoğlu 2002).



Şekil 2.2.5. Mikrodalga ve klasik ısıtmada ısı yayılımı (Larhed *et al.* 2002)



Bunların dışında mikrodalgaların avantajlarını şu şekilde özetleyebiliriz:

- Isıtma geleneksel yöntemlere göre hızlıdır. Mikrodalga ısıtmanın en önemli özelliği ise üretiminin moleküler düzeyde başlaması ve bu sayede hem zamandan, hem de enerjiden çok büyük oranda tasarruf sağlamasıdır.
- Mikrodalga enerjisi uzaktan etki yapar yani enerjiyi malzemeye taşıyan doğrudan bir araç yoktur.
- Mikrodalga ekipmanları, otomatik sistemlere kolaylıkla adapte edilebilir ve az yer kaplar, kullanımı ve bakımı kolaydır.
- Uygulanacak proseslerde kesikli ve sürekli kullanılabilir. İnsan gücü ile yapılan işlerde otomasyona geçilebilir.
- Değişik hacimli maddelerin ısıtılmasında, işlem süresini kolayca değiştirebilme olanağı sağlayan esnek işleme hattı yaratır.
- Mikrodalga ısıtma, istenen sonuca ulaşılabilmesi için diğer ısı transfer yöntemleriyle kombine olarak uygulanabilir.
- Mikrodalga enerjisinin ısıya dönüşüm verimi oldukça yüksektir. Geleneksel ısıtıcılarda %7–14 arası değişen ısı verimi mikrodalga ekipmanlarında %40'a kadar çıkmaktadır.
- Mikrodalga enerjisi kullanılan ortamda kirlenme olmadığından sistem daha sağlıklı ve temizdir.
- Karışımlarda seçici ısıtma sağlar.
- Güç seviyesi elektronik olarak görülebilir.
- Enerji elektromanyetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez.
- Pazar imkânı geniştir (Kuester 1994).

Bunların yanı sıra mikrodalga enerjisi ile çalışan sistemlerin klasik sistemlere göre dezavantajları ise şöyle sıralanabilir:

- Kullanılan malzemelerinin mikrodalga ortamına uygun olması gerekmektedir. İletken maddeler mikrodalga etkisi ile ark oluşturmakta, ürüne ve kurutma ekipmanına

hasar verebilmektedir. Cam, porselen, plastik, kâğıt mikrodalga için uygun malzemeler olarak bilinmektedir.

- Sabit yatırım masrafları yüksektir, magnetronlar geleneksel ısıtma elemanlarına göre pahalıdır.
- İşletme maliyeti yüksektir.
- Kimyasal üretim proseslerinde kullanım alanı sınırlıdır.
- Mikrodalgaların teknolojileri daha karmaşıktır, bu da eğitimsiz insanlar için kullanımı tehlike oluşturur.

Mikrodalga alan içerisinde bulunan bir maddenin ne ölçüde ısınacağı maddenin dielektrik özelliklerine(  $\epsilon'$  , $\epsilon''$ ) bağlıdır.

Dielektrik sabiti( $\epsilon'$ ), malzemenin mikrodalga enerjisinin içerisinde geçmesi esnasında alıkoyma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bu büyüklük, enerjinin ne kadarının numune tarafından adsorblanıp ısıya dönüştüğünü ve ne kadarının hava-numune ara yüzeyinde yansıdığını göstermektedir. Dielektrik sabitinin birimi yoktur ve molekülleri daha çok polarize olabilen maddelerin dielektrik sabitleri daha büyüktür.

Mikrodalgayla ısıtmada kullanılan diğer bir ifade ise, kayıp faktörü ( $\epsilon''$ )'dür. Kayıp faktörü ise, malzemenin enerjiyi dağıtabilme kabiliyetini ifade etmektedir. Kayıp kelimesi cisme girip ısı olarak dağılan kayıp mikrodalga enerjiyi göstermek amacıyla kullanılmaktadır ve maddenin gelen enerjinin ne kadarını ısıya çevirebildiğinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle, yüksek kayıp faktörlü bir malzeme mikrodalga enerjisi ile kolaylıkla ısıtılabilir (Kaya ve Akaya 2003).

Kayıp faktörünün dielektrik sabitine oranı kayıp tanjantı olarak isimlendirilir. Bir materyalin kayıp tanjantı ne kadar büyük ise mikrodalga enerjisini alma kabiliyetide o kadar yüksektir. Bir arada bulunan moleküllerin  $\tan \delta$  değeri elektromagnetik dalgaların frekansına, karışımın sıcaklığına, kimyasal bileşimine ve fiziksel yapısına bağlıdır. Örneğin su için relatif geçirgenlik, mikrodalga frekansının artması ile azalır, fakat

dielektrik kayıp faktörü,  $3 \cdot 10^8$  ile  $1 \cdot 10^{10}$  Hz frekans aralığında frekans artışı ile artar (Oktay vd 1999).

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2.69)$$

Malzemenin mikrodalgayı absorbe etme gücünün nasıl çoğaltılacağını ve mikrodalganın nasıl nüfuz edebileceğini belirlemeye yarayan bir başka parametrede nüfuz etme derinliğidir. Elektromagnetik dalganın malzemenin yüzeyinden başlayarak içeriye doğru yayılması ve bu yayılma esnasında dielektrik kayıplarla enerjinin ısıya dönüşmesi sonucu dalga zayıflar. Dolayısıyla, materyal tarafından absorbe edilen başlangıçtaki enerjinin yarı yarıya azaldığı mesafe “nüfuz etme derinliği” olarak adlandırılır. Mikrodalga enerjinin frekansı ve buna bağlı olarak değişen dalga boyuda, malzemenin nüfuz etme derinliğini direkt olarak etkilemektedir.

Malzemenin dielektrik sabiti  $\epsilon'$ , kayıp faktörü  $\tan \delta$ , boşluktaki dalga boyu  $\lambda_0$  ve  $\epsilon_0$ ; boş alan geçirgenliği ( $8,86 \cdot 10^{-12}$  F/m) olmak üzere derinlik (D),

$$D = 3 \lambda_0 / 8,686 \pi \tan \delta (\epsilon' / \epsilon_0)^{1/2} \quad (2.70)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklemden anlaşılacağı üzere; kayıp  $\tan \delta$  artarsa emilen enerjide artar ve buna bağlı olarak, yayılım derinliği azalır. Aynı zamanda, dielektrik sabiti yükselirse yayılım derinliği azalır. Ayrıca madde içerisindeki dalga boyu, dielektrik sabiti arasındaki ilişkide şu şekilde verilebilir (Oktay 1978).

$$\lambda = \lambda_0 / (\epsilon')^{1/2} \quad (2.71)$$

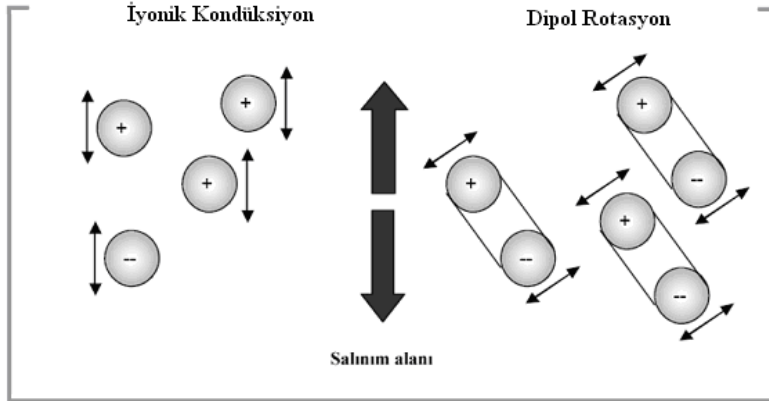
Buradan hareketle bir malzeme mikrodalga ile ısıtıldığında, hacimsel ısınma davranışının göstergesi olan absorbe etme gücü  $P$  ( $W/m^3$ ), aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$P = \sigma E^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta E^2 \quad (2.72)$$

Burada;  $E$ ; elektrik alanı,  $\sigma$ ; elektriksel iletkenlik,  $f$ ; mikrodalganın frekansı göstermektedir. Bir çok endüstriyel mikrodalga sistemi, 5-100 kW arasında değişen mikrodalga gücünde çalışmaktadır. Güç akışının verilen kütle için yüksek olması, sıcaklığın hızla artmasına neden olmaktadır ve mikrodalga ısıtmanın hızı, güç akışının değişimi ile kontrol edilmektedir (Oktay vd 1999; Kuşlu 2001).

Genel olarak, mikrodalga enerjisi bir cismin yüzeyinden başlıca iki mekanizma yolu ile kaybolmaktadır. Bu mekanizmalar aşağıdaki şekilde adlandırılır (Şekil 2.2.6).

- Dipol rotasyon (dönme)
- İyonik kondüksiyon



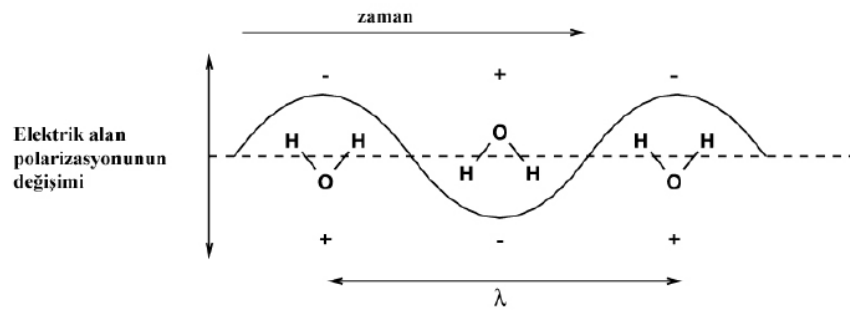
**Şekil 2.2.6.** Mikrodalga radyasyonu ile ısıtma mekanizmaları (Balcı 2000)

Dipol rotasyon; sürekli veya indüklenen dipollere sahip olan moleküllerin, ışınının elektrik alan bileşeni ile sıraya dizilmesidir (Şekil 2.2.7-8). Bileşik ne kadar polar ise, elektrik alandan o kadar fazla etkilenir. Örneğin su; pozitif yükler kısmi olarak hidrojen atomları ve negatif yükler de kısmi olarak oksijen atomu üzerinde toplandığı için polar bir moleküldür. Bu özelliği sayesinde elektriksel enerjiyi pek çok molekülden daha iyi absorbe edebilmektedir. Günümüzde, 2450 MHz de çalışan ev tipi mikrodalga fırınlar da elektrik alanının yönü saniyede 2.45 milyar kez değişmektedir. Hızla değişen elektrik alanının polaritesine uyum sağlamak için dönen polar moleküllerin, birbirleri ile ve

ortamdaki diğer moleküllerle sürtünmelerinden dolayı ısı açığa çıkmaktadır. Alternatif elektrik alanında; moleküllerin hareketi kolay ise, moleküller arasındaki sürtünme ve dolayısıyla ısı üretimi azdır. Eğer sürtünme fazla ise, daha fazla ısı üretimi olur (Mudgett 1986; Buffler 1993; Kuşlu 2001).

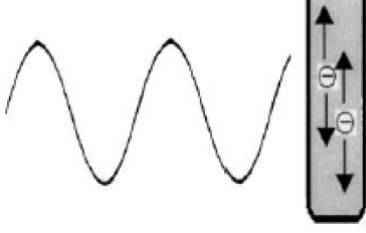


**Şekil 2.2.7.** Elektrik alanında dipolar moleküllerin düzenlenmeye çalışmaları (Lidström *et al.* 2001)



**Şekil 2.2.8.** Alternatif elektrik alanında su (Nüchter *et al.* 2004)

İkinci mekanizma olan iyonik kondüksiyon, değişen elektrik alanının etkisi ile çözünen veya titreşen iyonların göç etmesidir. Isı üretimi; bu iyonların sürtünme kayıplarından dolayı oluşur. İyonik kondüksiyonla, çözeltinin ısınmasını hızlandıracak iyonik bazdaki etkileşimlere sebep olan elektriksel alandan gelen enerji transfer edilir. İyonik kondüksiyon sıcaklık ile artırılır. Sıcaklığı arttığı için iyonik çözelti mikrodalgayı daha kuvvetli almaya başlar (Haque 1999).



**Şekil 2.2.9.** Bir çözeltildeki yüklü parçacıkların elektrik alanını takip etmesi (Lidström *et al.* 2001)

Mikrodalga'nın reaksiyonu hızlandırması konusunda yapılan araştırmalardan yola çıkılarak; mikrodalga enerjisinin meydana getirmiş olduğu etkiler, termal ve termal olmayan etkiler olarak sınıflandırılmıştır.

**Termal etkiler;** mikrodalga dielektrik ısıtmadan dolayı kaynaklanan farklı sıcaklık rejiminden dolayı oluşan etkilerdir. Reaksiyon süresinde önemli bir düşüşe sebep olan mikrodalga reaksiyon esnasında, reaksiyon kinetiği veya mekanizması değişmez. Mikrodalga etkisinin mekanizması, şimdiye kadar tam olarak açıklanamamıştır. Ancak hız artışları genel olarak, aşağıdaki sebeplere dayandırılmaktadır (Jacob *et al.* 1995; Langa *et al.* 1996; Galema 1997; Kuşlu 2001).

- 1) Sıcak noktalardan dolayı reaksiyon hızındaki artış (lokalize olmuş ısıtma etkisi)
- 2) Süper ısıtmadan dolayı reaksiyon hızındaki artış (süper ısıtma etkisi)
- 3) Organik moleküllerin geliştirilmiş (düzenlenmiş) taşınım özelliklerinden dolayı reaksiyon hızındaki artış (difüzyon artışı)
- 4) Seçici ısıtmadan dolayı reaksiyon hızındaki artış (aktif yan ısıtma, heterojen kataliz)
- 5) Kimyasal reaksiyonun seçiciliğinin değişiminden kaynaklanan hız artışı (hızlı ısıtma)

**Termal olmayan etkiler;** farklı sıcaklık rejiminden dolayı kaynaklanmayan, fakat mikrodalgaların spesifik olarak etkileri sonucu oluştuğu kabul edilen etkilerdir. Yani, gelen dalga'nın alan şiddeti yeterince küçük olduğu için ısı açığa çıkmaz.

Mikrodalga enerjisinin “spesifik etkisini” açıklamak üzere teklif edilen hipotezler 6 grup altında sınıflandırılabilir (Jacob *et al.* 1995; Strauss and Trainor 1995; Langa *et al.* 1996; Kuşlu 2001).

- 1) Kızgın nokta (lokal ısınma) etkisi
- 2) Moleküler düzeyde hareketlenme etkisi
- 3) Moleküllerin taşınma özelliklerine dayanan etki
- 4) Mikrodalga ışımadan kaynaklanan ürün seçiciliği
- 5) Mikrodalga ışıma üzerinde daha üstün mekanik özellikler
- 6) Diğer etki türleri

#### **2.2.5. Mikrodalga ile İlgili Yapılan Çalışmalar**

Kuo *et al.* (2005), klasik ve mikrodalga asit ekstraksiyonu ile endüstriyel çamurlardan bakırın uzaklaştırılması konulu çalışmalarında, asit konsantrasyonu, ekstraksiyon zamanı, çamur partikül boyutu ve katı/sıvı oranının bakır uzaklaştırma verimliliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çamur partikül boyutunun hem klasik hemde mikrodalga sistemlerinde etkin bir parametre olmadığını ve yüksek mikrodalga gücü, düşük katı/sıvı oranının, bakırın çamurdan uzaklaştırma süresi üzerinde olumlu etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Huang and Rowson (2002), mikrodalga enerjisi ile ısıtılan nitrik asit ortamında pirit ve markasitin hidrotermal bozunmasını araştırmışlardır. Mikrodalğanın, her iki mineralinde liçing kinetiği üzerinde etkili olduğunu ve bozunma hızının liçing sıcaklığı ve asit konsantrasyonunun artırılması, partikül boyutunun azalmasıyla arttığını tespit etmişlerdir. Kinetik incelemeleri sonucu, her iki mineralin bozunmasının kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirlemişlerdir.

Kuşlu *et al.* (2005), kolemanitin sitrik asit çözeltileri içerisindeki çözünürlüğünü klasik ve mikrodalga deney sistemlerinde incelenmiş ve mikrodalga enerjisinin aktivasyon

enerjisi üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, partikül boyutu, sitrik asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı parametre olarak seçilmiştir. Kolemanitin özünme hızının sıcaklığın artması ile arttığını ve partikül boyutu ile katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Çözünme mekanizmasının ürün (kül) filminden difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi klasik ve mikrodalga sistemler için sırasıyla 28.65 ve 21.08 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Shibata *et al.* (1996), kimyasal reaksiyonlar üzerine mikrodalğanın termal etkisi konulu araştırmalarında, mikrodalğanın aktivasyon enerjisini azalttığını ve dolayısıyla reaksiyonun hızlandığını gözlemlemişlerdir. Ancak moleküler mekanizmanın açık olmadığını vurgulamışlardır.

Joret *et al.* (1997), tarafından  $CeO_2$  ve  $Co_3O_4$ 'ün çözünme hızları üzerine mikrodalga enerjisinin etkisi araştırılmıştır. Mikrodalga destekli çözünme deneyleri kontrollü basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Geleneksel ısıtmayla yapılan deneylerde çözünme proseslerinin aktivasyon enerjisi  $CeO_2$  için  $102\pm 9$  kJ/mol ve  $Co_3O_4$  için  $110\pm 12$  kJ/mol olarak bulunmuştur. Mikrodalga destekli çözünme deneylerinden elde edilen sonuçlar, süper ısıtmanın sonucu olarak kimyasal reaksiyon hızında önemli bir artış olduğunu göstermiştir.

Thostenson-Chou (1999), mikrodalga prosesinin temelleri ve uygulamaları konulu araştırmasında, mikrodalga enerjisinin materyale doğrudan elektromagnetik alan içerisinde uygulandığını ve bunun sonucunda materyal kalınlığı içerisinde termal gradientlerin azalmasıyla hızlı bir ısıtmanın sağlandığını gözlemlemiştir. Bu sayede, hacimsel ısıtmanın zaman ve enerjiden tasarruf sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca mikrodalga alanının ve materyalin dielektrik özelliğinin ısıtma üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu gözlemlemiştir.



Cutmore *et al.* (2000), ilmenit içerisindeki FeO, FeT ve TiO<sub>2</sub> mineral tuzların analizi için mikrodalga tekniğini kullanmışlardır. Mikrodalga enerjisinin etkisiyle, dielektrik özelliklerindeki değişimler yardımıyla mineral bileşimini tespit etmişlerdir. İlmenit'in ağırlıkça %1.06 üzerinde FeO, %0.57 FeT (demirtitanat) içerdiğini belirtmişlerdir.

Suzuki-Sensui (1991), kaya numunelerinin bozundurulması için mikrodalga asit parçalama metodunun uygulanmasını ve optimum şartların belirlenmesini araştırmışlardır. 10-100 mg'lık numuneleri, değişik miktarlarda konsantr HNO<sub>3</sub> ve HF ile ısıtılarak bozundurmuş ve bu numunelerde; Si, Fe, Mn, Na, K ve Mg konsantrasyonlarını ölçmüşlerdir.

Harahsheh and Kingman (2004), son 20 yılda madencilik ve metalurji alanında yapılan altın, bakır, nikel, kobalt, manganez, kurşun ve çinko gibi metallerin mikrodalga destekli liçingini incelemişlerdir. Mikrodalga teknolojisinin; liçing zamanının azalmasında, değerli metallerin geri kazanımının artmasında büyük bir potansiyele sahip olduğunu ancak mikrodalga mekanizmasının tam olarak izah edilemediğini belirtmişlerdir.

Kuşlu and Bayramoğlu (2002), asidik demir sülfat çözeltilerinde piritin mikrodalga destekli çözünmesini araştırmışlardır. Elde edilen veriler sonucunda, pirit ve asidik demir sülfat çözeltileri arasındaki reaksiyon hızının kimyasal kontrollü olduğunu bulmuşlardır. Klasik ve mikrodalga sistemleri için aktivasyon enerjilerini sırasıyla 33.43 ve 18.72 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmamızda kullandığımız anod çamuru, SARKUYSAN Elektrolitik Bakır Rafineri'sinden temin edilmiştir. Temin edilen katı, laboratuvar ortamında ince bir şekilde yayılarak yeterli bir süre bekletildikten sonra polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir. Orijinal ve bakırı giderilmiş anod çamurunun kimyasal analizi, standart gravimetrik, volumetrik ve A.A.S analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Katının kimyasal bileşimi Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Orijinal ve bakırı giderilmiş anod çamurunun kimyasal analizi

Bileşen	Orjinal Çamur* (%)	İşlenmiş Çamur **(%)
Pb	22,7	29,0
Ag	1,42	2,05
Cu	14,4	0,33
Au	0,09	0,13
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	18,41	28,7
SiO <sub>2</sub>	1,40	1,72
Ni	0,11	0,03
Fe	0,11	0,16
Zn	0,44	0,28
Sn	10,8	15,9
Sb	16,9	17,16
As	0,61	0,93
Nem	4,01	0,70
Diğerleri(Se,Te,Bi vs)	8,39	2,81

\*Orijinal Çamur: Sarkuysan Elektrolitik Bakır Rafineri'sinden temin edilen anod çamuru

\*\*İşlenmiş çamur: Bakır giderme işlemine tabi tutulmuş anod çamuru

### 3.2.Trietanolamin

Amonyaktaki hidrojenin veya hidrojenlerin yerine alkil (R-) veya aril (Ar-) gruplarının girmesiyle meydana gelen bileşiklere amin adı verilir. Aminler oldukça polar maddeler olduklarından, kaynama noktaları eşdeğer molekül ağırlığına sahip alkanlara kıyasla çok daha fazladır. Aminlerin en çarpıcı özelliği oldukça bazik olmalarıdır.

Aminlerin kullanımı oldukça yaygındır. Monoetanolamin (MEA); parke cilası yapımında, bir asid gaz absorbenti olarak tekstil imalatındaki bitirme işleminde, deterjan ve böcek ilacı imalatında kullanılır. Ayrıca, dietanolamin (DEA) sanayide boya ve temizlik maddelerinin üretiminde geniş kullanım alanı bulmuştur. Trietanolamin (TEA) ise, paslanmayı önlemek amacıyla otomobil radyatörlerinde, dokuma sanayiinde elyafların yağlanmasında, parke cilası yapımında, çimento yapımı ve diğer yapı kimyasallarında, kozmetikte, saç kremlerinde kişisel bakım ürünlerinde, metal ve plastik sanayinde, kozmetik, böcek ilacı ve petrolden çıkan kimya maddelerinde asit tesirini azaltıcı olarak kullanılır.

Bu üç amin çeşidinin de farklı kullanım alanlarının olduğu görülmekle birlikte, farklı etanolaminler (EAO) arasında arz yönlü sıkı bir ilişkinin bulunmasından dolayı, MEA, DEA ve TEA'nın tamamının EAO olarak tek bir ürün pazarı sayılması gerekmektedir.

Trietanolamin; erime noktası 22 °C, kaynama noktası 336 °C, buhar basıncı 0,003 kPa olan renksiz veya sarı renkli, yoğunluğu 1,126 g/mL olan ve suda çözünebilen bir reaktiftir.

Denemelerde kullanılan TEA, Reidel-de-Haen marka olup %99 saflıktadır.

### 3.3. Amonyum Tiyosülfat

Tiyosülfatlar tiyosülfürik asit tuzlarıdır. Tiyosülfürik asidin oldukça kararsız oluşuna karşın, tiyosülfatlar sulu çözeltilerinde bile oldukça stabildirler. Bir çok tiyosülfat kolayca suda çözünür (kısmen çözünen baryum tuzu ve az miktarda çözünen gümüş, kurşun tuzları hariç). Çözünen tuzlar kolayca kristallenir. Aşağıda tiyosülfatın önemli reaksiyonları verilmiştir:

Asidik çözeltilerde kükürt ve kükürt dioksit vererek bozunur.



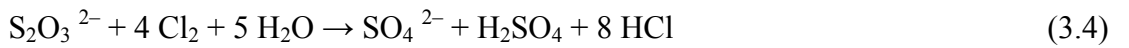
Alkali çözeltilerde ise, aşağıdaki tepkimeye göre bozunur.



Zayıf oksidanlar ile ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ve  $\text{Cu}^{2+}$ ) tetratiyonat iyonu oluşturur.



Güçlü oksidasyon maddeleri ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ , and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ile sülfatları oluşturur.



Tiyosülfatların klor uzaklaştırmada kullanılmaları, yukarıda verilen son tepkimeye dayanır. Ağır metallerle (gümüş) tiyosülfat iyonu, çözünür kompleksler oluşturur. Bu özellik, fotoğrafçılıkta fixing için kullanılır. Sodyum ve amonyum tiyosülfatlar da, endüstriyel kimyasalların önemlilerindedir.

Amonyum tiyosülfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$ ; sodyum tiyosülfattan hazırlanır. Renksiz kristaller halindedir, havanın rutubeti ile erir ve suda çözünür. Fotoğrafçılıkta tespit banyolarında ve antiseptik olarak kullanılır.

Denemelerde kullanılan amonyum tiyosülfat, Reidel-de-Haen marka olup %99 saflıktadır.

### 3.4. Klasik deney sistemi

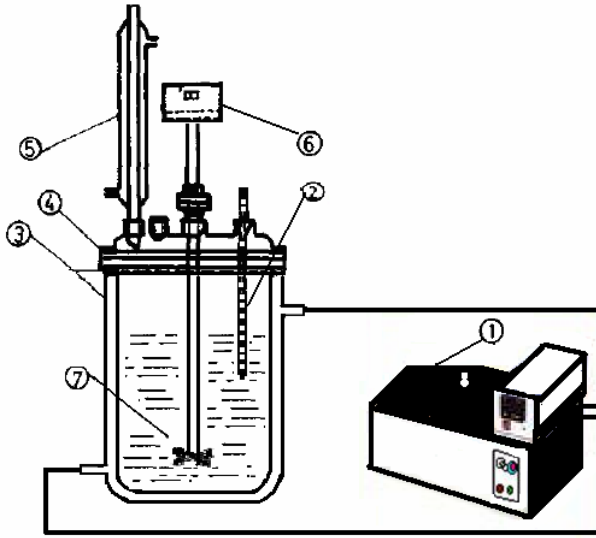
Anod çamurundaki bakırın Taguchi yöntemi ile oksitleyici ortamda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinde %99,67'sinin giderildiği (Dönmez 1996) parametreler ve optimum değerleri şu şekilde belirlenmiştir:

Pedal sayısı: 1; reaksiyon sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ ): 70;  $\text{O}_2$  debisi ( $\text{m}^3/\text{sn}$ ):  $1,24 \cdot 10^{-6}$ ; karıştırma hızı ( $\text{sn}^{-1}$ ): 7,5; asit konsantrasyonu ( $\% \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ): 5,43; katı-sıvı oranı ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ): 0,125; reaksiyon süresi (s): 3600 ve kavurma sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ ): 300

Kavrulmuş ham anod çamuru belirlenen optimum şartlarda içerisindeki bakırın giderilmesi için çözündürülme işlemine tabi tutulmuştur. Bakır çözündürme deneyleri; karıştırmalı ortamda sisteme dışarıdan saf  $\text{O}_2$  gazının verildiği geri soğutucu donanımlı 500 mL lik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Liçing deneylerinde %5,43 lük  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi kullanılmıştır. İşlem sonunda çözelti muhtevası süzölmüş ve katı kurumaya bırakılmıştır. Bu işlem, denemeler için gerekli olan katı miktarına ulaşılması amacıyla tekrar tekrar yapılmıştır. Elde edilen bakırı giderilmiş, iyice yıkanmış ve kurutulmuş katı homojen olarak harmanlandıktan sonra denemelerde kullanılmıştır.

Elde edilen bakırı giderilmiş anod çamurunun, trietanolamin ve amonyuntiyosülfat çözeltileri kullanılarak çözündürülmesinde 500 ml'lik ceketli bir cam reaktör kullanılmıştır. Karıştırma işlemi; karıştırma hızı ayarlanabilen dijital göstergeli HEIDOLPH (RZR 2051) marka mekanik karıştırıcı yardımıyla yapılmıştır. Deneyler

esnasında, sıcaklığı sabit tutmak amacıyla GRANT (IV-1) marka su sirkülatörü kullanılmıştır. Çözeltinin buharlaşmasını önlemek amacıyla cam reaktöre bir geri soğutucu yerleştirilmiştir. Çözme deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 3.1.'de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Klasik deney sistemi

Deney sisteminin başlıca elemanları;

- |                                  |                        |
|----------------------------------|------------------------|
| 1- Sabit sıcaklık su sirkülatörü | 5- Geri soğutucu       |
| 2- Termometre                    | 6- Mekanik karıştırıcı |
| 3- Ceketli reaktör               | 7- Karıştırıcı bıçak   |
| 4- Reaktör Kapağı                |                        |

### 3.5. Mikrodalga deney sistemi

Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine olan etkisinin araştırılması için yapılan çalışmada kullanılan deney sistemi Şekil 3.2.'de verilmiştir (Kuşlu 2001).

Deney sistemimiz üç kısma ayrılabilir. Bunlar:

- 1- Mikrodalga güç kaynağı ve ısımanın elde edildiği magnetron
- 2- Magnetrondan elde edilen ışımayı minimum kayıpla reaktör ortamına ulaştıracak mikrodalga taşıma sistemi (dalga klavuzu, stup tuner, mikrodalga kavite ve pyrex tipi mikrodalga cam reaktör)
- 3- Reaktör ortamının sıcaklığının ölçümünü yapan alet ve ekipmanlar

Deney sistemimizde kullanmış olduğumuz mikrodalga güç kaynağı, 2450 MHz frekansta çalışan, 0-1 kw aralığında kontrol edilebilir gücü olan mikrodalga ısımasının elde edildiği ve magnetronla beslenen sistemdir.

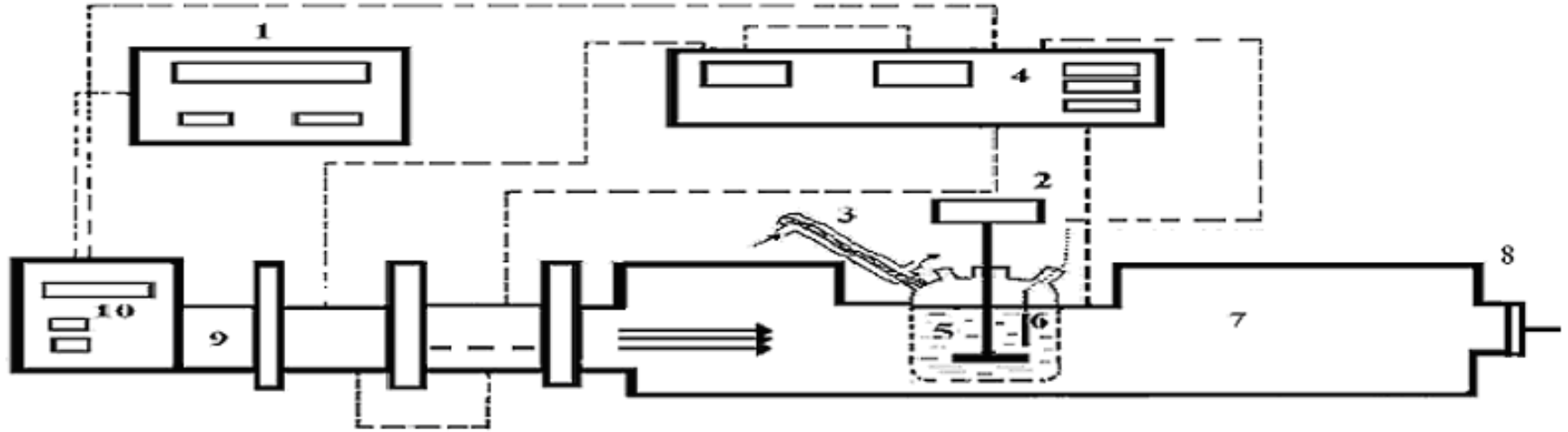
Dalga klavuzu iletim sistemi (waveguide transmission system) WR-340 dikdörtgen kesitli dalga klavuzu'dur. Bunun yardımı ile mikrodalga güç kaynağından çıkan dalganın cam reaktöre minimum kayıpla ulaştırılması sağlanır. Magnetrondan elde edilen ve gücü bilinen mikrodalga ışıması kuplör yardımı ile tuner'e gelir. Buradan, geri güç en aza indirilir. Işımanın reaktöre ulaşması sağlanır. Reaktör istenilen sıcaklığa ulaşınca ışıma kesilir.  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  aralıklarında reaktör sıcaklığı el ile kontrol edilir (Kuşlu 2001).

### **3.4. Deneyin yapılışı**

Çözme işleminde önce 500 mL'lik cam reaktör içerisine hazırlanmış uygun çözelti konularak ortamın istenen sıcaklığa ulaşması sağlanır. Daha sonra önceden belirlenen miktardaki katı, sıcaklığı ayarlanmış olan çözeltiye ilave edilerek reaksiyon başlatılır. Deney tamamlandıktan sonra reaktör muhtevası süzülerek, çözelti uygun aralığa seyreltilip SHIMADZU marka Atomik Absorbsiyon Spektrometre cihazı kullanılarak kurşun (283.3 nm) ve gümüş (328.4 nm) analizleri yapılmıştır.

Mikrodalga deney sisteminde; deneylere başlamadan önce, sistem şebekeden açılır. Cam reaktör içerisine ilgili çözelti konulduktan sonra, istenilen sıcaklığa gelinceye kadar mikrodalga verilir ve bu sıcaklıkta sabit kalması sağlanarak, ilgili katı reaktif, reaksiyonu başlatmak üzere reaktöre beslenir. Deney tamamlandıktan sonra sistem kapatılırken, önce jeneratör güç seviyesi sıfırlanır ve kapatılır. Şebeke bir süre açık bırakılarak magnetronun soğutulması sağlanır. Elde edilen çözeltilerde kurşun ve gümüş analizleri SHIMADZU marka A.A.S cihazı kullanılarak yapılır.





**Şekil 3.2.** Mikrodalga deney sistemi

Deney sisteminin elemanları: 1- Mikrodalga Jeneratör 2- Mekanik Karıştırıcı 3- Geri Soğutucu 4-Güç ve Sıcaklık Gösterge Cihazı  
5- Reaktör 6- PT 100 Termokupl 7-Mikrodalga kavity 8- Piston 9-Dalga Klavuzu 10- Magnetron

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Kurşunun çözündürülmesinde birinci mertebe model tasarımı

Faktöriyel deney tasarım metotları uygulanmadan önce, liçing verimi üzerine etkin olabileceği düşünülen dört parametre belirlenmiştir. Daha önce yapılan ön denemeler ışığında etkinliği az olduğu için karıştırma hızı sabit parametre olarak alınmıştır. Denemelere başlamadan önce, karıştırma hızının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda tam süspansiyonun sağlandığı hız değeri 600 rpm olarak belirlenmiş ve denemeler bu sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. İncelemelerde kullanılan mevcut katının, sulu ortamda hemen dağılarak çamur haline dönüşmesi nedeniyle tane boyutu parametre olarak seçilememiştir.

Deneyler “Faktöriyel Deney Tasarımı” yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Montgomery 1976, Ekinci 1988). Liçing prosesine etkin olan 4 parametre seçilmiş olup, 2<sup>4</sup> faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Ayrıca; standart sapmayı tespit etmek için de parametrelerin orta değerlerini kullanarak 3 adet, merkez noktası tekrarlı deney yapılmıştır. Parametrelerin alt ve üst sınır değerlerinin belirlenmesinde daha önceden yapılmış ön denemelerden ve literatürden faydalanılmıştır (Begum *et al.* 1989). Parametrelerin alt ve üst sınır değerleriyle merkez noktası değerleri Çizelge 4.1.1.’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.1.** Kurşunun ekstraksiyon deneylerine ait değişkenler ve değerleri

DEĞİŞKENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X <sub>1</sub> : TEA Konsantrasyonu (M)	2,5	3,5	3
X <sub>2</sub> : Sıcaklık (°C)	30	40	35
X <sub>3</sub> : Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	0,1	0,2	0,15
X <sub>4</sub> : Süre (dk.)	90	150	120

4 adet parametrenin dikkate alındığı denemelerin  $2^4$  faktöriyel tasarım matrisi ile klasik ve mikrodalga sistemlerine ait cevap değişkeni değerleri Çizelge 4.1.2.'de gösterilmiştir.

Çalışmalarda optimizasyon kriteri olarak kurşunun çözünme yüzdesi ( $Y_{pb}$ ) esas alınmıştır.

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

$Y_{pb,k}$ : Klasik deney sistemine ait çözünme yüzdesi

$Y_{pb,m}$ : Mikrodalga deney sistemine ait çözünme yüzdesi

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

**Çizelge 4.1.2.** Kurşunun ekstraksiyonuna ait  $2^4$  faktöriyel deney tasarımı ve sonuçları

Deney Sırası	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Klasik	Mikrodalga
					Y <sub>Pb,k</sub>	Y <sub>Pb,m</sub>
16	+	-	+	-	50,13	56,33
12	-	-	+	-	39,12	45,30
2	+	+	+	-	61,93	70,16
6	-	+	+	-	42,85	48,57
13	+	-	-	-	59,66	65,68
9	-	-	-	-	44,41	50,90
1	+	+	-	-	71,16	78,02
5	-	+	-	-	51,30	59,51
4	+	-	+	+	56,52	61,84
8	-	-	+	+	46,65	51,14
10	+	+	+	+	69,46	75,59
11	-	+	+	+	54,93	60,77
3	+	-	-	+	62,69	72,06
7	-	-	-	+	50,46	55,13
14	+	+	-	+	77,02	88,45
15	-	+	-	+	58,78	63,47
1*	0	0	0	0	59,97	68,25
2*	0	0	0	0	60,46	68,67
3*	0	0	0	0	61,30	67,07

\*Merkez noktalı deneyler

Yukarıdaki tablodan görüleceği üzere, TEA konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin üst sınır değerleri ile, katı/sıvı oranının alt sınır değerleri alınmasıyla, en yüksek verim elde edilmiştir. En düşük liçing verimi ise hem klasik hemde mikrodalga siteminde 12. deneyde sırasıyla %39,12; %45,30 olarak bulunmuştur. Merkez noktalı deneylerde elde edilen sonuçların, en düşük liç verimi ile en yüksek liç verimi arasında yer alması, deneylerde hata oranının az olabileceğine işaret etmektedir.

Anod çamurundaki kurşunun liçingi üzerine deneysel değişkenlerin ana etkilerini hesaplamak amacıyla, regresyon denklemi ( $b = (X^T X)^{-1} X^T y$ ) kullanılmış ve parametre değerleri klasik ve mikrodalga sistemleri için sırasıyla Çizelge 4.1.3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.3.** Kurşunun klasik ve mikrodalga sistemlerinde ekstraksiyonuna ait 1.mertebe model parametre değerleri

Klasik sisteme ait parametre değerleri				
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$
56,78	7,50	4,86	-3,37	3,50
Mikrodalga sistemine ait parametre değerleri				
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$
63,52	8,33	5,39	-3,97	3,37

Liçing verimini hesaplayan 1. mertebe komple model ve etkin parametrelili modeli oluşturmak amacıyla, verim üzerine etkili ve etkisiz değişkenlerin belirlenmesi için, varyans analiz tablosu olan “Anova Tablosu” hazırlanmıştır. Her iki sistem için hazırlanan Anova tabloları Çizelge 4.1.4. ve 4.1.5’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.4.** Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR ( $\alpha=0,01$ )	KARAR ( $\alpha=0,05$ )
X <sub>1</sub> TEA Kons.	901,05	1	901,05	1991,57	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	378,21	1	378,21	835,94	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	181,51	1	181,51	401,18	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	195,65	1	195,65	432,44	Etkili	Etkili
LOF <sub>eğim</sub>	51,38	1	51,38	113,57	Etkili	Etkili
Model Uyuşmazlığı	65,66	11	5,97	13,19	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	0,91	2	0,45			
TOPLAM	1774,36	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50$$

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,53$$

$$F_{0,99; 11; 2} = 99,41$$

$$F_{0,95; 11; 2} = 19,41$$

**Çizelge 4.1.5.** Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECEŚİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> TEA Kons.	1111,22	1	1111,22	1614,84	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	463,97	1	463,97	674,25	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	252,17	1	252,17	366,46	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	182,12	1	182,12	264,65	Etkili	Etkili
LOF <sub>eğim</sub>	71,34	1	71,34	103,68	Etkili	Etkili
Model Uyuşmazlığı	94,98	11	8,63	12,55	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	1,38	2	0,69			
TOPLAM	2177,18	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50$$

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,53$$

$$F_{0,99; 11; 2} = 99,41$$

$$F_{0,95; 11; 2} = 19,41$$

Anova tablolarından da görececeği gibi, hem %99'luk hem de %95'lik güven düzeyinde tüm parametreler etkin görölmektedir. Her iki güven düzeyinde kuadratik (2. mertebe) terimlerin etkinliğini ölçen LOF<sub>eğim</sub> terimi etkili olduğu için oluşturulacak modelin bu terimleri de içermesi gerekmektedir. Bu nedenle etkili olan tüm parametreler arasında iç etkileşimin olabileceği düşünölerek Çizelge 4.1.6.'da genişletilmiş tasarım matrisi oluşturulmuştur. Genişletilmiş tasarım matrisi iç etkileşimlerin etkisini görmek amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları Çizelge 4.1.7. ve 4.1.8'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.6.** Kurşuna ait iç etkileşimleri ihtiva eden genişletilmiş tasarım matrisi

D.S	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	Klasik	Mikrodalga
											Y <sub>Pb,k</sub>	Y <sub>Pb,m</sub>
16	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	50,13	56,33
12	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	39,12	45,30
2	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	61,93	70,16
6	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	42,85	48,57
13	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	59,66	65,68
9	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	44,41	50,90
1	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	71,16	78,02
5	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	51,30	59,51
4	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	56,52	61,84
8	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	46,65	51,14
10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	69,46	75,59
11	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	54,93	60,77
3	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	62,69	72,06
7	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	50,46	55,13
14	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	77,02	88,45
15	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	58,78	63,47
1*	0	0	0	0							59,97	68,25
2*	0	0	0	0							60,46	68,67
3*	0	0	0	0							61,30	67,07

**Çizelge 4.1.7.** Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> TEA Kons.	901,05	1	901,05	1991,57	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	378,21	1	378,21	835,94	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	181,50	1	181,50	401,18	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	195,65	1	195,65	432,44	Etkili	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	34,08	1	34,08	75,32	Etkisiz	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	7,69	1	7,69	16,98	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	6,67	1	6,67	14,74	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1,15	1	1,15	2,54	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	6,19	1	6,19	13,68	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	7,71	1	7,71	17,05	Etkisiz	Etkisiz
LOF <sub>eğim</sub>	51,38	1	51,38	113,57	Etkili	Etkili
Model Uyuşmazlığı	2,17	5	0,43	0,96	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	0,91	2	0,45			
TOPLAM	1774,36	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50$$

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,531$$

$$F_{0,99; 5; 2} = 99,30$$

$$F_{0,95; 5; 2} = 19,30$$



**Çizelge 4.1.8.** Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECEŚİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> TEA Kons.	1111,22	1	1111,22	1614,84	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	463,97	1	463,97	674,25	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	252,17	1	252,17	366,46	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	182,12	1	182,12	264,65	Etkili	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	43,76	1	43,76	63,59	Etkisiz	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	18,19	1	18,19	26,44	Etkisiz	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	0,14	1	0,14	0,21	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1,69	1	1,69	2,46	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	6,33	1	6,33	9,19	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0,99	1	0,99	1,44	Etkisiz	Etkisiz
LOF <sub>eğim</sub>	71,34	1	71,34	103,68	Etkili	Etkili
Model Uyuşmazlığı	23,88	5	4,77	6,94	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	1,38	2	0,69			
TOPLAM	2177,18	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50$$

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,531$$

$$F_{0,99; 5; 2} = 99,30$$

$$F_{0,95; 5; 2} = 19,30$$

Yukarıdaki çizelgelerden faydalanılarak her iki sistem için, iç etkileşim terimlerini de ihtiva eden yeni modelin parametre değerleri Çizelge 4.1.9 ve 4.1.10'da verilmiştir.

**Çizelge 4.1.9.** Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri

Parametre Değerleri										
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>14</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>24</sub>	b <sub>34</sub>
56,78	7,50	4,86	-3,37	3,50	1,46	-0,69	-0,65	0,27	0,62	0,69

**Çizelge 4.1.10.** Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli 1. mertebe model parametre değerleri

Parametre Değerleri										
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{23}$	$b_{24}$	$b_{34}$
63,52	8,33	5,39	-3,97	3,37	1,65	-1,06	0,10	-0,32	0,63	0,25

1. mertebe model denemelerine ait değişkenlerin tamamı kullanılarak her iki deney sistemi için bütün parametreleri içine alan, komple model ve yalnızca etkin parametreleri içine alan, etkin model elde edilmiştir.

Klasik sisteme ait komple regresyon modeli ( $Y_{Pb,k,k}$ ) aşağıdaki gibidir.

$$Y_{Pb,k,k} = 56,78 + 7,50X_1 + 4,86X_2 - 3,37X_3 + 3,50X_4 + 1,46X_1X_2 - 0,69X_1X_3 - 0,65X_1X_4 + 0,27X_2X_3 + 0,62X_2X_4 + 0,69X_3X_4 \quad (4.2)$$

Etkin model ise ( $Y_{Pb,k,e}$ );

$$Y_{Pb,k,e} = 56,78 + 7,50X_1 + 4,86X_2 - 3,37X_3 + 3,50X_4 + 1,46X_1X_2 \quad (4.3)$$

yazılabilir.

Mikrodalga sistemine ait komple ( $Y_{Pb,m,k}$ ) ve etkin regresyon ( $Y_{Pb,m,e}$ ) modelleri sırasıyla şöyledir.

$$Y_{Pb,m,k} = 63,52 + 8,33X_1 + 5,39X_2 - 3,97X_3 + 3,37X_4 + 1,65X_1X_2 - 1,06X_1X_3 + 0,10X_1X_4 - 0,32X_2X_3 + 0,63X_2X_4 + 0,25X_3X_4 \quad (4.4)$$

$$Y_{Pb,m,e} = 63,52 + 8,33X_1 + 5,39X_2 - 3,97X_3 + 3,37X_4 + 1,65X_1X_2 - 1,06X_1X_3 \quad (4.5)$$

Yukarıdaki, elde edilen 1. mertebe lineer modellerden görüleceği gibi tüm parametreler etkindir. Komple modelde,  $X_3$  (katı/sıvı oranı) negatif yönde,  $X_1$  (TEA konsantrasyonu),  $X_2$  (reaksiyon sıcaklığı) ve  $X_4$  (reaksiyon süresi) pozitif yönde etkilidir. Yani  $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_4$ 'ün artırılması reaksiyona olumlu yönde etki yaparken,  $X_3$ 'ün artırılması reaksiyona olumsuz yönde negatif etki oluşturacaktır. Ayrıca, denemelerde 1. mertebe modelde klasik sistem için; etkin olan TEA konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı arasında; mikrodalga sistem için ise etkin olan TEA konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı arasında iç etkileşim meydana gelmektedir.

Varyans analizi sonuçlarına göre kuadratik terimlerin etkin olması, bu terimlerin hesaplanması için bazı ek denemler yapılmasını gerektirir. Bu seriye ait tasarım matrisi ve deney sonuçları aşağıda 2. mertebe model kısmında verilmiştir.

#### **4.2. Kurşunun çözündürülmesinde ikinci mertebe model için faktöriyel deney tasarımı**

İkinci mertebe model tasarımı için ek deneyler tanımlanarak, sonuçları elde edilmiştir. Tasarımın ortagonal olması için,  $\alpha$  (yıldız noktalı deneyler) değerlerinin, yapılacak toplam deney sayısına karar verebilmek için  $F$  ve  $N$  terimlerinin hesaplanması gereklidir.  $\alpha$  terimi ek deneylerde uygulanacak parametre seviyelerini belirlememizde önemli bir etkindir. Deney sayısı 16 olan bu seride, yapılacak ek deney sayısı 8 olmalıdır. Bu deney serisinde yıldız noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri aşağıda verilmiştir. Kullanılan cihazların kontrol edilebilme hassasiyetlerine göre, bazı değişken değerleri yuvarlatılmıştır.

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

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

Burada; n, değişken sayısı; F, birinci mertebeli faktöriyel deney sayısı; m<sub>o</sub>, merkez noktalı deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı aşağıdaki formülle hesaplanır.

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

$$F=16 \quad N=27 \quad \alpha=1,546$$

**Çizelge 4.2.1.** Kurşunun ekstraksiyonuna ait 2. mertebeli model için ek denemelerde faktör düzeyleri

DEğİŞKENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X <sub>1</sub> : TEA Konsantrasyonu (M)	2,2	3,8	3
X <sub>2</sub> : Sıcaklık (°C)	27	43	35
X <sub>3</sub> : Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	0,07	0,23	0,15
X <sub>4</sub> : Süre (dk.)	74	166	120

**Çizelge 4.2.2.** Kurşunun ekstraksiyonuna ait 2. mertebeli deney tasarımı ve sonuçları

Deney Sırası	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Klasik	Mikrodalga
					Y <sub>Pb,k</sub>	Y <sub>Pb,m</sub>
20	-1,546	0	0	0	51,06	59,77
24	+1,546	0	0	0	70,89	82,24
17	0	-1,546	0	0	50,36	58,59
22	0	+1,546	0	0	73,82	80,53
18	0	0	-1,546	0	63,16	71,45
23	0	0	+1,546	0	49,13	56,25
21	0	0	0	-1,546	56,72	62,91
19	0	0	0	+1,546	65,21	72,10

İkinci mertebeli terimlerin değerlendirilmesi için, ek deneyleri de içine alan genişletilmiş deney matrisi Çizelge 4.2.3'de oluşturulmuştur. Matris içinde yer alan iç etkileşimler ile her bir parametrenin ikinci dereceden faktör seviyeleri hesaplanmıştır. Buna göre matriste yer alan (c) değeri aşağıdaki formül kullanılarak 0,7696 olarak bulunmuştur.

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

Çizelge 4.2.3. Kurşunun ekstraksiyonuna 2. mertebe model için genişletilmiş deney matrisi

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>11</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>33</sub>	X <sub>44</sub>	X <sub>1 X<sub>2</sub></sub>	X <sub>1 X<sub>3</sub></sub>	X <sub>1 X<sub>4</sub></sub>	X <sub>2 X<sub>3</sub></sub>	X <sub>2 X<sub>4</sub></sub>	X <sub>3 X<sub>4</sub></sub>	Klasik Y <sub>Pb,k</sub>	Mikrodalga Y <sub>Pb,m</sub>
1	+	-	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	-	-	+	-	50,13	56,33
1	-	-	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	+	-	+	-	39,12	45,30
1	+	+	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	-	+	-	-	61,93	70,16
1	-	+	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	+	+	-	-	42,85	48,57
1	+	-	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	-	+	+	+	59,66	65,68
1	-	-	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	+	+	+	+	44,41	50,90
1	+	+	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	-	-	-	+	71,16	78,02
1	-	+	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	+	-	-	+	51,30	59,51
1	+	-	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	+	-	-	+	56,52	61,84
1	-	-	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	-	-	-	+	46,65	51,14
1	+	+	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	+	+	+	+	69,46	75,59
1	-	+	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	-	+	+	+	54,93	60,77
1	+	-	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	+	+	-	-	62,69	72,06
1	-	-	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	-	+	-	-	50,46	55,13
1	+	+	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	+	-	+	-	77,02	88,45
1	-	+	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	-	-	+	-	58,78	63,47
1	-1,546	0	0	0	1,6205	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	51,06	59,77
1	+1,546	0	0	0	1,6205	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	70,89	82,24
1	0	-1,546	0	0	-0,7696	1,6205	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	50,36	58,59
1	0	+1,546	0	0	-0,7696	1,6205	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	73,82	80,53

**Çizelge 4.2.3.** Kurşunun ekstraksiyonuna 2. mertebe model için genişletilmiş deney matrisi devamı

1	0	0	-1,546	0	-0,7696	-0,7696	1,6205	-0,7696	0	0	0	0	0	0	63,16	71,45
1	0	0	+1,546	0	-0,7696	-0,7696	1,6205	-0,7696	0	0	0	0	0	0	49,13	56,25
1	0	0	0	-1,546	-0,7696	-0,7696	-0,7696	1,6205	0	0	0	0	0	0	56,72	62,91
1	0	0	0	+1,546	-0,7696	-0,7696	-0,7696	1,6205	0	0	0	0	0	0	65,21	72,10
1	0	0	0	0	-0,7696	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	59,97	68,25
1	0	0	0	0	-0,7696	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	60,46	68,67
1	0	0	0	0	-0,7696	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	61,30	67,07

Çizelge 4.2.3.'de tasarlanan 2. mertebe model sonucunda (diğer parametrelerin orta değerleri alınarak) yalnızca reaksiyon sıcaklığının %54,60 oranında artırılması ile (yıldız noktalı deneyler) çözünme hızının artığı gözlenmiştir. En yavaş çözünme hızı ise klasik ve mikrodalga sistemleri için sırasıyla %49,13 ve %56,25 olarak bulunmuştur.

Faktöriyel tasarımda  $\alpha$  değerlerinin tespit edilmesi, diğer bilim dallarında olduğu gibi kimya mühendisliğinde de oldukça önem arz etmektedir. %99 güven düzeyinde analizler yapıldığı zaman, bu düzeyde çok sık eleme yapıldığı için parametrelerin deney üzerindeki etkinlik değerleri son derece azalacaktır. Araştırmalarda çok sık kullanılan aralık %95'tir.

**Çizelge 4.2.4.** Kurşunun klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECE Sİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR ( $\alpha=0,05$ )
X <sub>1</sub>	1093	1	1093	2416,4	Etkili
X <sub>2</sub>	626	1	626	1383,9	Etkili
X <sub>3</sub>	275	1	275	607,6	Etkili
X <sub>4</sub>	230	1	230	507,5	Etkili
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	11	1	11	25,2	Etkili
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	3	1	3	7,2	Etkisiz
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	104	1	104	230,3	Etkili
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	11	1	11	25,4	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	34	1	34	75,3	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	8	1	8	17	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	7	1	7	14,7	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1	1	1	2,5	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	6	1	6	13,7	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	8	1	8	17,1	Etkisiz
Model Uyuşmazlığı	64,26	10	6,43	14,21	Etkisiz
SAF HATA	0,91	2	0,45		
TOPLAM	2482,8	26			

**Çizelge 4.2.5.** Kurşunun mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub>	1360	1	1360	1975,6	Etkili
X <sub>2</sub>	690	1	690	1008,4	Etkili
X <sub>3</sub>	360	1	360	529,6	Etkili
X <sub>4</sub>	220	1	220	325,1	Etkili
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2,27	1	2,27	3,3	Etkisiz
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	13	1	13	18,3	Etkisiz
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	140	1	140	196,2	Etkili
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	40	1	40	60,5	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	44	1	44	63,6	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	20	1	20	26,4	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	0,14	1	0,14	0,2	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1,72	1	1,72	2,5	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	10	1	10	14,5	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0,96	1	0,96	1,4	Etkisiz
Model Uyuşmazlığı	92,39	10	9,24	13,43	Etkisiz
SAF HATA	1,38	2	0,69		
TOPLAM	2997,8	26			

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,53$$

$$F_{0,95; 10; 2} = 19,40$$

**Çizelge 4.2.6.** Kurşunun klasik deney sistemine ait 2. mertebe model parametre değerleri

Parametre	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>11</sub>
P. değerleri	57,75	7,25	5,49	-3,63	3,32	-1,00
Parametre	b <sub>22</sub>	b <sub>33</sub>	b <sub>44</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>14</sub>
P. değerleri	-1,53	-3,02	-1,02	1,46	-0,69	-0,65
Parametre	b <sub>23</sub>	b <sub>24</sub>	b <sub>34</sub>			
P. değerleri	-0,27	0,62	0,69			



**Çizelge 4.2.7.** Kurşunun mikrodalga sistemine ait 2. mertebe model parametre değerleri

Parametre	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>11</sub>
P. değerleri	64,84	8,09	5,78	-4,19	3,28	-0,44
Parametre	b <sub>22</sub>	b <sub>33</sub>	b <sub>44</sub>	b <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	b <sub>14</sub>
P. değerleri	-1,05	-3,43	-1,91	1,65	-1,07	0,10
Parametre	b <sub>23</sub>	b <sub>24</sub>	b <sub>34</sub>			
P. değerleri	-0,33	0,63	0,25			

Çizelge 4.2.6. ve 4.2.7.'de verilen Matlab bilgisayar programı kullanılarak hesaplanan (b) değerleri kullanılarak elde edilen her iki deney sistemi için komple 2. mertebe model aşağıda verilmiştir.

Klasik deney sistemi:

$$Y_{pb,k,k} = 57,75 + 7,25 X_1 + 5,49 X_2 - 3,63 X_3 + 3,32 X_4 - 1,00 X_1^2 - 1,53 X_2^2 - 3,02 X_3^2 - 1,02 X_4^2 + 1,46 X_1 X_2 - 0,69 X_1 X_3 - 0,65 X_1 X_4 - 0,27 X_2 X_3 + 0,62 X_2 X_4 + 0,69 X_3 X_4 \quad (4.6)$$

%95 güven düzeyinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan etkin model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{pb,k,e} = 57,75 + 7,25 X_1 + 5,49 X_2 - 3,63 X_3 + 3,32 X_4 - 1,00 X_1^2 - 3,02 X_3^2 - 0,65 X_4^2 + 1,46 X_1 X_2 \quad (4.7)$$

Mikrodalga deney sistemi:

$$Y_{pb,m,k} = 64,84 + 8,09 X_1 + 5,78 X_2 - 4,19 X_3 + 3,28 X_4 - 0,44 X_1^2 - 1,05 X_2^2 - 3,43 X_3^2 - 1,91 X_4^2 + 1,65 X_1 X_2 - 1,07 X_1 X_3 + 0,1 X_1 X_4 - 0,33 X_2 X_3 + 0,63 X_2 X_4 + 0,25 X_3 X_4 \quad (4.8)$$

%95 güven düzeyinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan etkin model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{m,e} = 64,84 + 8,09 X_1 + 5,78 X_2 - 4,19 X_3 + 3,28 X_4 - 3,43 X_3^2 - 1,91 X_4^2 + 1,65 X_1 X_2 - 1,07 X_1 X_3 \quad (4.9)$$

Deney sonucunda bulunan değerler, komple model ile hesaplanan değerlerle karşılaştırılmış, aradaki fark normalize kalıntı değerleri şeklinde izelge 4.2.8. ve 4.2.9.'da verilmiştir.

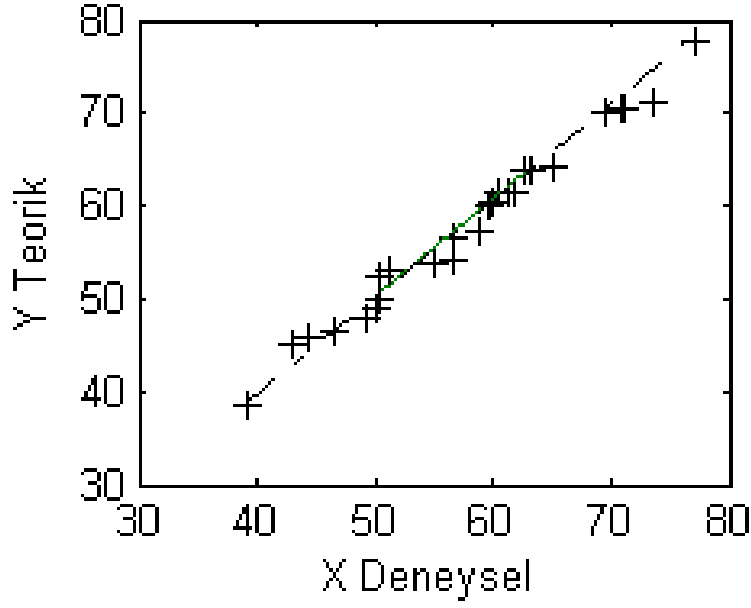
**Çizelge 4.2.8.** Kurşunun klasik deney sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri

Deney Sonuçları	Komple model	Normalize kalıntı
71,16	71,11	0,08
61,93	63,83	-2,83
62,69	63,86	-1,73
56,52	56,58	-0,09
51,30	53,68	-3,54
42,85	46,41	-5,28
50,46	52,27	-2,69
46,65	44,99	2,45
44,41	45,63	-1,51
69,46	70,48	-1,01
54,93	53,06	2,79
39,12	38,35	1,15
59,66	57,21	3,64
77,02	77,75	-1,09
58,78	60,33	-2,30
50,13	49,94	0,29
51,06	48,00	4,54
70,89	70,44	0,67
50,36	53,12	-4,10
73,82	70,10	5,03
63,16	60,02	4,67
49,13	48,77	0,54
56,72	54,07	3,94
65,21	64,35	1,28
59,97	61,61	-2,44
60,46	61,61	-1,71
61,30	61,61	-0,46

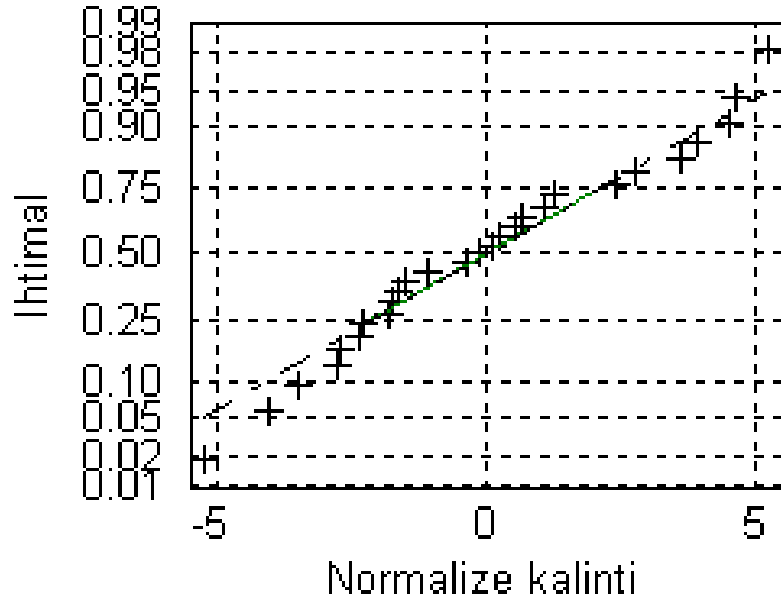
**Çizelge 4.2.9.** Kurşunun mikrodalga sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri

Deney Sonuçları	Komple model	Normalize kalıntı
78,02	81,11	-3,72
70,16	70,60	-0,53
72,06	72,80	-0,90
61,84	62,30	-0,55
59,51	59,49	0,02
48,50	53,25	-5,64
55,13	57,80	-3,22
51,14	51,56	-0,51
50,90	51,24	-0,41
75,59	77,16	-1,89
60,77	59,81	1,16
45,30	45,00	0,36
65,68	66,24	-0,68
88,45	87,67	0,94
63,47	66,05	-3,11
56,33	55,73	0,72
59,77	56,45	4,01
82,24	81,46	0,94
58,59	60,02	-1,72
80,53	77,89	3,18
71,45	67,21	5,11
56,25	54,26	2,40
62,91	59,32	4,33
72,10	69,47	3,17
68,25	68,95	-0,85
68,67	68,95	-0,34
67,07	68,95	-2,27

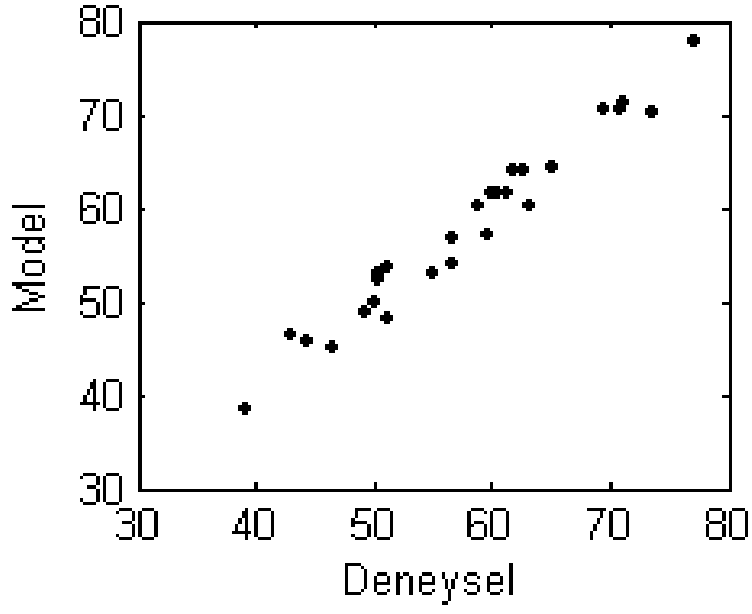
Komple 2. mertebe için model için klasik ve mikrodalga sistemlerine ait, Matlab bilgisayar programı kullanılarak çizilen bazı istatistiksel test grafikleri sırasıyla Şekil 4.2.1(a-d) ve Şekil 4.2.2 (a-d)'de verilmiştir.



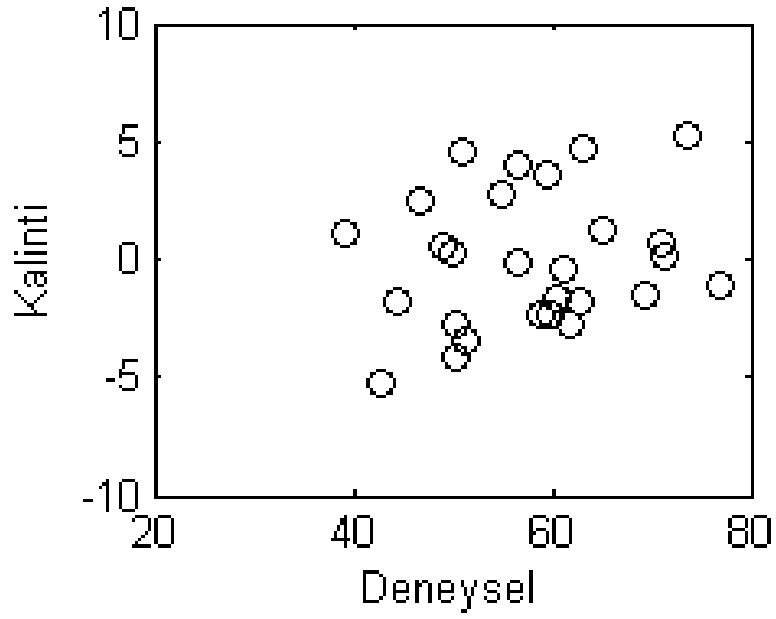
**Şekil 4.2.1.a.** Kurşun için klasik sisteme ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması



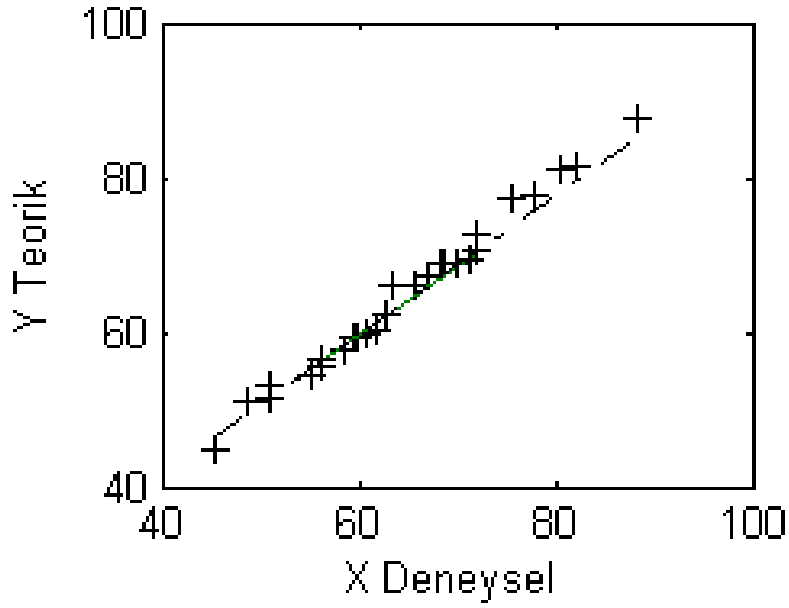
**Şekil 4.2.1.b.** Kurşun için klasik sisteme ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi



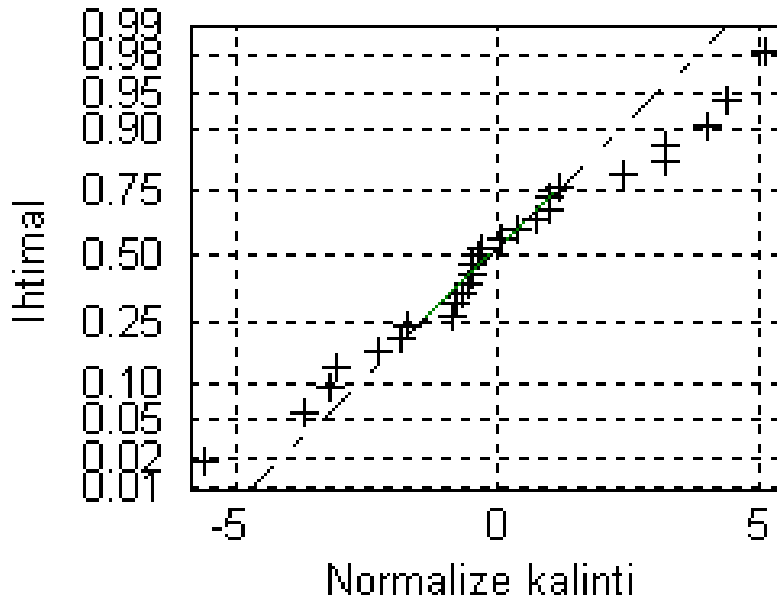
**Şekil 4.2.1.c.** Kurşun için klasik deney sistemine ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi



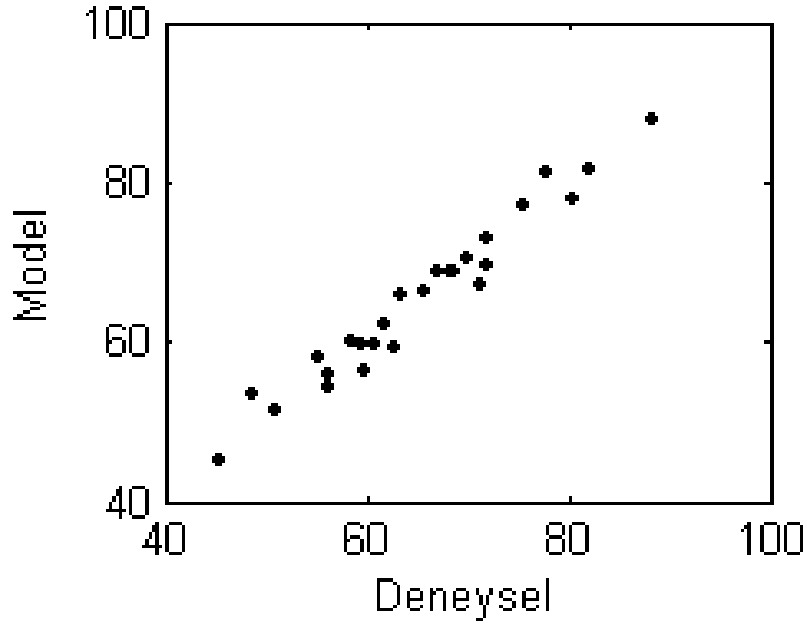
**Şekil 4.2.1.d.** Kurşun için klasik deney sistemine ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım



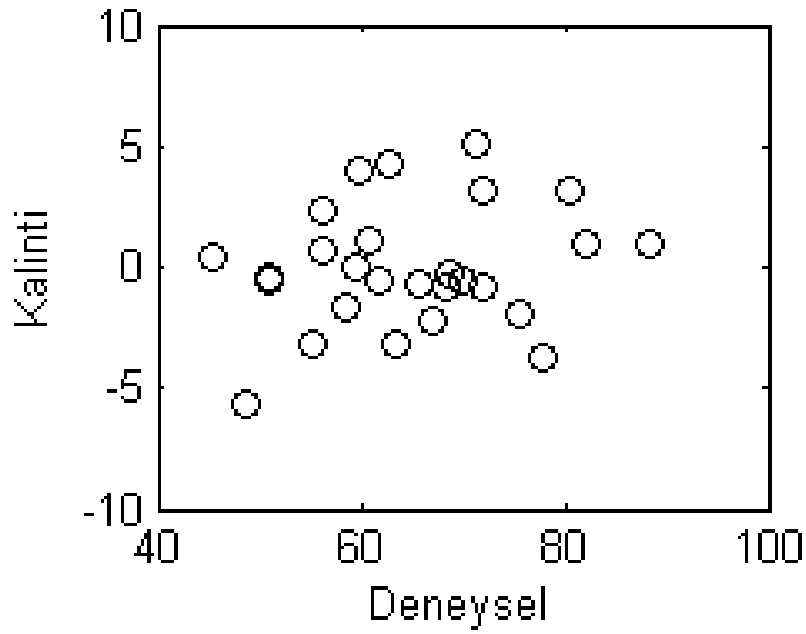
**Şekil 4.2.2.a.** Kurşun için mikrodalga sistemine ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması



**Şekil 4.2.2.b.** Kurşun için mikrodalga sistemine ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi



**Şekil 4.2.2.c.** Kurşun için mikrodalga deney sistemine ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi



**Şekil 4.2.2.d.** Kurşun için mikrodalga deney sistemine ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım

Elde edilen sonuçların belirlenen regresyon modeli ile uyuşup uyuşmadığını test etmek amacıyla bir takım grafikler çizilir. Çizilen grafiklerde sonuçlar diyagonale yakın bulunuyorsa deneysel verilerin model ile uyuştığı söylenebilir. Şayet diyagonal üzerinde büyük sapmalar varsa bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir. Bu amaçla çizilen Şekil 4.2.1.a ve Şekil 4.2.2.a incelendiğinde deneyden elde edilen sonuçların regresyon modeli ile uyum içinde olduğu gözlenir.

Şekil 4.2.1.b ve 4.2.2.b normalize kalıntı değerlerinin, normal dağılımlı deneysel hatalardan kaynaklanıp kaynaklanmadığı test edilmektedir. Bu grafiklerde, deney noktalarının bir doğru üzerine düşmesi beklenir. Böylece; deneysel verilerde sadece raslantısal hataların olabileceği, fakat sistematik hataların ve model uyuşmazlığının olmadığı söylenilebilir.

Geliştirilen modelin; deney sonuçlarını iyi tahmin edip etmediği, çizilen grafiklerde deneysel verilerle model tahminlerinin diyagonal üzerinde sıralanmasıyla belirlenir (Şekil 4.2.1.c ve 4.2.2.c).

Yine aynı şekilde sistemde meydana gelebilecek herhangi bir değişimin veya model uyuşmazlığının olup olmadığına karar verebilmek için kalıntı değerlerinin deney sonuçları ile normalize karşılaştırılması gösteren bir grafik (Şekil 4.2.1.d ve Şekil 4.2.2.d) çizilir. Eğer sistem verimli çalışıyorsa ve hata oranı az ise grafik üzerindeki sınırlar dar olacaktır.

Anod çamurunun içermiş olduğu değerli bir metal olan kurşunun trietanolamin çözeltisiyle, klasik ve mikrodalga deney sistemlerinde çözündürülmesine ait faktöriyel tasarım sonuçlarını gösteren grafikler ve %95 güven düzeyinde hazırlanan Anova tablosundan, uygulanan modelin deneyler ile uyumlu olduğu söylenebilir.



### 4.3. Gümüşün çözündürülmesinde birinci mertebe model tasarımı

Faktöriyel deney tasarım metotları uygulanmadan önce, liçing verimi üzerine etkin olabileceği düşünülen beş parametre çıkarılmıştır.

Liçing işleminde etkili olan 5 parametre seçilmiş olup,  $\frac{1}{2} 2^5$  fraksiyonel faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Ayrıca standart sapmayı tespit etmek için de parametrelerin orta değerlerini kullanarak 3 adet merkez noktası tekrarlı deney yapılmıştır. Parametrelerin alt ve üst sınır değerlerinin belirlenmesinde daha önceden yapılmış ön denemeler ve literatürden faydalanılmıştır (J. Ficeriova *et al.* 2005; Ayata and Yıldırım 2005). Parametrelerin alt ve üst sınır değerleriyle merkez noktası değerleri Çizelge 4.3.1.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.3.1.** Gümüşün ekstraksiyon deneylerine ait değişkenler ve değerleri

DEĞİŞKENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X <sub>1</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Konsantrasyonu(M)	0,2	0,4	0,3
X <sub>2</sub> : Sıcaklık (°C)	30	40	35
X <sub>3</sub> : Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	0,1	0,2	0,15
X <sub>4</sub> : Süre (dk.)	60	90	75
X <sub>5</sub> : Karıştırma Hızı (rpm)	500	700	600

5 adet parametrenin dikkate alındığı denemelerin  $\frac{1}{2} 2^5$  fraksiyonel faktöriyel tasarım matrisi Çizelge 4.3.2.'de gösterilmiştir.

Çalışmalarda optimizasyon kriteri olarak gümüşün çözünme yüzdesi (Y<sub>Ag</sub>) esas alınmıştır.

$$(\%) \text{ Çözünme} = \frac{\text{Çözültideki gümüş miktarı}}{\text{Toplam gümüş miktarı}} \times 100 \quad (4.10)$$

Y<sub>Ag,k</sub>: Klasik deney sistemine ait çözünme yüzdesi

Y<sub>Ag,m</sub>: Mikrodalga deney sistemine ait çözünme yüzdesi

**Çizelge 4.3.2.** Gümüşün ekstraksiyonuna ait  $\frac{1}{2} 2^5$  faktöriyel deney tasarımı ve sonuçlar

Deney Sırası	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Klasik	Mikrodalga
						Y <sub>Ag,k</sub>	Y <sub>Ag,m</sub>
10	+	+	+	+	+	72,40	79,25
5	+	+	-	-	+	75,63	85,59
2	+	+	-	+	-	80,08	91,74
8	+	-	-	+	+	59,86	68,19
4	-	+	-	+	+	63,85	76,37
9	+	+	+	-	-	66,75	74,01
3	+	-	+	+	-	51,64	58,71
13	-	-	+	+	+	41,06	53,15
1	-	+	+	-	+	53,90	60,46
14	-	+	+	+	-	55,21	65,61
12	+	-	+	-	+	50,01	55,92
15	+	-	-	-	-	54,68	64,05
7	-	+	-	-	-	65,44	70,52
6	-	-	-	-	+	42,83	50,15
16	-	-	-	+	-	48,87	54,07
11	-	-	+	-	-	34,31	41,78
1*	0	0	0	0	0	63,45	71,16
2*	0	0	0	0	0	62,25	73,14
3*	0	0	0	0	0	64,71	72,79

\*Merkez noktalı deneyler

Çizelge 4.3.2' de tasarlanan 1. mertebe model sonucunda,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının üst sınır değerleri ile katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresinin alt sınır değerleri alınmasıyla en yüksek verim elde edilmiştir. En düşük liçing verimi ise hem klasik hemde mikrodalga siteminde sırasıyla %34,31; %41,78 olarak bulunmuştur. Merkez noktalı deneylerde elde edilen sonuçların, en düşük liç verimi ile en yüksek liç verimi arasında yer alması, deneylerde hata oranının az olabileceğine işaret etmektedir.

Yapılan deneylerde parametrelerin etkinliklerine karar verebilmek için, varyans analiz tablosu olan “Anova Tablosu” hazırlanarak Çizelge 4.3.3. ve 4.3.4’de verilmiştir. Parametrelerin etkinlik değerleri %99’luk ve %95’lik güven düzeylerinde incelenmiştir.

**Çizelge 4.3.3.** Gümüşün klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kons.	696,70	1	696,70	460,41	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	1406,25	1	1406,25	929,32	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	271,92	1	271,92	179,69	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	54,10	1	54,10	35,75	Etkisiz	Etkili
X <sub>5</sub> Karıştırma Hızı	0,41	1	0,41	0,27	Etkisiz	Etkisiz
LOF <sub>eğim</sub>	96,72	1	96,72	63,92	Etkisiz	Etkili
Model Uyuşmazlığı	39,27	10	3,92	2,59	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	3,03	2	1,51			
TOPLAM	2568,38	18	142,69			

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,503 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,531 \quad F_{0,99; 10; 2} = 99,399 \quad F_{0,95; 10; 2} = 19,306$$

**Çizelge 4.3.4.** Gümüşün mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait anova tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kons.	693,66	1	693,66	621,21	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	1550,98	1	1550,98	1388,98	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	322,11	1	322,11	288,47	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	124,38	1	124,38	111,39	Etkili	Etkili
X <sub>5</sub> Karıştırma Hızı	4,61	1	4,61	4,13	Etkisiz	Etkisiz
LOF <sub>eğim</sub>	115,63	1	115,63	103,55	Etkili	Etkili
Model Uyuşmazlığı	55,15	10	5,5	4,94	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	2,23	2	1,12			
TOPLAM	2868,75	18	159,38			

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,503 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,531 \quad F_{0,99; 10; 2} = 99,399 \quad F_{0,95; 10; 2} = 19,306$$

Anova tablolarından da göreceği gibi, %95'lik güven düzeyinde konsantrasyon, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresinin etkin olduğu görülmektedir. %95'lik güven düzeyinde kuadratik (2. mertebe) terimlerin etkinliğini ölçen  $LOF_{egim}$  terimi etkili olduğu için oluşturulacak modelin bu terimleri de içermesi gerekmektedir. Bu nedenle etkili olan tüm parametreler arasında iç etkileşimin olabileceği düşünülerek Çizelge 4.3.5.'de genişletilmiş tasarım matrisi oluşturulmuştur. Genişletilmiş tasarım matrisi iç etkileşimlerin etkisini görmek amacıyla yapılan Matlab bilgisayar programı kullanılarak elde edilen varyans analizi sonuçları Çizelge 4.3.6. ve 4.3.7'de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.5.** Gümüşe ait iç etkileşimleri ihtiva eden genişletilmiş tasarım matrisi

D.No	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	Klasik	Mikrodalga
																Y <sub>Ag,k</sub>	Y <sub>Ag,m</sub>
10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	72,40	79,25
5	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	75,63	85,59
2	+	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	80,08	91,74
8	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	59,86	68,19
4	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	63,85	76,37
9	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	66,75	74,01
3	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	51,64	58,71
13	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	41,06	53,15
1	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	53,90	60,46
14	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	55,21	65,61
12	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	50,01	55,92
15	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	54,68	64,05
7	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	65,44	70,52
6	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	42,83	50,15
16	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	48,87	54,07
11	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	34,31	41,78
1*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	63,45	71,16
2*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	62,25	73,14
3*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	64,71	72,79

**Çizelge 4.3.6.** Gümüşün klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kons.	696,70	1	696,70	460,41	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	1406,25	1	1406,25	929,32	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	271,92	1	271,92	179,69	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	54,10	1	54,10	35,75	Etkisiz	Etkili
X <sub>5</sub> Karıştırma Hızı	0,41	1	0,41	0,27	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	3,37	1	3,37	2,23	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	3,12	1	3,12	2,06	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	1,21	1	1,21	0,80	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	3,01	1	3,01	1,99	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	3,53	1	3,53	2,34	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	5,99	1	5,99	3,95	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	2,22	1	2,22	1,47	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0,10	1	0,10	0,07	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	16,73	1	16,73	11,06	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	0,002	1	0,002	0,001	Etkisiz	Etkisiz
LOF <sub>egim</sub>	96,72	1	96,72	63,92	Etkisiz	Etkili
Model Uyuşmazlığı	3,53	1	3,53	2,34	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	3,03	2	1,51			
TOPLAM	2568,38	18				

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

**Çizelge 4.3.7.** Gümüşün mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait iç etkileşimli model için varyans analizi

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,01)	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kons.	693,66	1	693,66	621,21	Etkili	Etkili
X <sub>2</sub> Sıcaklık	1550,98	1	1550,98	1388,98	Etkili	Etkili
X <sub>3</sub> Katı/Sıvı Oranı	322,11	1	322,11	288,48	Etkili	Etkili
X <sub>4</sub> Süre	124,38	1	124,38	111,39	Etkili	Etkili
X <sub>5</sub> Karıştırma Hızı	4,61	1	4,61	4,13	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	6,14	1	6,14	5,50	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	8,37	1	8,37	7,49	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	3,97	1	3,97	3,56	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	3,72	1	3,72	3,33	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	20,23	1	20,23	18,12	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	0,02	1	0,02	0,01	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	5,07	1	5,07	4,55	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	1,26	1	1,26	1,13	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	4,79	1	4,79	4,29	Etkisiz	Etkisiz
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	1,61	1	1,61	1,44	Etkisiz	Etkisiz
LOF <sub>eğim</sub>	115,63	1	115,63	103,55	Etkili	Etkili
Model Uyuşmazlığı	20,23	1	20,23	18,11	Etkisiz	Etkisiz
SAF HATA	2,23	2	1,12			
TOPLAM	2868,75	18				

$$F_{0,99; 1; 2} = 98,50 \quad F_{0,95; 1; 2} = 18,531$$

Yukarıdaki çizelgelerden faydalanılarak (b) değerleri,  $b = (X^T X)^{-1} X^T y$  formülü kullanılarak, matrisler yardımıyla hesap edilmiştir, Hesaplanan (b) değerleri aşağıdaki Çizelge 4.3.8 ve 4.3.9'da verilmiştir,

**Çizelge 4.3.8.** Gümüşün klasik sistemde ekstraksiyon verimini etkileyen model parametre değerleri

Parametre	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>
P. değerleri	58,26	6,60	9,38	-4,12	1,84	0,16

**Çizelge 4.3.9.** Gümüşün mikrodalga sisteminde ekstraksiyon verimini etkileyen model parametre değerleri

Parametre	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>
P. değerleri	66,67	7,58	9,84	-4,49	2,79	0,54

1. mertebe model denemelerine ait değişkenlerin tamamı kullanılarak her iki 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.

Klasik sisteme ait komple ve etkin regresyon modelleri:

$$Y_{Ag,k,k} = 58,26 + 6,60X_1 + 9,38X_2 - 4,12X_3 + 1,84X_4 + 0,16X_5 + 0,46X_1X_2 + 0,44X_1X_3 + 0,28X_1X_4 + 0,43X_1X_5 - 0,47X_2X_3 - 0,61X_2X_4 - 0,37X_2X_5 + 0,08X_3X_4 + 1,02X_3X_5 + 0,01X_4X_5 \quad (4.11)$$

$$Y_{Ag,k,e} = 58,26 + 6,60X_1 + 9,38X_2 - 4,12X_3 + 1,84X_4 \quad (4.12)$$

Mikrodalga sistemine ait komple ve etkin regresyon modelleri:

$$Y_{Ag,m,k} = 66,67 + 7,58X_1 + 9,84X_2 - 4,49X_3 + 2,79X_4 + 0,54X_5 + 0,62X_1X_2 - 0,72X_1X_3 + 0,50X_1X_4 - 0,48X_1X_5 - 1,13X_2X_3 + 0,01X_2X_4 - 0,56X_2X_5 + 0,28X_3X_4 + 0,55X_3X_5 + 0,32X_4X_5 \quad (4.13)$$

$$Y_{Ag,m,e} = 66,67 + 7,58 X_1 + 9,84X_2 - 4,49X_3 + 2,79X_4 \quad (4.14)$$



Yukarıdaki. % 95 güven sınırında elde edilen 1. mertebe lineer modellerden görüleceği üzere konsantrasyon, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi parametreleri etkindir. Komple modelde.  $X_3$  (katı/sıvı oranı) negatif yönde;  $X_1$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  konsantrasyonu),  $X_2$  (reaksiyon sıcaklığı),  $X_4$  (reaksiyon süresi) ve  $X_5$  (karıştırma hızı) pozitif yönde etkilidir. Yani  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_4$  ve  $X_5$ 'in arttırılması reaksiyona olumlu yönde etki yaparken.  $X_3$ 'ün arttırılması reaksiyonun olumsuz yönde negatif etki oluşturacaktır.

Varyans analizi sonuçlarına göre,  $\text{LOF}_{\text{eğim}}$  in etkili olması, kuadratik terimlerinde model üzerinde etkin olabileceği anlamına gelir. Bu nedenle, kuadratik terimlerin hesaplanabilmesi için bazı ek denemlerin yapılması gerekir. Dolayısıyla, 2. mertebe deney tasarımı için ek deneyler yapılmıştır. Bu seriye ait tasarım matrisi ve deney sonuçları 2. mertebe model kısmında verilmiştir.

#### **4.4. Gümüşün çözündürülmesinde ikinci mertebe model için faktöriyel deney tasarımı**

İkinci mertebe model tasarımı için ek deneyler tanımlanarak. sonuçları elde edildi. Tasarımın ortagonal olması için,  $\alpha$  (yıldız noktalı deneyler) değerlerinin yapılacak toplam deney sayısına karar verebilmek için de F ve N terimlerinin hesaplanması gereklidir.  $\alpha$  terimi ek deneylerde uygulanacak parametre seviyelerini belirlememizde önemli bir etkindir. Deney sayısı 16 olan bu seride, yapılacak ek deney sayısı 10 olmalıdır. Bu deney serisinde yıldız noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri aşağıda verilmiştir.

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

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

Burada; n, değişken sayısı; F, birinci mertebeli faktöriyel deney sayısı; m<sub>o</sub>, merkez noktalı deney sayısıdır. Toplam ek deney sayısı aşağıdaki formülle hesaplanır.

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

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

**Çizelge 4.4.1.** Gümüşün ekstraksiyonuna ait 2. mertebeli model için ek deneme seviyeleri

DEğİŞKENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X <sub>1</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Konsantrasyonu (M)	0,13	0,47	0,3
X <sub>2</sub> : Sıcaklık (°C)	23	57	40
X <sub>3</sub> : Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	7/100	23/100	3/20
X <sub>4</sub> : Süre (dk.)	50	100	75
X <sub>5</sub> : Karıştırma Hızı (rpm)	433	767	600

**Çizelge 4.4.2.** Gümüşün ekstraksiyonuna ait 2. mertebeli model için ek deney tasarımı ve sonuçları

Deney No	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Klasik	Mikrodalga
						Y <sub>Ag,k</sub>	Y <sub>Ag,m</sub>
17	-1,6644	0	0	0	0	45,92	57,61
18	+1,6644	0	0	0	0	68,96	78,52
19	0	1,6644	0	0	0	49,20	51,06
20	0	+1,6644	0	0	0	76,06	80,12
21	0	0	-1,6644	0	0	61,24	70,18
22	0	0	+1,6644	0	0	55,44	62,80
23	0	0	0	-1,6644	0	54,08	64,19
24	0	0	0	+1,6644	0	60,53	69,90
25	0	0	0	0	-1,6644	55,79	64,03
26	0	0	0	0	+1,6644	58,92	68,13

İkinci mertebeye terimlerin değerlendirilmesi için, ek deneyleri de içine alan genişletilmiş deney matrisi Çizelge 4.4.3'de oluşturulmuştur. Matris içinde yer alan iç etkileşimler ile her bir parametrenin ikinci dereceden faktör seviyeleri hesaplanmıştır. Buna göre matriste yer alan (c) değerinin hesaplanması için aşağıdaki formülden yararlanılmış ve c değeri 0,7428 olarak bulunmuştur.

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

Çizelge 4.4.3. Gümüşün ekstraksiyonuna ait 2. mertebe model için genişletilmiş deney matrisi

																				Klasik	Mikrodalga	
1	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>11</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>33</sub>	X <sub>44</sub>	X <sub>55</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	Y <sub>Ag,s</sub>	Y <sub>Ag,m</sub>
1	+	+	+	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	72,40	79,25
1	+	+	-	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	75,63	85,59
1	+	+	-	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	80,08	91,74
1	+	-	-	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	59,86	68,19
1	-	+	-	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	63,85	76,37
1	+	+	+	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	66,75	74,01
1	+	-	+	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	51,64	58,71
1	-	-	+	+	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	41,06	53,15
1	-	+	+	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	53,90	60,46
1	-	+	+	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	55,21	65,61
1	+	-	+	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	50,01	55,92
1	+	-	-	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	54,68	64,05
1	-	+	-	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	65,44	70,52
1	-	-	-	-	+	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	42,83	50,15
1	-	-	-	+	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	48,87	54,07
1	-	-	+	-	-	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	0,2572	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	34,31	41,78
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	45,92	57,61
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	68,96	78,52
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	49,20	51,06
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	76,06	80,12
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	61,24	70,18
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	55,44	62,80
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	54,08	64,19
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	60,53	69,90
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	55,79	64,03
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	58,92	68,13
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	63,45	71,16
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	62,25	73,14
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	64,71	72,79

Çizelge 4.4.3.'de tasarlanan 2. mertebe model sonucunda (diğer parametrelerin orta değerleri alınarak) yalnızca reaksiyon sıcaklığının %75 oranında artırılması ile (yıldız noktalı deneyler) çözünme hızının arttığı gözlenmiştir. En yavaş çözünme hızı ise klasik ve mikrodalga sistemleri için sırasıyla %45,92 ve %51,06 olarak bulunmuştur.

Faktöriyel tasarımda  $\alpha$  değerlerinin 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 değerleri son derece azalacaktır. Araştırmalarda çok sık kullanılan aralık %95'tir.

**Çizelge 4.4.4.** Gümüşün klasik deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR (α=0,05)
X <sub>1</sub>	962	1	962	635,5	Etkili
X <sub>2</sub>	1760	1	1760	116	Etkili
X <sub>3</sub>	265	1	265	175,4	Etkili
X <sub>4</sub>	75	1	75	49,5	Etkili
X <sub>5</sub>	3	1	3	19	Etkisiz
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	34	1	34	22,4	Etkili
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2	1	2	1,5	Etkisiz
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	21	1	21	13,88	Etkisiz
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	36	1	36	23,79	Etkili
X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	35	1	35	23,19	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	3	1	3	1,98	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	3	1	3	1,98	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	1	1	1	0,66	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	3	1	3	1,98	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	4	1	4	2,64	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	6	1	6	3,97	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	2	1	2	1,32	Etkisiz
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	17	1	17	0,66	Etkisiz
Model Uyuşmazlığı	44,30	6	7,38	5,13	Etkisiz
SAF HATA	3,03	2	1,52		
TOPLAM	3279,6	28			

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,51 \quad F_{0,95; 6; 2} = 19,33$$

**Çizelge 4.4.5.** Gümüşün mikrodalga deney sisteminde ekstraksiyonuna ait 2.mertebe model için varyans analizi tablosu

DEĞİŞKENLER	KARELER TOPLAMI	SER. DERECESİ	KARELER ORT.	F <sub>0</sub> CEB. HESAPLAMA	KARAR ( $\alpha=0,05$ )
X <sub>1</sub>	910	1	910	816,7	Etkili
X <sub>2</sub>	1970	1	1970	1762,5	Etkili
X <sub>3</sub>	330	1	330	293,9	Etkili
X <sub>4</sub>	140	1	140	121,7	Etkili
X <sub>5</sub>	10	1	10	9,9	Etkisiz
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	10	1	10	5,0	Etkisiz
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	30	1	30	30,8	Etkili
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	20	1	20	17,91	Etkisiz
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	10	1	10	8,96	Etkisiz
X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	30	1	30	26,86	Etkili
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	10	1	10	8,96	Etkisiz
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	10	1	10	8,96	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	20	1	20	17,91	Etkisiz
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	10	1	10	8,96	Etkisiz
Model Uyuşmazlığı	54,16	6	6,01	5,39	Etkisiz
SAF HATA	2,23	2	1,12		
TOPLAM	3568,8	28			

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,51 \quad F_{0,95; 6; 2} = 19,33$$

**Çizelge 4.4.6.** Gümüşün klasik deney sistemine ait 2. mertebe etkin model parametre değerleri

Parametre	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>11</sub>
P. değerleri	58,38	6,68	9,04	-3,51	1,86	1,48
Parametre	b <sub>44</sub>	b <sub>55</sub>				
P. değerleri	1,54	1,52				

**Çizelge 4.4.7.** Gümüşün mikrodalga sistemine ait 2. mertebe etkin model parametre değerleri

Parametre	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_{22}$
P. değerleri	66,66	6,51	9,56	-3,90	2,51	1,49
Parametre	$b_{55}$					
P. değerleri	1,32					

Çizelge 4.4.6. ve 4.4.7.'de verilen (b) değerleri kullanılarak elde edilen her iki deney sistemi için etkin 2. mertebe model aşağıda verilmiştir.

Klasik sistem için:

$$Y_{Ag,k,e} = 58,38 + 6,68X_1 + 9,04X_2 - 3,51X_3 + 1,86X_4 + 1,48X_1^2 + 1,54X_4^2 + 1,52X_5^2 \quad (4.15)$$

Mikrodalga sistemi için:

$$Y_{Ag,m,e} = 66,56 + 6,51X_1 + 9,56X_2 - 3,90X_3 + 2,51X_4 + 1,49X_2^2 + 1,32X_5^2 \quad (4.16)$$

Deney sonucunda bulunan değerler, komple model ile etkin değerden hesaplanan değerler ile karşılaştırılmış, aradaki fark normalize kalıntı değerleri şeklinde Çizelge 4.4.8. ve 4.4.9.'da verilmiştir. Model uygunluğunu ve kabul edilen varsayımların doğruluğunu test etmek amacıyla kalıntı analizi yapılır. Bu değerler kullanılarak deney sonuçları ile model arasındaki farkları değerlendirilmek için, Matlab bilgisayar programı kullanılarak bazı grafikler çizilmiştir. Bu grafikler; klasik sistem için Şekil 4.4.1.a. 4.4.1.b. 4.4.1.c. 4.4.1.d; mikrodalga sistemi için Şekil 4.4.2.a. 4.4.2.b. 4.4.2.c. 4.4.2.d'de gösterilmiştir.

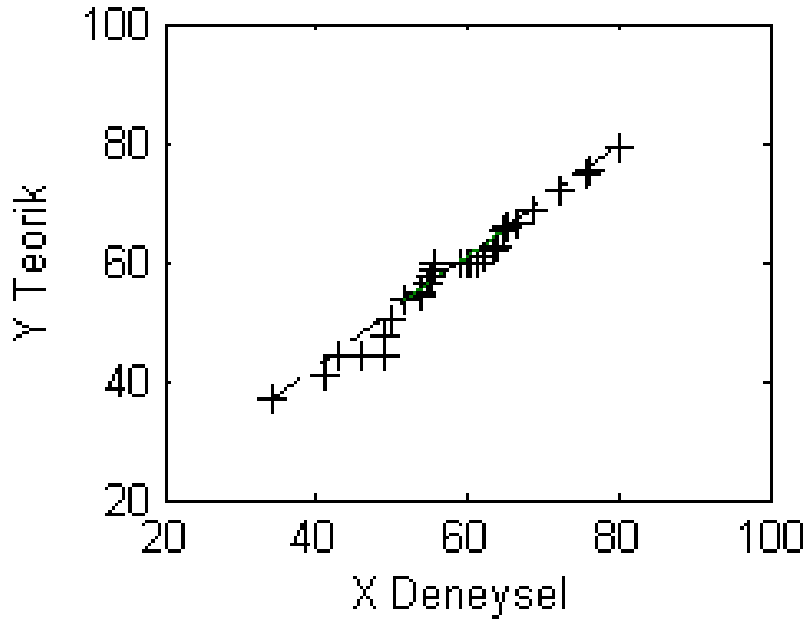


**Çizelge 4.4.8.** Gümüş için klasik deney sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri

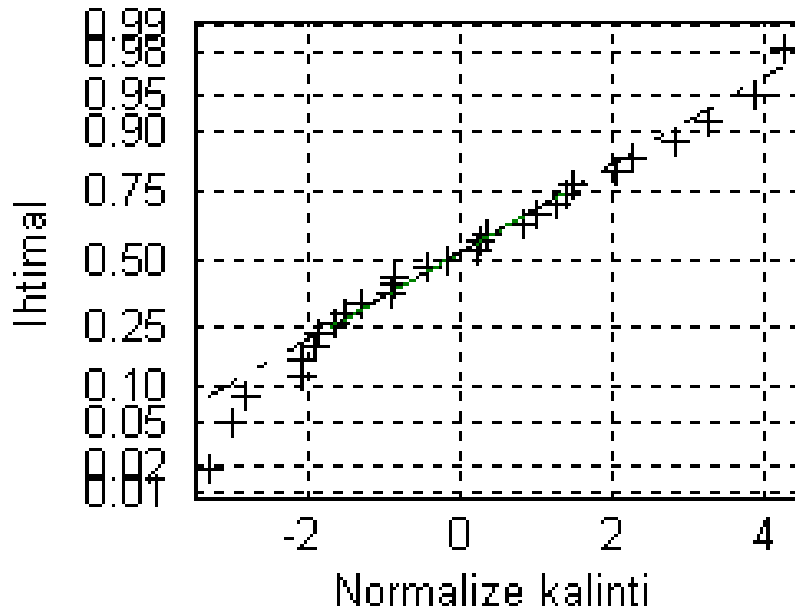
Deney Sonuçları	Komple model	Normalize kalıntı
72,40	72,07	0,27
75,63	75,37	0,21
80,08	79,10	0,80
59,86	61,02	-0,94
63,85	65,73	-1,53
66,75	68,35	-1,30
51,64	54,00	-1,92
41,06	40,63	0,35
53,90	54,98	-0,88
55,21	58,71	-2,85
50,01	50,27	-0,21
54,68	57,29	-2,12
65,44	62,00	2,79
42,83	43,93	-0,89
48,87	47,65	0,99
34,31	36,90	-2,11
45,92	44,28	1,36
68,96	66,49	2,01
49,20	44,44	3,87
76,06	74,53	1,24
61,24	65,33	-3,32
55,44	53,64	1,46
54,08	56,38	-1,87
60,53	62,59	-1,67
55,79	57,95	-1,76
58,92	61,02	-1,71
63,45	59,49	3,22
62,25	59,49	2,25
64,71	59,49	4,25

**Çizelge 4.4.9.** Gümüş için mikrodalga sistemine ait deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri

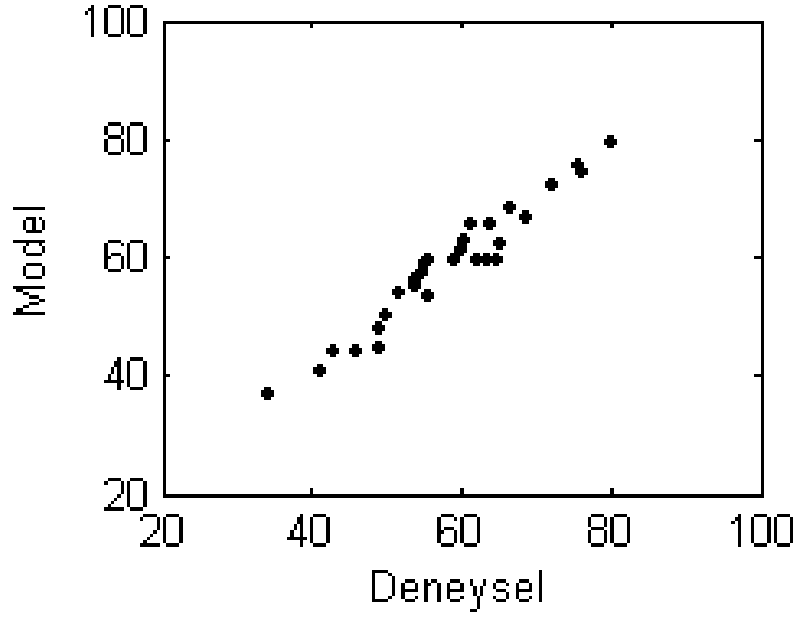
Deney Sonuçları	Komple model	Normalize kalıntı
79,25	80,95	-1,61
85,59	83,73	1,75
91,74	88,76	2,82
68,19	69,64	-1,37
72,37	75,75	0,59
74,88	75,92	-1,81
58,71	61,83	-2,96
53,85	48,82	4,10
60,46	62,91	-2,32
65,61	67,94	-2,20
57,81	56,81	-0,84
64,05	64,61	0,54
68,52	70,72	0,19
51,15	61,60	-1,38
54,07	56,63	-2,42
41,78	43,80	1,90
57,61	56,94	0,63
78,52	78,60	0,08
51,06	47,72	3,16
80,52	79,54	0,55
72,18	74,27	-3,87
59,09	61,28	1,44
63,09	63,59	0,57
70,40	71,96	-1,94
65,33	66,55	-3,54
68,43	68,78	0,34
71,16	67,66	3,20
73,14	67,66	5,08
72,79	67,66	4,75



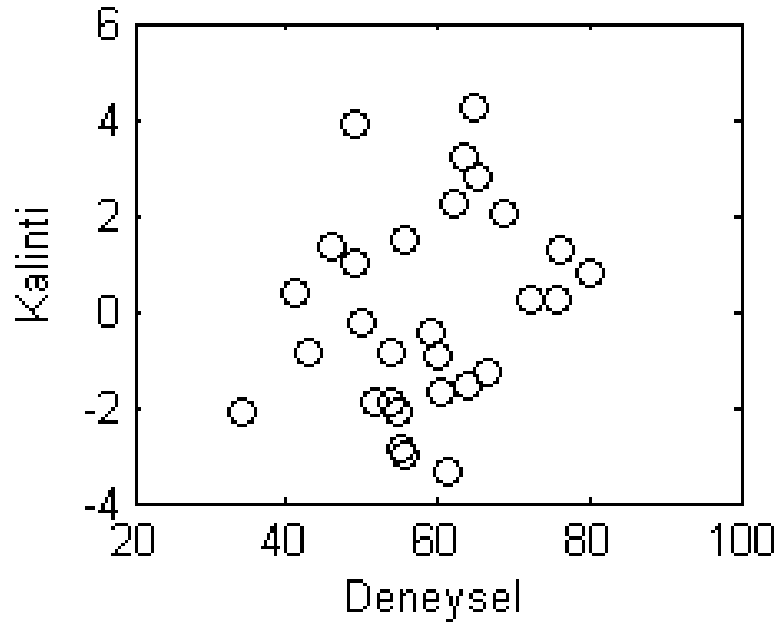
**Şekil 4.4.1.a.** Gümüş için klasik sisteme ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması



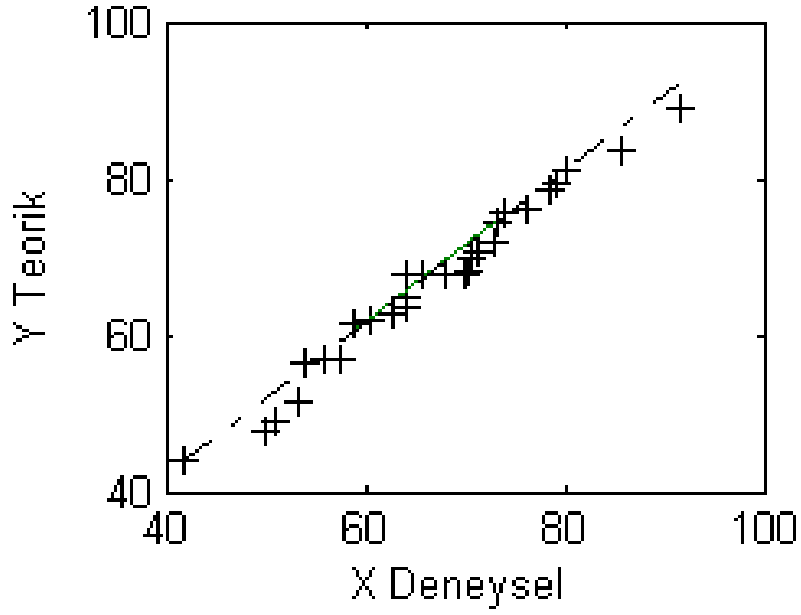
**Şekil 4.4.1.b.** Gümüş için klasik sisteme ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi



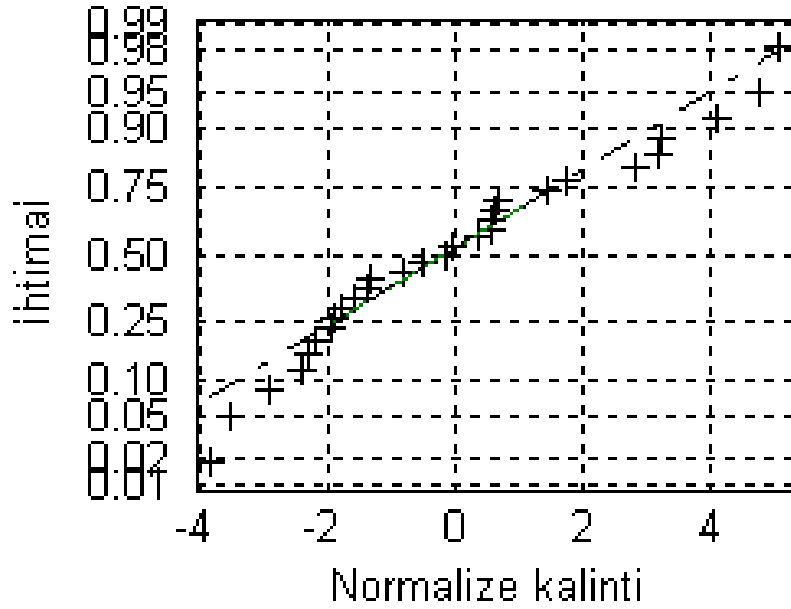
**Şekil 4.4.1.c.** Gümüş için klasik deney sistemine ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi



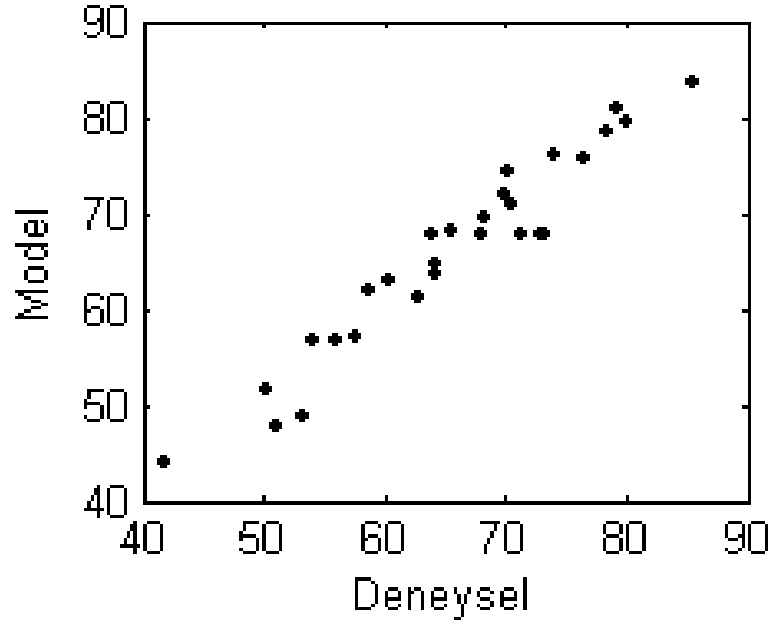
**Şekil 4.4.1.d.** Gümüş için klasik deney sistemine ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım



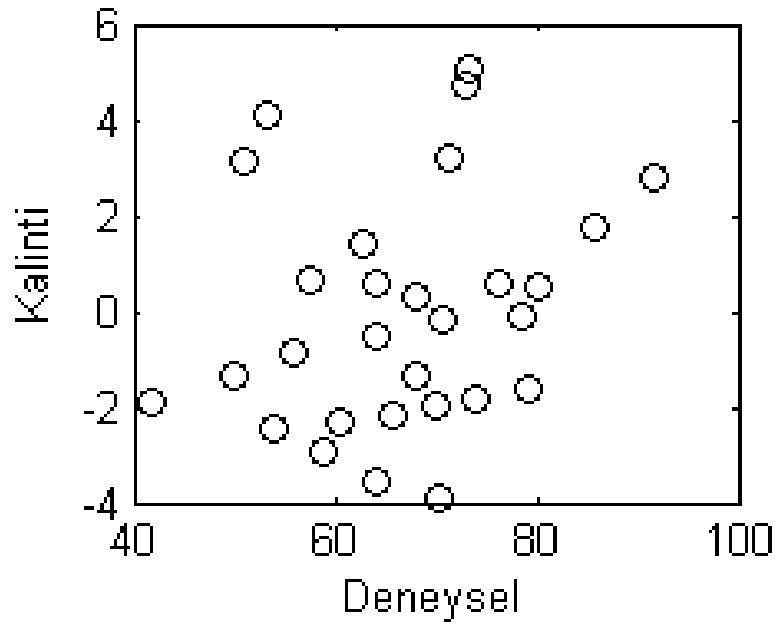
Şekil 4.4.2.a. Gümüş için mikrodalga sistemine ait deney sonuçları ile komple modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması



Şekil 4.4.2.b. Gümüş için mikrodalga sistemine ait deney sonuçları ile normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi



Şekil 4.4.2.c. Gümüş için mikrodalga sistemine ait model ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum eğrisi



Şekil 4.4.2.d. Gümüş için mikrodalga deney sistemine ait kalıntı değerleri ve deneysel değerler arasındaki dağılım

Elde edilen sonuçların belirlenen regresyon modeli ile uyuşup uyuşmadığını test etmek amacıyla bir takım grafikler çizilir. Çizilen grafiklerde sonuçlar diyagonal üzerinde toplanmışsa deneysel verilerin model ile uyuştığı söylenebilir. Şayet diyagonal üzerinde büyük sapmalar varsa bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir. Bu amaçla çizilen Şekil 4.4.1.a. 4.4.1.c ve Şekil 4.4.2.a. 4.4.2.c incelendiğinde deneyden elde edilen sonuçların regresyon modeli ile uyum içinde olduğu gözlenir.

Ayrıca deneyler esnasında yapılabilecek bir takım hataların, sistemden kaynaklanan sistematik hataların veya raslantı sonucu ortaya çıkan hataların olup olmadığını belirlemek için çizdiğimiz Şekil 4.4.1.b. ve 4.4.2.b'ye baktığımızda yapılan hata oranının çok az olduğu söylenebilir. Aynı zamanda varyans analizinde kabul edilen varsayımların doğru olup olmadığını test etmemizi sağlar. Sapmalar normal olarak dağılırsa çizgi düz olmalıdır.

Yine aynı şekilde sistemde meydana gelebilecek herhangi bir değişimin veya model uyuşmazlığının olup olmadığına karar verebilmek için kalıntı değerlerinin deney sonuçları ile normalize karşılaştırılması gösteren bir grafik (Şekil 4.4.1.d ve Şekil 4.4.2.d) çizilir. Bu grafik değişimin her bir grup içinde yaklaşık olarak aynı olduğunu belirtir. Sıfır çizgisine her grup için simetrik bir yaklaşım söz konusudur ve sistem verimli çalışıyorsa yani hata oranı az ise grafik üzerindeki sınırlar dar olacaktır.

Anod çamurunun içermiş olduğu değerli bir metal olan kurşunun trietanolamin çözeltisi ile mikrodalga deney sistemi kullanılarak çözündürülmesine ait faktöriyel tasarım sonuçlarını gösteren grafikler ve % 95 güven düzeyinde hazırlanan Anova tablosundan uygulanan modelin deneyler ile uyumlu olduğu söylenebilir.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

### 5.1. Çözünme Reaksiyonları

Tabii kaynakların sonsuz olmadığı, dikkatlice kullanılmadığı takdirde bir gün bu doğal kaynakların tükeneceği akıldan çıkarılmamalıdır. Bu durumun farkına varan ülke ve üreticiler kaynak israfını önlemek ve ortaya çıkabilecek enerji krizleri ile başedebilmek için atıkların geri kazanılması ve tekrar kullanılması için çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir. Kalkınma çabasında olan ve ekonomik zorluklarla karşı karşıya bulunan gelişmekte olan ülkelerin de tabii kaynaklarından uzun vadede ve maksimum bir şekilde faydalanabilmeleri için atık israfına son vermeleri, çevresel riski en az ve en gelişmiş yöntemlerle ekonomik değeri olan maddeleri geri kazanmaları gerekmektedir. Bu durum; ülkelerin ihtiyaçlarını karşılayabilmek için ithal edilen hurda malzemeye ödenen döviz miktarını da azaltacak, kullanılan enerjiden büyük ölçüde tasarruf sağlayacaktır.

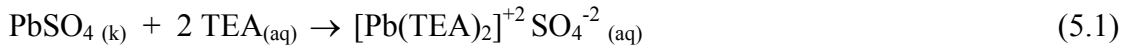
Dolayısıyla teknolojinin ilerlemesiyle birlikte primer kaynakların hem miktar hem de bileşim yönünden giderek azalması, ikincil kaynakları oldukça önemli bir hale getirmektedir. Bakır anod çamurları; gümüş, kurşun, selenyum ve tellür gibi metaller için temel ticari kaynaktır. Zira, dünya gümüş üretiminin yaklaşık % 75'inin anod çamurlarından elde edilmesi bunun en belirgin örneğini teşkil etmektedir. Ülkemizde yıllık anod çamuru üretim kapasitesinin yaklaşık 1000 ton civarında olması ve çamuru içerisinde Ag ve Pb'un haricinde Cu, Bi, Sb, Ni, Te, Se, Au ve Pt gibi oldukça önemli elementlerin de bulunması bu konunun önemini bir kez daha ortaya koymaktadır (Yavuz and Ziyadanoğulları 2000; Antipov and Tarasov 2002).

Bu konu üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, rafineriden rafineriye değişen farklı bileşim ve oluşum karakteristiklerinde anod çamurlarının ortaya çıkması nedeniyle bu katının değerlendirilmesinde farklı yöntemlerin uygulandığı görülmüştür (Habashi 1982; Amer 2002). Anod çamurundaki metallerin işlenmesine yönelik bir araştırmanın

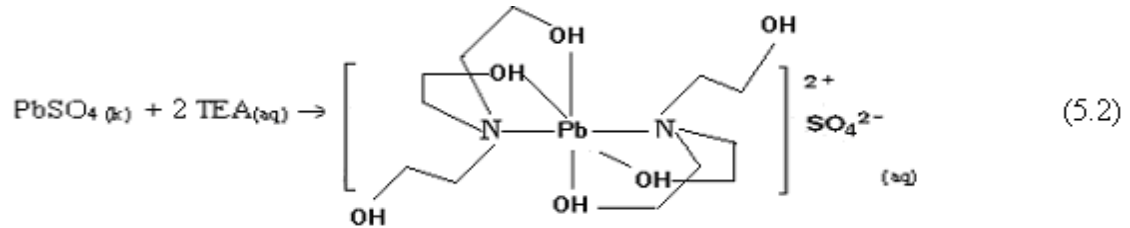


oldukça geniş kapsamlı olması nedeniyle bu çalışmada, oldukça yüksek talep gören Pb ve Ag'ün ekstraksiyonu hedeflenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, trietanolamin reaktifi ile anod çamurundaki kurşunun ekstraksiyonuna ait kimyasal reaksiyon ise şu şekilde yazılabilir:



Yukarıdaki reaksiyon daha açık olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.



Liçing işlemi üzerine etkin olabileceği düşünülen; trietanolamin konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve liçing süresi, parametre olarak seçilmiştir (Kokozay and Sienkiewicz 1993; Kanninen *et al.* 1996). Parametrelerin etkinlik değerleri, Matlab bilgisayar programı yardımıyla %95 güven düzeyinde  $2^4$  tam faktöriyel deney tasarımı yöntemi kullanılarak varyans analiziyle tespit edilmiştir. Bu parametre değerlerine göre çözünme üzerinde etki değeri yüksek değişkenler sırasıyla TEA konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığıdır. Katı/sıvı oranı ve reaksiyon süreside çözünme üzerinde değişik oranlarda etkiye sahiptir. Aynı zamanda, TEA konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri arasında iç etkileşim söz konusudur. Mikrodalga deney sistemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada, ekstraksiyon veriminin klasik sisteme nazaran daha yüksek olmasına karşı parametreler arası benzer etkiler görülmüştür. Faktöriyel deney tasarım metodu kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, trietanolamin reaktifi ile anod çamurundaki kurşunun klasik ve mikrodalga sistemlerinde çözündürülmesini temsil eden regresyon denklemleri elde edilmiştir. Bu denklemlerin doğruluğunu tespit etmek amacıyla da test grafikleri çizilmiştir.

Klasik deney sistemi için komple model ve %95 güven düzeyinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan etkin model sırasıyla aşağıda verilmiştir:

$$Y_{Pb,k,k} = 57,75 + 7,25 X_1 + 5,49 X_2 - 3,63 X_3 + 3,32 X_4 - 1,00 X_1^2 - 1,53 X_2^2 - 3,02 X_3^2 - 1,02 X_4^2 + 1,46 X_1 X_2 - 0,69 X_1 X_3 - 0,65 X_1 X_4 - 0,27 X_2 X_3 + 0,62 X_2 X_4 + 0,69 X_3 X_4 \quad (4.6)$$

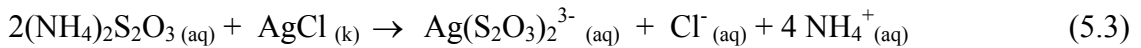
$$Y_{Pb,k,e} = 57,75 + 7,25 X_1 + 5,49 X_2 - 3,63 X_3 + 3,32 X_4 - 1,0 X_1^2 - 3,02 X_3^2 - 0,65 X_4^2 + 1,46 X_1 X_2 \quad (4.7)$$

Mikrodalga deney sistemini temsil eden tüm parametreleri içine alan komple model ve etkin parametreleri içine alan etkin model (%95 güven düzeyinde) ise şu şekildedir:

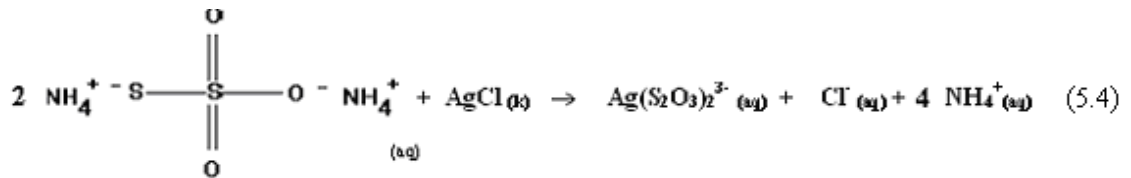
$$Y_{Pb,m,k} = 64,84 + 8,09 X_1 + 5,78 X_2 - 4,19 X_3 + 3,28 X_4 - 0,44 X_1^2 - 1,05 X_2^2 - 3,43 X_3^2 - 1,91 X_4^2 + 1,65 X_1 X_2 - 1,07 X_1 X_3 + 0,1 X_1 X_4 - 0,33 X_2 X_3 + 0,63 X_2 X_4 + 0,25 X_3 X_4 \quad (4.8)$$

$$Y_{Pb,m,e} = 64,84 + 8,09 X_1 + 5,78 X_2 - 4,19 X_3 + 3,28 X_4 - 3,43 X_3^2 - 1,91 X_4^2 + 1,65 X_1 X_2 - 1,07 X_1 X_3 \quad (4.9)$$

Çalışmanın ikinci aşamasında, amonyum tiyosülfat ile anod çamurundaki gümüş (AgCl) arasındaki kimyasal reaksiyon ise şu şekilde yazılabilir:



veya



şeklinde ifade edilebilir.

Gümüşün çözündürülmesi üzerine amonyum tiyosülfat konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin etkileri incelenmiştir (J. Ficeriova *et al.* 2005; Ayata and Yıldırım 2005; Arai *et al.* 1989).  $\frac{1}{2} 2^5$  kesirli faktöriyel deney tasarımı için yapılan varyans analiz tablosundan, %95 güven düzeyinde ikinci mertebeye terimleri içine alan  $LOF_{egim}$  terimi etkin olduğu için, bu terimleri de içine alan yeni bir modelin uygulanması uygun görülmüştür. Bu nedenle; 2. mertebeden deney matrisi oluşturulmuş ve parametrelerin seviyeleri yeniden tespit edilerek yıldız noktalı deneyler ilave edilmiştir. Yıldız noktalı deneyler için, parametre seviyeleri yeniden düzenlenmiştir. Ek deneyler sonucunda elde edilen verilerde kullanılarak oluşturulan genişletilmiş tasarım matrislerinin çözümlenmesi sonucu (4.15) ve (4.16) nolu regresyon denklemleri elde edilmiştir.

Klasik sistem için:

$$Y_{Ag,k,e} = 58,38 + 6,68X_1 + 9,04X_2 - 3,51X_3 + 1,86X_4 + 1,48X_1^2 + 1,54X_4^2 + 1,52X_5^2 \quad (4.15)$$

Mikrodalga sistemi için:

$$Y_{Ag,m,e} = 66,56 + 6,51X_1 + 9,56X_2 - 3,90X_3 + 2,51X_4 + 1,49X_2^2 + 1,32X_5^2 \quad (4.16)$$

Bu denklemler yardımıyla gümüşün çözündürülmesinde, parametrelerin etkinlik sırası reaksiyon sıcaklığı, amonyumtiyosülfat konsantrasyonu ve reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Ayrıca çözünme üzerinde, katı-sıvı oranının negatif bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Mikrodalga deney sistemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada, ekstraksiyon veriminin klasik sisteme nazaran daha yüksek olmasına karşı parametreler arası benzer etkiler görülmüştür.

Bu çalışma sonrasında kıymetli metaller yönünden daha da zengin hale gelen katı farklı yöntemlerle işlenebilir. Zira, günümüzde malzemeye birlikte oldukça gelişmekte olan elektronik teknolojisinin en önemli metallere ikisi Se ve Te metallere dir. Üstelik bir

çok hassas enstrümental cihaz ve iletken-yarı iletken malzemelerin yapımında son derece geniş kullanım alanı bulunan bu gibi metallerin kazanılması içinde alternatif çalışmalar yapılabilir. Ayrıca, anod çamuruna geçen Au, Ag, Cu, Pb, Se, Te gibi kıymetli metallerin kazanılması yurt dışı ithalatını azaltacağı gibi, yeni teknolojilerin gelişmesinde de yardımcı olacaktır.

**KAYNAKLAR**

- Acarkan, N., 1984. Bolkardağ Altın-Gümüş-Kurşun-Çinko cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Al-Harashsheh, M., and Kingman, S.W., 2004. Microwave-assisted leaching-a review. *Hydrometallurgy*, 73, 189-203.
- Amer, A. M., 2002. Processing of copper anode-slimes for extraction of metal values. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36,123-134.
- Anonymous, 1979. Kurşun ve kurşun bileşikleri. Kimya Sektör Araştırması, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A. Ş. Yayınları, No: Kimya,18, İstanbul.
- Anonymous, 2006. Milli Eğitim Bakanlığı Kitapları. Mikrodalga, 1. baskı, İstanbul.
- Arai, K., Sanuki, S., Minami, N., Sunada, S., 1989. Silver recovery from the oxidative leaching residue of copper anode slime. *Mat. Trans. JIM*, 30 (3), 165-174.
- Arıcı, H., 1998. İstatistik Yöntemler ve Uygulamalar, Meteaksan A.Ş. Yayınevi, 281, Ankara.
- Atak, S., 1982. Flotasyon ilkeleri ve uygulamaları. İTÜ Madencilik Fakültesi, Gümüşsuyu Matbaası, İstanbul.
- Ayata, S. and Yıldırım, H., 2005. Optimization of extraction of silver from silver sulphide concentrates by thiosulphate leaching. *Minerals Engineering*. 18, 898-900.
- Balcı, M., 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. 1. Baskı, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Buffler, C.R., 1993. *Microwave Cooking And Processing: Engineering Fundamentals For The Food Scientist*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Chen, T. T. and Dutrizac, J. E., 1991. Mineralogical characterization of anode slime: Part 7 copper anodes and anodes slimes from the chuquicamata division of codelco- chile. *Can. Met. Q.*, 30 (2), 95-106.
- Cutmore, N., Evans., T., Crnokrak, D., Middleton, A. and Stoddard, S., 2000. Microwave technique for analysis of minerals sands. *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 7, 729-736.
- Çalban, T., 2002. Oksitli bakır cevherleri kullanılarak elde edilen liç çözeltilerinden bakır tozu üretimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeşilyurt, M., 2006. Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper. *Chemical Engineering and Processing*, 45, 168–174.
- Çalban, T., Çolak, S. and Yeşilyurt, M., 2005. Optimization of leaching of copper from oxidized copper ore in  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  medium. *Chemical Engineering Communications*., Volume 192, pp. 1515-1524 (10).
- Demir, L., 2004. İstatistiksel deney tasarım yöntemi ve bir tekstil işletmesinde uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Dönmez, B., Sevim, F. and Çolak, S., 2001. A study on recovery of gold from decopperized anode slimes. *Chem. Eng. Technol.*, 24, 91-95.

- Dönmez, B., 1996. Anod çamurundaki bakır ile altının çözündürülmesinin optimizasyonu ve altının kazanılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dönmez, B., Çelik, C. and Çolak, S., 2001. Behavior of nickel during dissolution of copper anode slime. *Energy Education Science and Technology*, 8(1): 7-16.
- Draper, N. R. and Harry, S., 1998. Applied regression analysis. A wiley-interscience publication, 706, New York.
- DPT, 1973. VII. BYKP, Değerli metaller çalışma grubu raporu.
- DPT, 2001. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı. Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu. Metal madenler alt komisyonu, Kurşun-Çinko-Kadmiyum çalışma grubu raporu, DPT: 2628; ÖİK: 639, Ankara.
- Erturan, Ş., 1990. Bakırın saflaştırılmasında açığa çıkan anod çamurunun değerlendirilmesi. *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 32, 161-164.
- Fernandez, M. A., Segarra, M. and Espiell, F., 1996. Selective leaching of arsenic and antimon contained in the anode slimes from copper refining. *Hydrometallurgy*, Volume 41, Pages 255-267.
- Ficeriova, J., Balaz, P. and Boldizarova, E., 2005. Combined mechanochemical and thiosulphate leaching of silver from a complex sulphide concentrate. *Int. J. Miner. Process.* 76,260-265.
- Galema, S. A., 1997. Microwave Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 26. 233-238.
- Gong, Y., Dutrizac, J. E. and Chen, T. T., 1992. The Reaction of anglesite (PbSO<sub>4</sub>) crystals with sodium carbonate solutions. *Hydrometallurgy*, Volume 31, Pages 175-199.
- Guervenou, J., Giamarchi, P., Coulouarn, J., Guerda, M., Lez, C. L. and Oboyet, T., 2002. Experimental design methodology and data analysis technique applied to optimise an organic synthesis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 63, Issue 1, Pages 81-89.
- Hoffman, J. E., 1990. Processing slimes: The base case and opportunities for improvement. *J. Min. Met. and Mat. Soc.*, 42 (8), 38-45.  
<http://www.mta.gov.tr/etut/mineraller/.html>  
[http://www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl\\_foy/10EM\\_waves.doc](http://www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl_foy/10EM_waves.doc)
- 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.
- Huang, J.H. and Rowson, N.A., 2002. Hydrometallurgical decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field. *Hydrometallurgy*, 64, 169-179.
- İdemem, M., 1995. Elektromagnetik dalgaların temelleri. Literatür Yayıncılık, Türkçe 145, ISBN: 9757860611,5, İstanbul.
- İpek, H., Ankara, H. and Özdağ, H., 1999. The application of statistical process control. *Min. Eng.*, 12 (7), 827-835.
- Jacob, J., Chia, L.H.L. and Boey, F.C., Rewiev, 1995. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of Materials Science*, 30, 5321-5327.
- Joret, L., Cote, and G., Bouer, D., 1997. Effect of microwaves on the rate of dissolution of metal oxides (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CeO<sub>2</sub>) in nitric acid. *Hydrometallurgy* , 45, 1-12.

- Kanniainen, T., Lindroos, S., Ihanus, J. and Leskelä, M., 1996. Growth of strongly orientated lead sulfide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique. *J. Mater. Chem.*, 6, 161 – 164.
- Kaptan, S., 1995. Bilimsel araştırma ve istatistik teknikleri. 10. bs. Ankara: Rehber Yayınevi.
- Karagöz, A., Çetinkaya, E. ve Alpbaz, M., 1997. Şekerin mikrodalga enerjisi ile kurutulması. Ankara Üniveristesi, Fen Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Kaya, T. ve Akaya, C., 2003. Mikrodalga işleminin biyoteknolojideki uygulamaları. Yıldız Teknik Üniveristesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Kingston, H. and Haswell. J., 1997. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals. sample preparation and applications. American Chemical Society, 774, Washington.
- Kont, R., Güneş, F., Keleş, M. ve Bedir, A., 2000. DPT, Sekizinci beş yıllık kalkınma planı. Demirdışı metaller sanayi, Özel ihtisas komisyonu, DPT:2357-ÖİK:553, Ankara.
- Kokozay, V., Sienkiewicz, A., 1993. Direct synthesis of lead(II) complexes with triethanolamine using lead(II) oxide as starting material. *Journal of Coordination Chemistry*, Volume 30, Issues 3 & 4, Pages 245 - 251.
- Kuester, J. L., 1994. Design operation and analysis of microwave heated chemical reactors. *Res. Chem. Intermed.*, 20, (1), 51-59.
- Kunda, W., 1981. Hydrometallurgical process for recovery of silver from silver bearing materials. *Hydrometallurgy*, Volume 7, Issues 1-2, Pages 77- 97.
- Kuo, C. Y., Wu, C.H. and Lo, S. L., 2005. Removal of copper from industrial sludge by traditional and microwave acid extraction. *Journal of Hazardous Materials B* 120, 249-256.
- Kuşlu, S. ve Bayramoğlu, M., 2002. Mikrodalgalar ile materyaller arasındaki termal olan ve olmayan etkileşimlerin incelenmesi ve mikrodalga kimyası. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(3), 395-405.
- Kuşlu, S., 2001. Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine olan etkilerinin araştırılması: Pirit mineralinin ( $H_2SO_4+Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5.03H_2O$ ) çözültisinde mikrodalga enerjisi ile çözündürülmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kuşlu, S., Çavuş, F. ve Okur, H., 2005. Kolemanitin sitrik asit çözültilerindeki çözünme kinetiğinin klasik ve mikrodalga deney sistemleriyle incelenmesi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul.
- Kuşlu, S. ve Bayramoğlu, M., 2002. Microwave-assisted dissolution of pyrite in acidic ferric sulfate solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (21).
- Kuşlu, S., 2001. A New microwave experimental system for chemical reactions. *Book of Abstracts*, 8 th. International Conference on Microwave and High Frequency Heating, 510, Germany.
- Langa, F., Cruz, P. L., De La Hoz, A., Ortíz, A. D. and Bara, E. D., 1996. Microwave irradiation: More than just a method for accelerating reactions, *Contemporary Organic Synthesis*, 373-386.
- Larhed, M., Moberg, C. and Hollberg, A., 2002. Microwave-accelerated homogeneous catalysis in organic chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35, 717-727.

- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman, J., 2001. Microwave assisted organic synthesis-A Review, *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- M.T.A Yayınları, 1993. Türkiye Kurşun-Çinko Envanteri. No:199, Ankara.
- Massacci, P., Recinella, M. and Piga, L., 1998. Factorial experiments for selective leaching of zinc sulphide in ferric sulphate media. *Min. Proc.*, 53, 213-224.
- Massumi, A., Najafi, N.M. and Barzegari, H., 2002. Speciation of Cr(VI)-Cr(III) in environmental waters by fluorimetric method using central composite full and fractional factorial design. *Microchemical Journal*, 72, 93-10.
- Montgomery, D. C., 1976. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons, 538, USA.
- Mudgett, R.E., 1986. *Electrical Properties of Foods* "in. *Engineering Properties of Foods*. Eds M.A. Rao and S.S.H. Risvi" Marcel Dekker, Inc., New York. Basel, 544 pages.
- Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W. and Gum, A., 2004. Microwave assisted aynthesis: A critical technology overview, *Journal of the Royal Society of Chemistry*, 6, 128-141.
- Oktay, A., 1978. Bazı besin maddelerinin hazırlanmasında elektromagnetik enerjinin kullanılması, *İTÜ Dergisi*, 36 (3) , 1-15.
- Oktay, A., Akın, O, ve Uğuz, A., 1999. Seramiklerin mikrodalga enerjisi ile kurutulması ve sinterlenmesi. *Elektrik Mühendisliği 6. Ulusal Kongre Kitabı*, 672-675, Bursa.
- Orhun, Ö. and Danışlı, M., 1998. *Elektromagnetik dalgalar*. T.C. Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, Ünite 11, sayfa 1-20.
- Özgör, F. N., 1985. İstatistiksel (Faktöriyel) deney tasarımı metodlarının kimyasal araştırmalarda kullanılması ve uygulanması üzerine çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 106,. İstanbul.
- Özkan, G. and Ürkmez, G., 2002. İki seviyeli deneysel tasarım matrisi kullanılarak kaynama-çekme için regresyon eşitliğinin türetlmesi. *J. Fac.Eng. Arch.*, Gazi Üniversitesi, Vol. 17, No:4, 15-22.
- Özpeker, I.,1984. *Maden yatakları*. İTÜ Maden Fak., Ofset Atölyesi, İstanbul.
- Öztürk, G., 1996. Mikrodalga ile numune çözünürleştirme tekniği ve uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Raghavan, R., Mohanan, P. K. and Swarnkar, S. R., 2000. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. *Hydrometallurgy*, 58, 103-116.
- Sanuki, S., Minami, N., Arai, K., İzaki, T. and Majima, H., 1990. Oxidative leaching behavior of copper anode slime in a nitric acid solution containing sodium chloride. *J. Jap. Inst. Met.*, 54 (4), 442-447.
- Sheridan, M. S., Nagaraj, D. R., Fornasiero, D. and Ralston. J., 2002. The use of a factorial experimental design to study collector properties of *N*-allyl-*O*-alkyl thionocarbamate collector in the flotation of a copper ore. *Minerals Engineering*, Volume 15, Issue 5, Pages 333-340.
- Shibata, C., Kashima, T. and Ohuchi, K., 1996. Nonthermal influence of microwave power on chemical reactions. *J. Appl. Phys.*, Vol., 35, 316-319.
- Strauss, C.R. and Trainor, R.W., 1995. Invited review developments in microwave-assisted organic chemistry. *Aust. J. Chem.*, 48, 1665-1692.



- Sutton, W. H., 1989. Microwave processing of ceramic materials. *Ceramic Bulletin*, Vol., 68, No:2.
- Suzuki, T. and Sensui, M., 1991. Application of the microwave acid digestion method to the decomposition of rock samples. *Analytica Chimica Acta*, 245, 43-48.
- Şayan, E. and Bayramoğlu, M., 2004. Statistical modeling and optimization of ultrasound-assisted sulfuric acid leaching of  $TiO_2$  from red mud. *Hydrometallurgy*, 71, 397-401.
- Şayan, E., 1998. Atık kırmızı çamurdan sülfürik asit liçingi ile  $TiO_2$  in geri kazanılmasının istatistiksel deney tasarımı yöntemleri ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tan. K. G. and Bedard. P. L.. 1989. Ammonia leach process for the treatment of copper refinery anode slimes containing high lead and low nichel. *Can. Met. Q.* 28 (39). 189-210.
- Thostenson, E.T, and Chou. T.-W., 1999. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A* 30. 1055-1071.
- Tsukahara, I. and Tanaka, M., 1980. Determination of gold, silver, copper, lead and selenium in anode slime by atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 27, 655-658.
- Tolun, R. ve Atak, S., 1984, Flotasyon ve uygulamaları. *Cevher Hazırlama El Kiatabı*, Yurt Madenliğini Geliştirme Vakfı Yayınları.
- Yıldırım, G., 1986. Selen ve tellür bakımından zengin anod çamurunun konsantre sülfürik asitte çözündürülmesi. 4. Ulusal Metalurji Kongresi Bildirileri Kitabı, 22-25 Ekim, Cilt 2., 328-338, Ankara.
- Yıldız. K. and Alp. A.. 1999. Using of microwave in metallurgical processes. *Metalürji TMMOB.*, Vol 24, No:125, 1300-4824.
- Yüce, A. E.,1998. Türkiye kurşun envanteri. İMİB Yayınları, İstanbul.

## EKLER

### EK 1 - Matrisler ve Matris İşlemleri Hakkında Kısa Bilgi

$i= 1.2.3..... m$ ;  $j= 1.2.3.....n$  olmak üzere  $a_{ij}$  reel sayılarından oluşan  $m \times n$  biçimindeki tablolarıdır. Matris tablolarına örnek  $X$  matris tablosu aşağıda gösterilmiştir.

$$X = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & K & K & K & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & K & K & K & a_{2n} \\ K & K & K & K & K & K & K \\ K & K & K & K & K & K & K \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & K & K & K & a_{mn} \end{bmatrix}_{m \times n} \quad (1)$$

Tablodaki her sayıya matrisin elemanı.  $a_{ij}$  elemanındaki  $i$  sayısına 1.indis.  $j$  sayısına 2. indis denir. Tablo biçimindeki  $X$  matrisi kısaca  $X = [a_{ij}]_{m \times n}$  şeklinde de gösterilebilir.  $a_{i1}$ .  $a_{i2}..... a_{in}$  elemanlarına  $i$ -inci satır elemanları.  $a_{j1}$ .  $a_{j2}..... a_{jm}$  elemanlarına  $j$ -inci satır elemanları denir.

Matrislerin Çarpımı:

$X = [a_{ij}]_{m \times n}$  ve  $Y = [b_{ij}]_{n \times p}$  matrislerinin çarpımı yapılırken  $X$  matrisinin birinci satırındaki sayıları.  $Y$  matrisinin ilk sütunundaki sayılarla teker teker çarpılarak toplanır. Toplam sonuç çarpım matrisinde ilk satıra yazılır. Matris çarpımının tanımlanabilmesi için. 1. çarpanın sütun sayısı. 2. çarpanın satır sayısına eşit olmalıdır. Çarpım matrisinin satır sayısı. 1. çarpanın satır sayısına ve sütun sayısında 2. çarpanın sütun sayısına eşit olur.

$$Z = X.Y = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & K & K & K & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & K & K & K & a_{2n} \\ K & K & K & K & K & K & K \\ K & K & K & K & K & K & K \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & K & K & K & a_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & K & K & K & b_{1p} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & K & K & K & b_{2p} \\ K & K & K & K & K & K & K \\ K & K & K & K & K & K & K \\ b_{n1} & b_{n2} & b_{n3} & K & K & K & b_{np} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$Z = \begin{bmatrix} (a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} + K + a_{1n}b_{n1})K & (a_{11}b_{1p} + a_{12}b_{2p} + K + a_{1n}b_{np}) \\ (a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} + K + a_{2n}b_{n1})K & (a_{21}b_{1p} + a_{22}b_{2p} + K + a_{2n}b_{np}) \\ K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K \\ K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K \\ (a_{m1}b_{11} + a_{m2}b_{21} + K + a_{mn}b_{n1})K & (a_{m1}b_{1p} + a_{m2}b_{2p} + K + a_{mn}b_{np}) \end{bmatrix} \quad (3)$$

Çarpma İşlemine Göre Bir Matrisin Tersi:

X ve Y gibi 2 matrisi ele alalım.  $XY=YX=I_{n \times n}$  ise X'e Y'nin veya Y'ye X'in çarpma işlemine göre tersi denir.  $X^{-1}$ .  $Y^{-1}$  olarak gösterilir.

$$X.X^{-1}=X^{-1}.X=I_{n \times n} \quad (4)$$

$$I_{n \times n} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

şeklindeki matristir.

Bir Matrisin Transpozesi ( $X^T$ ):

Bir  $X = [a_{ij}]_{m \times n}$  matrisinin satırlarını sütun, sütunlarını da satır aldığımızda meydana gelen matrisi X matrisinin transpozesi denir ve  $X^T$  şeklinde gösterilir.

$$X = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} \text{ ise } X^T = [A_1 \ A_2 \ A_3] \quad (6)$$

## EK 2. F-DAĞILIM TABLOLARI

F Tablosu

$\nu_1$	$\nu_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	1	161.45	109.50	215.71	224.38	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	243.91	245.95	248.01	249.05	250.09	251.14	252.20	253.25	254.33
2	1	18.513	19.090	19.164	19.247	19.296	19.330	19.353	19.371	19.385	19.396	19.413	19.429	19.446	19.454	19.462	19.471	19.479	19.487	19.496
3	1	10.178	9.5521	9.2766	9.172	9.0135	8.9106	8.8668	8.8152	8.8123	8.7853	8.7446	8.7029	8.6602	8.6385	8.6166	8.5944	8.5720	8.5494	8.5265
4	1	7.7086	6.9431	6.5914	6.3883	6.2560	6.1631	6.0942	6.0410	5.9988	5.9644	5.9117	5.8578	5.8025	5.7744	5.7459	5.7170	5.6878	5.6581	5.6281
5	1	6.6079	5.7961	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759	4.8183	4.7725	4.7351	4.6777	4.6188	4.5581	4.5272	4.4957	4.4638	4.4314	4.3984	4.3650
6	1	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2066	4.1468	4.0990	4.0600	3.9999	3.9381	3.8742	3.8415	3.8082	3.7743	3.7398	3.7047	3.6688
7	1	5.5714	4.7374	4.3668	4.1430	3.9715	3.8660	3.7870	3.7257	3.6767	3.6365	3.5747	3.5108	3.4445	3.4105	3.3758	3.3404	3.3051	3.2678	3.2298
8	1	5.3177	4.4990	4.0662	3.8378	3.6875	3.5806	3.5095	3.4481	3.3981	3.3572	3.2840	3.2184	3.1503	3.1152	3.0794	3.0428	3.0053	2.9669	2.9276
9	1	5.1174	4.2765	3.8626	3.6331	3.4817	3.3738	3.2927	3.2326	3.1829	3.1417	3.0729	3.0061	2.9365	2.9003	2.8637	2.8259	2.7872	2.7475	2.7067
10	1	4.9646	4.1028	3.7083	3.4780	3.3258	3.2172	3.1355	3.0717	3.0204	2.9782	2.9130	2.8450	2.7740	2.7372	2.6996	2.6609	2.6211	2.5801	2.5379
11	1	4.8143	3.9823	3.5874	3.3567	3.2039	3.0946	3.0123	2.9480	2.8962	2.8536	2.7876	2.7186	2.6464	2.6090	2.5705	2.5309	2.4901	2.4480	2.4045
12	1	4.7472	3.8853	3.4903	3.2592	3.1059	2.9961	2.9134	2.8486	2.7964	2.7534	2.6866	2.6169	2.5436	2.5055	2.4653	2.4259	2.3842	2.3410	2.2962
13	1	4.6672	3.8056	3.4103	3.1788	3.0254	2.9153	2.8321	2.7669	2.7144	2.6710	2.6037	2.5331	2.4589	2.4202	2.3803	2.3392	2.2966	2.2524	2.2064
14	1	4.6001	3.7389	3.3439	3.1122	2.9582	2.8477	2.7642	2.6987	2.6458	2.6021	2.5342	2.4630	2.3879	2.3487	2.3082	2.2664	2.2230	2.1778	2.1307
15	1	4.5411	3.6823	3.2874	3.0556	2.9013	2.7905	2.7066	2.6408	2.5876	2.5437	2.4753	2.4035	2.3275	2.2878	2.2468	2.2041	2.1601	2.1141	2.0658
16	1	4.4940	3.6337	3.2389	3.0069	2.8524	2.7413	2.6572	2.5911	2.5377	2.4935	2.4247	2.3522	2.2756	2.2354	2.1938	2.1507	2.1058	2.0589	2.0096
17	1	4.4513	3.5915	3.1968	2.9647	2.8100	2.6987	2.6143	2.5480	2.4943	2.4499	2.3807	2.3077	2.2304	2.1898	2.1477	2.1040	2.0584	2.0107	1.9604
18	1	4.4139	3.5546	3.1599	2.9277	2.7729	2.6613	2.5767	2.5102	2.4563	2.4117	2.3421	2.2686	2.1906	2.1497	2.1071	2.0629	2.0166	1.9681	1.9168
19	1	4.3808	3.5219	3.1274	2.8951	2.7401	2.6281	2.5433	2.4768	2.4227	2.3779	2.3080	2.2341	2.1555	2.1141	2.0712	2.0264	1.9796	1.9302	1.8780
20	1	4.3513	3.4928	3.0984	2.8661	2.7109	2.5990	2.5140	2.4471	2.3928	2.3479	2.2776	2.2031	2.1242	2.0825	2.0391	1.9938	1.9464	1.8961	1.8432
21	1	4.3248	3.4668	3.0725	2.8401	2.6848	2.5727	2.4876	2.4205	2.3661	2.3210	2.2504	2.1757	2.0960	2.0540	2.0102	1.9645	1.9165	1.8657	1.8117
22	1	4.3009	3.4414	3.0471	2.8146	2.6593	2.5471	2.4620	2.3949	2.3405	2.2957	2.2250	2.1502	2.0706	2.0281	1.9842	1.9380	1.8895	1.8381	1.7831
23	1	4.2793	3.4221	3.0278	2.7953	2.6400	2.5277	2.4422	2.3748	2.3203	2.2757	2.2050	2.1302	2.0506	2.0076	1.9635	1.9170	1.8685	1.8165	1.7615
24	1	4.2597	3.4028	3.0088	2.7763	2.6209	2.5082	2.4226	2.3551	2.3002	2.2554	2.1844	2.1097	2.0301	1.9864	1.9420	1.8954	1.8469	1.7944	1.7381
25	1	4.2417	3.3852	2.9912	2.7587	2.6030	2.4903	2.4047	2.3371	2.2821	2.2373	2.1664	2.0918	2.0122	1.9683	1.9238	1.8772	1.8279	1.7751	1.7181
26	1	4.2252	3.3690	2.9751	2.7426	2.5868	2.4741	2.3883	2.3205	2.2655	2.2207	2.1497	2.0751	1.9955	1.9515	1.9070	1.8604	1.8112	1.7581	1.7008
27	1	4.2100	3.3541	2.9604	2.7278	2.5719	2.4591	2.3732	2.3053	2.2503	2.2055	2.1345	2.0599	1.9803	1.9363	1.8918	1.8442	1.7951	1.7421	1.6841
28	1	4.1960	3.3404	2.9467	2.7141	2.5581	2.4453	2.3593	2.2913	2.2363	2.1915	2.1205	2.0459	1.9663	1.9223	1.8778	1.8302	1.7811	1.7281	1.6701
29	1	4.1830	3.3277	2.9340	2.7014	2.5454	2.4326	2.3466	2.2782	2.2232	2.1784	2.1074	2.0328	1.9532	1.9092	1.8647	1.8171	1.7680	1.7151	1.6561
30	1	4.1709	3.3156	2.9223	2.6896	2.5346	2.4218	2.3358	2.2672	2.2122	2.1674	2.0964	2.0218	1.9422	1.8982	1.8537	1.8061	1.7570	1.7041	1.6451
40	1	4.0848	3.2317	2.8387	2.6060	2.4495	2.3367	2.2507	2.1821	2.1271	2.0823	2.0113	1.9367	1.8571	1.8131	1.7686	1.7210	1.6719	1.6191	1.5601
60	1	4.0012	3.1504	2.7574	2.5246	2.3681	2.2553	2.1693	2.1007	2.0457	2.0009	1.9299	1.8553	1.7757	1.7317	1.6872	1.6407	1.5916	1.5388	1.4801
120	1	3.9201	3.0718	2.6802	2.4472	2.2907	2.1779	2.0919	2.0233	1.9683	1.9235	1.8525	1.7779	1.6983	1.6543	1.6098	1.5633	1.5142	1.4614	1.4027
$\infty$	1	3.8415	2.9957	2.6052	2.3719	2.2154	2.1026	2.0166	1.9480	1.8930	1.8482	1.7772	1.7026	1.6230	1.5790	1.5345	1.4880	1.4389	1.3861	1.3281

π ... 0.01

$\nu_1$ $\nu_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	1052.2	1022.5	1013.1	5624.6	5761.7	5859.0	5928.3	5981.6	6022.5	6055.8	6106.3	6157.3	6208.7	6234.6	6260.7	6286.8	6313.0	6339.4	6366.0
2	98.503	99.166	99.249	99.249	99.229	99.312	99.356	99.374	99.388	99.399	99.416	99.432	99.449	99.458	99.466	99.474	99.483	99.491	99.501
3	34.116	30.817	27.457	28.710	28.237	27.911	27.672	27.489	27.345	27.229	27.052	26.872	26.690	26.598	26.505	26.411	26.316	26.221	26.125
4	21.198	18.099	16.694	15.977	15.522	15.207	14.976	14.799	14.659	14.546	14.374	14.198	14.020	13.929	13.838	13.745	13.652	13.558	13.463
5	16.258	13.274	12.090	11.392	10.967	10.672	10.456	10.289	10.158	10.051	9.888	9.722	9.5527	9.465	9.3791	9.2912	9.2020	9.1118	9.0204
6	13.246	10.225	9.2795	8.743	8.7459	8.4661	8.2600	8.1016	7.9761	7.8741	7.7181	7.5590	7.3958	7.3127	7.2285	7.1432	7.0568	6.9690	6.8801
7	11.259	8.691	7.910	7.6060	7.466	7.1914	6.9928	6.8401	6.7188	6.6201	6.4691	6.3143	6.1554	6.0743	5.9984	5.9204	5.8416	5.7628	5.6845
8	10.561	8.0215	6.9919	6.4221	6.0569	6.3707	6.1776	6.0289	5.9106	5.8143	5.6668	5.5151	5.3591	5.2791	5.1981	5.1156	5.0316	4.9460	4.8598
9	10.014	7.5594	6.5521	6.4221	6.0569	5.8018	5.6129	5.4671	5.3511	5.2565	5.1114	4.9621	4.8080	4.7290	4.6486	4.5667	4.4831	4.3978	4.3105
10	9.6160	7.2057	6.2167	5.9943	5.6763	5.3858	5.2001	5.0567	4.9424	4.8492	4.7059	4.5582	4.4054	4.3269	4.2469	4.1653	4.0819	3.9965	3.9090
11	9.3102	6.9466	5.9825	5.6683	5.3160	5.0692	4.8861	4.7445	4.6315	4.5391	4.3974	4.2509	4.0990	4.0209	3.9411	3.8596	3.7761	3.6904	3.6028
12	9.1028	6.7810	5.8419	5.4819	5.0643	4.8206	4.6395	4.4994	4.3875	4.2961	4.1553	4.0096	3.8584	3.7805	3.7008	3.6192	3.5355	3.4494	3.3608
13	8.9616	6.6749	5.7619	5.3554	4.8616	4.6204	4.4410	4.3021	4.1911	4.1003	3.9603	3.8154	3.6646	3.5868	3.5070	3.4253	3.3413	3.2548	3.1654
14	8.8811	6.6189	5.7289	5.3591	4.8950	4.6558	4.4779	4.3399	4.2297	4.1394	3.8001	3.6557	3.5052	3.4274	3.3476	3.2656	3.1813	3.0942	3.0040
15	8.8310	6.5889	5.7189	4.8912	4.5556	4.3183	4.1415	4.0045	3.8948	3.8049	3.6667	3.5222	3.3719	3.2940	3.2141	3.1319	3.0471	2.9595	2.8684
16	8.7910	6.5622	5.7022	4.7726	4.4374	4.2016	4.0259	3.8896	3.7804	3.6909	3.5527	3.4089	3.2588	3.1808	3.1007	3.0182	2.9310	2.8417	2.7498
17	8.7510	6.5355	5.6855	4.6950	4.3604	4.1258	3.9501	3.8138	3.7048	3.6153	3.4771	3.3333	3.1832	3.1028	3.0217	2.9381	2.8498	2.7599	2.6681
18	8.7110	6.5088	5.6588	4.6083	4.2743	4.0408	3.8651	3.7288	3.6200	3.5305	3.3923	3.2485	3.0984	3.0170	2.9359	2.8513	2.7590	2.6693	2.5781
19	8.6710	6.4821	5.6321	4.5816	4.2482	4.0148	3.8391	3.7028	3.5942	3.5047	3.3665	3.2227	3.0726	2.9912	2.9101	2.8255	2.7313	2.6439	2.5541
20	8.6310	6.4554	5.6054	4.5549	4.2221	3.9887	3.8130	3.6767	3.5683	3.4788	3.3406	3.1969	3.0468	2.9654	2.8842	2.7996	2.7044	2.6190	2.5301
21	8.5910	6.4287	5.5787	4.5282	4.1959	3.9625	3.7868	3.6505	3.5421	3.4526	3.3144	3.1707	3.0206	2.9392	2.8580	2.7724	2.6762	2.5910	2.5031
22	8.5510	6.4020	5.5520	4.5015	4.1692	3.9358	3.7601	3.6238	3.5154	3.4259	3.2877	3.1440	2.9939	2.9125	2.8313	2.7457	2.6495	2.5644	2.4775
23	8.5110	6.3753	5.5253	4.4748	4.1425	3.9091	3.7334	3.5971	3.4887	3.3992	3.2610	3.1173	2.9672	2.8858	2.8046	2.7190	2.6228	2.5378	2.4519
24	8.4710	6.3486	5.4986	4.4481	4.1158	3.8824	3.7067	3.5704	3.4620	3.3725	3.2343	3.0906	2.9405	2.8591	2.7779	2.6923	2.5961	2.5112	2.4253
25	8.4310	6.3219	5.4719	4.4214	4.0891	3.8557	3.6800	3.5437	3.4353	3.3458	3.2076	3.0639	2.9138	2.8324	2.7512	2.6656	2.5694	2.4845	2.4000
26	8.3910	6.2952	5.4452	4.3947	4.0624	3.8290	3.6533	3.5170	3.4086	3.3191	3.1809	3.0372	2.8871	2.8057	2.7245	2.6389	2.5427	2.4578	2.3733
27	8.3510	6.2685	5.4185	4.3680	4.0357	3.8023	3.6266	3.4903	3.3819	3.2924	3.1542	3.0105	2.8604	2.7790	2.6978	2.6122	2.5160	2.4311	2.3470
28	8.3110	6.2418	5.3918	4.3413	4.0090	3.7756	3.6000	3.4637	3.3553	3.2658	3.1276	2.9839	2.8338	2.7524	2.6712	2.5856	2.4894	2.4045	2.3200
29	8.2710	6.2151	5.3651	4.3146	3.9823	3.7489	3.5733	3.4370	3.3286	3.2391	3.1009	2.9572	2.8071	2.7257	2.6445	2.5589	2.4627	2.3778	2.2933
30	8.2310	6.1884	5.3384	4.2879	3.9556	3.7222	3.5466	3.4103	3.3019	3.2124	3.0742	2.9305	2.7804	2.6990	2.6178	2.5322	2.4360	2.3511	2.2666
40	7.9625	6.1243	5.3013	4.2238	3.8915	3.6658	3.4902	3.3539	3.2455	3.1560	3.0178	2.8741	2.7240	2.6426	2.5614	2.4758	2.3796	2.2947	2.2100
60	7.0771	4.9774	4.1219	3.6491	3.3389	3.1187	2.9510	2.8030	2.6846	2.5951	2.4569	2.3132	2.1641	2.0827	2.0015	1.9203	1.8391	1.7579	1.6766
120	6.8510	4.7865	3.9193	3.4796	3.1735	2.9533	2.7918	2.6439	2.5255	2.4360	2.3000	2.1563	2.0072	1.9258	1.8446	1.7634	1.6822	1.6010	1.5200
∞	6.6349	4.6052	3.7816	3.3192	3.0173	2.8020	2.6393	2.5113	2.4023	2.3128	2.1768	2.0331	1.8840	1.7990	1.7186	1.6382	1.5570	1.4758	1.3950

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1994 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1998 yılında mezun oldu. 1998-2001 yılları arasında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl içinde Doktora öğrenimine başladı. 2001-2007 yılları arasında, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta iken, Haziran 2007 yılında DSİ VIII. Bölge Kalite Kontrol ve Laboratuvar Şube Müdürlüğü'ne naklen tayin oldu. Halen Kalite Kontrol ve Laboratuvar Şube Müdürlüğü'nde Kimya Yüksek Mühendisi olarak çalışmaktadır.